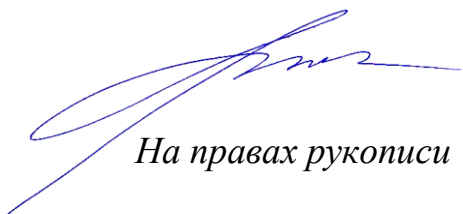


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С. КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



*На правах рукописи*

**Ананьев Иван Вячеславович**

**Устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и  
кристаллов и прочность межатомных взаимодействий в теории  
«Атомы в Молекулах»**

1.4.4 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2024

## *Посвящается Николаю Ивановичу Спасову*

*«В сущности наше учение есть отрицание чести, и что откровенным правом на бесчестье всего легче русского человека за собой увлечь можно»*

Ф.М. Достоевский

*«Although there may be some parts of science fortunate enough to be exhaustively explained by a single, comprehensive theory, this isn't likely to be a general attribute. We are typically faced with several theories, some overlapping, some conflicting, some just different expressions of the same thing. Our choice of theoretical framework might be determined less by the traditional criterion of consistency with experiment than by subjective reasons»*

Philip Ball

*«A chemical bond has an energetic strength (its bond energy) that is somehow connected to a particular electron count (its bond order). Interestingly, neither bond energies nor bond orders are (Dirac) observables. The former vanish into thin air once we pass from diatomics to polyatomics, whereas the latter too often rely on the orbital approximation. Notwithstanding, chemists feel comfortable with such an edifice otherwise built on shifting sands»*

Angel M. Pendás

*«Most scientists possess an idealism and thus the drive toward utility and simplicity is strong. I think many of us seek decompositions/partitionings that “can fit on a T-shirt” (Occam's razor). And all of us seek definitions that are helpful to experimentalists. That is, while I often call my work on concepts “chemical philosophy,” just like traditional epistemology, the goal is to find precepts/concepts that have broad and practical utility for everyone»*

Paul W. Ayers

## Оглавление

<b>Оглавление .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение и общая характеристика работы.....</b>	<b>7</b>
<b>Основное содержание работы.....</b>	<b>23</b>
<b>1. ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АТОМ, ЕГО СВОЙСТВА И СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ .....</b>	<b>23</b>
1.1. Взаимосвязь топологического связывания и внутренней структуры атома.....	25
1.2. Функция плотности делокализации и ее свойства .....	28
1.2.1. <i>Плотность делокализации в изолированных атомах .....</i>	<i>29</i>
1.2.2. <i>Плотность делокализации в связанных атомах .....</i>	<i>34</i>
<b>2. ПРОЧНОСТЬ СВЯЗЫВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ АТОМОВ И ЭНЕРГИЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ .....</b>	<b>42</b>
2.1. Двухатомные системы.....	45
2.1.1. <i>Делокализационный индекс и прочность топологического связывания .....</i>	<i>45</i>
2.1.2. <i>Обменно-корреляционный вклад в энергию взаимодействия и прочность топологического связывания.....</i>	<i>46</i>
2.1.3. <i>Тренды для точной матрицы плотности второго порядка.....</i>	<i>50</i>
2.2. Многоатомные системы и частный случай невалентных взаимодействий .....	52
2.2.1. <i>Вклады в энергию невалентных взаимодействий в позиционном пространстве .....</i>	<i>54</i>
2.2.2. <i>Энергия взаимодействий с малым кулоновским вкладом из заселенности межатомной поверхности.....</i>	<i>60</i>
2.2.3. <i>Энергия слабых взаимодействий из поверхностного вириала .....</i>	<i>63</i>
2.2.4. <i>Энергия кристаллической решетки и прочность топологического связывания .....</i>	<i>67</i>
<b>3. ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ И КРИВИЗНА ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ .....</b>	<b>72</b>
3.1. Прочность топологического связывания как мера эластической деформации .....	72
3.1.1. <i>Модель упругого электронного стержня.....</i>	<i>73</i>
3.1.2. <i>Эффективные силовые постоянные колебаний топологически связанных атомов ..</i>	<i>75</i>
3.1.3. <i>Взаимосвязь оценок силовых постоянных и оценок энергии невалентных взаимодействий .....</i>	<i>77</i>
3.2. Суммарная жесткость многоатомного фрагмента.....	78

3.2.1.	<i>Трансляционные колебания молекулы как целого</i> .....	78
3.2.2.	<i>Оценки атомных вкладов в энергию нулевых колебаний</i> .....	80
<b>4.</b>	<b>ВАРИАЦИЯ И УСРЕДНЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ АТОМОВ</b> .....	<b>84</b>
4.1.	Оценки поверхностных интегралов из свойств в КТ (3,-1) .....	86
4.1.1.	<i>Оценки из общих соображений</i> .....	86
4.1.2.	<i>Оценки на основе приближения нормально распределенной плотности</i> .....	89
4.2.	Проблемы двухцентрового приближения при описании неустойчивого графа связности .....	94
4.2.1.	<i>Эллиптичность электронной плотности для ковалентных химических связей</i> .....	95
4.2.2.	<i>Поиск атомных поверхностей и графа связности для сильно пологих функций</i> .....	98
4.3.	«Облачный» подход к анализу графа атомной связности .....	101
4.3.1.	<i>Методы конструирования функции электронной плотности</i> .....	103
4.3.2.	<i>Верификация псевдоатомных методов</i> .....	106
<b>5.</b>	<b>НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ И ИХ ВЕРИФИКАЦИЯ</b> <b>111</b>	
5.1.	Взаимосвязь энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий.....	113
5.1.1.	<i>Особенности разложения плотности молекулярного кристалла</i> .....	114
5.1.2.	<i>Изменение объема и энергия деформации</i> .....	116
5.1.3.	<i>Плотность и чувствительность к удару высокоэнергетических соединений</i> .....	119
5.2.	Насыщаемость прочности топологического связывания.....	122
5.2.1.	<i>Конкуренция невалентных взаимодействий друг с другом</i> .....	124
5.2.2.	<i>Конкуренция невалентных взаимодействий с ковалентными связями</i> .....	132
5.2.3.	<i>Насыщаемость взаимодействий электроположительных металлов</i> .....	137
5.3.	Тепловое движение и тепловое расширение кристаллов в терминах топологического связывания.....	149
5.3.1.	<i>Прочные водородные связи и перенос атома водорода</i> .....	153
5.3.2.	<i>Парамагнитные молекулы</i> .....	161
5.3.3.	<i>Температурно-индуцируемое разупорядочение в многокомпонентных кристаллах</i> <i>168</i>	
5.3.4.	<i>Многоцентровые межмолекулярные взаимодействия</i> .....	177
5.4.	Усреднение топологического связывания и эффективное сканирование ППЭ .....	184
5.4.1.	<i>Колебательное размывание межмолекулярных взаимодействий в нитрозильном комплексе железа</i> .....	188

5.4.2. Колебательное размывание взаимодействий металл-π в комплексе хромтрикарбонила с [2,2]парациклофаном .....	195
5.4.3. «Облачный» подход для анализа Кембриджского Банка Структурных Данных .....	202
<b>6. ДРУГИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ И ИХ СВОЙСТВ .....</b>	<b>212</b>
6.1. Невалентные взаимодействия и конформация молекул .....	213
6.1.1. Влияние слабых внутримолекулярных невалентных взаимодействий .....	214
6.1.2. Вынужденное упрочнение внутримолекулярных невалентных взаимодействий под действием супрамолекулярных сил .....	219
6.1.3. Конкуренция внутри- и межмолекулярных взаимодействий .....	226
6.2. Влияние невалентных взаимодействий на стабильность конформации фотоактивных органических соединений .....	233
6.2.1. Влияние конкуренции внутримолекулярных невалентных взаимодействий на фотоизомеризацию арилазофуросанов .....	233
6.2.2. Стабилизация длинной цепи сопряжения в замещенных ксантеновых красителях .....	236
6.3. Изучение структурообразующих взаимодействий .....	239
6.3.1. Слабые координационные связи R-S...M в кристаллах комплексов переходных металлов .....	239
6.3.2. Взаимодействия ХН...НзВз в кристаллах полиэдрических боранов и карборанов. ..	244
6.3.3. Халькогенные связи в полиморфных модификациях Ph <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> и Ph <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> .....	251
<b>7. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ, ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ .....</b>	<b>255</b>
7.1. Детали теоретических расчетов .....	255
7.1.1. Общая методология теоретических расчетов .....	255
7.1.2. Объекты и конкретные особенности расчетов в части разработки методов .....	258
7.1.3. Объекты и конкретные особенности расчетов в части применения методов .....	267
7.2. Экспериментальные данные о структуре кристаллов .....	273
7.2.1. Общая методология рентгенодифракционных экспериментов и особенности обработки экспериментальных данных .....	273
7.2.2. Обработка данных для получения информации об экспериментальной функции электронной плотности .....	275
7.2.3. Объекты исследования пространственной структуры кристаллов .....	276
<b>Заключение .....</b>	<b>283</b>

<b>Выводы.....</b>	<b>288</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>290</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>294</b>

## Введение и общая характеристика работы

Адиабатическая (гипер)поверхность потенциальной энергии (ППЭ) является одним из центральных понятий теоретической химии и определяется при помощи адиабатического приближения как функция электронной энергии заданного электронного состояния от координат атомных ядер. Фактически, ППЭ задает эффективный потенциал, в котором движутся ядра атомов, и в настоящее время мыслится (хотя бы неявно) при описании любой динамики химических соединений, включая химические реакции, структурную нежесткость, фазовые переходы, процессы возбуждения и переноса заряда. Сам термин ППЭ исторически является концепцией классической физики и восходит к работам Марселена, Эйринга и Поляни [1–3]. Впоследствии ему было дано квантово-механическое обоснование в работах Борна, Франка и Кондона [4–6]. Таким образом, ППЭ может быть определена на основании классических механики и электродинамики, являясь, тем не менее, следствием физически обоснованного разделения переменных в электронно-ядерном уравнении Шредингера. Другими словами, использование термина ППЭ переводит описание устойчивости и динамических процессов многоатомных систем на интуитивно понятный язык классической физики при лишь незначительных (в большинстве случаев) потерях в строгости построения и адекватности результатов вычислений. Это выгодно отличает ППЭ от редукционистских химических представлений, обычно используемых для объяснения ее особенностей и, в частности, от другого, не менее значимого термина теоретической химии – химической связи, приложений которого, очевидно, оказывается даже больше, несмотря на отсутствие физической строгости и однозначности определения этого понятия.

Тем не менее, закрепленные в работах Дальтона, Хиггинса, Льюиса, Бутлерова и Полинга представления валентности, валентного штриха, степени окисления, связывающей и неподеленной валентной электронной пары и т.п. оказываются чрезвычайно удобными для объяснения стабильности той или иной атомно-молекулярной структуры, да и вообще сравнения различных точек на ППЭ и характерных для них свойств многоатомных систем. В частности, объяснение глубины и пологости минимумов ППЭ, отвечающих устойчивости того или иного равновесного пространственного расположения атомов принято давать в терминах теории химической связи и соответствующих измеряемых характеристик – энергии и силовых постоянных химических связей. Именно поэтому в теоретико-химической литературе последних десятилетий значительное внимание посвящается т.н. методам локализации [7]. Последние позволяют перевести задачу описания электронной структуры с

ресурсозатратного и малоинтуитивного языка квантовой механики на язык локализованных функций, отвечающих наиболее значимым (наиболее вероятным) паттернам «агрегации» электронов из многоэлектронной волновой функции, канонически построенной на делокализованных орбиталях. Такие локализованные способы описания электронной структуры подразделяются на две большие группы, отличающиеся как техникой вычислений, так и самой сутью рассматриваемых абстракций и являющиеся смысловыми наследницами двух ветвей квантовой химии: теории волновых функций и теории функционала приведенных матриц плотности (МП). Первая группа – методы локализации орбиталей – работает с векторами Гильбертова пространства и переформулирует канонические делокализованные молекулярные орбитали в локализованные (например, натуральные – диагонализующие одноэлектронную приведенную матрицу плотности, 1-МП). В настоящее время МЛЮ находят свое применение как в задачах ускорения вычислений [8], так и при описании атомно-молекулярных систем [9]. Соответствующий орбитальный язык весьма прочно укрепился среди химиков благодаря простоте сравнения с интуитивными моделями химической связи: например, дважды заселенную связывающую натуральную двухцентровую орбиталь фактически можно считать синонимом валентного штриха одинарной кратности. К второй группе относят т.н. методы координатного пространства (МКП), исторически берущие свое начало от теории функционала плотности и позволяющие определить области локализации электронов при помощи различных математических преобразований (чаще интегро-дифференциальных, сохраняющих топологическую структуру конкретного рассматриваемого поля) инвариантов приведенных матриц плотности в координатном Евклидовом пространстве [10].

Несмотря на то, что запрета на совместное использование МКП и МЛЮ для объяснения тех или иных свойств многоатомных систем не существует, выбор между этими двумя группами неочевиден с онтологической точки зрения: для обеих существуют принципиальные проблемы, корень которых кроется в фундаментальных различиях их построения. Так, МЛЮ оказываются только весьма удобным математическим инструментом, позволяющим перевести язык квантовой механики на язык «валентного штриха» но лишенным однозначного физического или статистического смысла. Характеристики локализованных орбиталей, при этом, являются зависящими от выбранного конечного базисного орбитального набора. В то же время, МКП основываются на рассмотрении приведенных матриц плотности, инварианты которых (например, плотности вероятности)



пригодны для статистического анализа и, в некоторых случаях, оказываются измеримы как в смысле постулата квантовой механики о самосопряженном операторе, так и в смысле экспериментальных исследований. Так, подавляющее большинство МКП работает в т.н. одноэлектронном приближении – использует диагональные элементы 1-МП и, в частности, след этой матрицы, известный как функция электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  – вектор координат трехмерного пространства). Однозначность этой метрики вкупе с отсутствием явной базисной зависимости делает ее универсальным инструментом описания электронной структуры, лишенным указанных проблем методов локализованных орбиталей. Более того, одним из пионеров МКП Р. Бейдером при создании его хорошо известной квантово-топологической теории «Атомы в Молекулах» [11] (ТАМ) показано, что присущие функции  $\rho(\mathbf{r})$  топологические свойства являются следствием механики атома в молекуле (точнее, следствием принципа стационарного действия Швингера, записанного для атома как открытой квантовой подсистемы). Несмотря на критику этого положения [12,13], топологический анализ  $\rho(\mathbf{r})$  является уникальным способом определения как атомов в виде изменяемых топологических объектов трехмерного координатного пространства (т.н. топологических атомов), населенных элементарными частицами – электронами, так и наличия связывающих взаимодействий между топологическими атомами через наличие общей для них поверхности нулевого потока  $\rho(\mathbf{r})$ . Такие связывающие взаимодействия удобно соотносить со стандартными моделями химической связи, такими как «валентные штрихи», причем правомочность подобного соотнесения подтверждается как эмпирическим опытом использования ТАМ, так и, что более важно, взаимосвязью топологических связей с т.н. привилегированными каналами обменного взаимодействия между атомами – взаимодействия, являющегося физической основой теоретико-химических представлений о ковалентной связи.

Тем не менее, несмотря на эти и многие другие преимущества МКП, они характеризуются двумя принципиальными проблемами. В первую очередь, речь идет о несоответствии такой локализации (а именно, двухцентровых топологических связей) сложившимся орбитальным представлениям о природе химической связи, наблюдаемом в ряде случаев, – в частности, для невалентных и многоцентровых взаимодействий, стабилизирующих супрамолекулярные ассоциаты и молекулярные кристаллы. [13]. Для многих исследователей эта проблема ставит под сомнение работоспособность МКП, хотя и очевидно, что МЛО не могут считаться объективной реперной точкой. Более критичным

недостатком МКП является отсутствие последовательной и единообразной методологии их приложения для описания химических процессов. По сравнению с МЛЮ, стандартно используемых для качественных и даже полуколичественных оценок устойчивости многоатомных систем и характерных для них динамических процессов, язык координатного пространства в настоящее время не позволяет получать однозначную информацию об особенностях ППЭ без привлечения более сложных и ресурсозатратных методов анализа 2-МП, позволяющих фактически рассчитать электронную энергию без использования приближений. Использование матриц плотности высших порядков для описания ППЭ, однако, во многом аналогично отказу от локализации в орбитальных методах и приводит к потере интуитивности описания. По всей видимости, указанная проблема МКП вызвана не только сложностями восприятия химиками свойств таких объектов как матрицы плотности и недостаточной для физиков строгостью таких объектов как топологические атомы, но и историческими причинами.

Указанные проблемы существенно ограничивают область применения ТАМ как теоретико-химического метода описания электронной структуры и, в частности, затрудняют проведение систематических исследований ППЭ многоатомных систем на языке орбитально-независимых и физически обоснованных величин без привлечения ресурсозатратных расчетов МП высших порядков. Настоящая работа посвящена попытке преодоления этих сложностей путем развития и переосмысления методов координатного пространства, опирающихся на 1-МП, что и определяет ее **научную ценность и актуальность**. Необходимо также отметить, что разработка новых МКП для исследований особенностей ППЭ является **актуальной** не только с точки зрения изучения природы химических связей, но и с точки зрения развития теории функционала плотности – наиболее популярного в настоящее время метода расчета энергии и свойств атомно-молекулярных и кристаллических систем.

**Цель** настоящего **исследования** – *разработка одноэлектронных методов описания электронной структуры химических соединений в координатном пространстве, согласующихся с орбитальной моделью и экспериментальными данными о прочности химической связи, и создание методологии приложения этих методов для исследований стабильности структуры, ее подвижности и ряда свойств молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов.*

С учетом специфики определения связывающего взаимодействия в рамках одночастичных МП, не позволяющего однозначно соотнести его свойства со свойствами отдельной химической связи (в частности, с ее энергией), для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Выработать определение прочности топологической связи (связывающего взаимодействия между топологическими атомами), соответствующее орбитальным представлениям о химической связи как следствии изменения внутренней структуры атомов и эффектов делокализации электронов.
2. Разработать метод оценки энергетических характеристик и жесткости (силовых постоянных) связей в области минимума энергии многоатомных систем на основании квантово-топологической теории «Атомы в Молекулах», работоспособный в широком интервале прочности взаимодействий.
3. Разработать метод обнаружения и изучения многоцентрового межатомного связывания на основании анализа электронной плотности для случаев, когда результаты применения методов описания электронной структуры в координатном пространстве, основанных на одноэлектронной матрице плотности, не согласуются с классическими орбитальными представлениями химии.
4. Применить разработанные методы для решения широкого круга задач физической химии, включающего исследование структуры и свойств кристаллов с ненаправленными и/или многоцентровыми взаимодействиями, описание которых оказывается проблематичным в рамках двухцентрового формализма.

**Степень разработанности темы исследования.** Теоретико-химическая практика применения ТАМ в подавляющем большинстве случаев сводится к а) установлению графа связности атомов на основании анализа траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  и б) описанию связывающих межатомных взаимодействий (их природы и прочности) на основе локальных электронных дескрипторов. Граф связности атомов в ТАМ не является гиперграфом и, таким образом, не может быть использован для описания многоцентровых взаимодействий. Условием наличия ребра (топологической связи) между двумя вершинами графа (ядрами атомов) принято считать наличие т.н. привилегированного канала обменно-корреляционного взаимодействия между атомами. Хотя в литературе присутствуют оценки нижних и верхних границ значения обменно-корреляционных и других вкладов в энергию взаимодействия атомов, необходимых для возникновения топологической связи, строгие условия, позволяющие в общем случае

предсказать ее наличие, на данный момент неизвестны. С точки зрения методологии ТАМ, это делает особенно важным наличие зависимости между характеристиками топологической связи и обменно-корреляционной энергией, обнаруженное в настоящем исследовании.

Известно, что топологическая связь может соединять атомы, взаимодействующие репульсивно за счет электростатического отталкивания, или, напротив, отсутствовать в случае отрицательного значения потенциальной энергии взаимодействия двух атомов [Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 4982; ChemistryOpen. 2019. Vol. 8. P. 497; Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 5401]. Подобное несоответствие принятым представлениям о химической связи встречается либо в случаях малых обменно-корреляционных вкладов, и/или сильно электроотрицательных атомов (например, для невалентных взаимодействий типа H...H, F...F, O...Cl и т.д.), либо для взаимодействий, которые в общепринятой парадигме описываются как многоцентровые (M...л, O...л, л...л и т.д.). В литературе проблема многоцентровых взаимодействий отчасти решается при помощи других МКП, основанных, например, на различных одночастичных потенциалах, функции приведенного градиента плотности, функции источника. Однако топология полей этих величин либо вообще не определяет атомных бассейнов, либо задает граф связности только в двухцентровом приближении. С точки зрения выявления многоцентрового характера взаимодействий это приводит к необходимости комбинирования сразу нескольких методов, сочетающих в себе топологическое разбиение пространства на атомы с поиском доменов электронной структуры (например, отвечающих локализации электронов в координатном пространстве) другими методами. Такие комбинации методов, однако, оказываются менее интуитивными по сравнению с ТАМ, сопоставляющей вершине графа связности позицию атомного ядра. Именно поэтому в настоящей работе проблема выявления и описания многоцентровых взаимодействий решается в рамках парадигмы ТАМ.

Дальнейшее описание связывающих взаимодействий проводится либо, в большинстве случаев, на основе характеристик в критических точках (КТ)  $(3,-1) \rho(\mathbf{r})$ , находящихся на межатомных поверхностях, либо, существенно реже, по данным анализа различных дескрипторов в окрестностях этих точек при использовании упомянутой комбинации МКП. Оба варианта, однако, дают весьма локальную картину, что не позволяет корректно описывать свойства многоцентровых взаимодействий, хотя это, во многом, остается за пределами внимания при решении прикладных задач. Менее локальное и, при этом, остающееся в рамках ТАМ описание топологической связи может быть сделано при помощи

анализа межатомных поверхностей. Впервые такой подход был предложен Р. Бейдером, однако соответствующий теоретический аппарат оставался без развития и систематического применения в контексте исследований химической связи до настоящей работы.

Известен ряд методов, позволяющих описать природу и прочность топологической связи. Наиболее общим является основанный на вычислении 2-МП подход Взаимодействующих Квантовых Атомов, предоставляющий разложение электронной энергии системы на атомные и межатомные вклады с учетом теории сепарабельности МакВини. Фактически этот метод позволяет как вычислить энергию взаимодействия областей координатного пространства, так и разложить ее на электростатический и обменно-корреляционный вклады. Последний, наравне с т.н. делокализационными индексами связей, также опирающимся на двухчастичную плотность, фактически отражает ковалентный вклад во взаимодействие между топологическими атомами. Существуют и одночастичные МКП для описания топологических связей, которые, однако, характеризуются существенно более качественными (или менее точными) метриками. Так, в рамках ТАМ определение типа связывающего взаимодействия по соотношению ионного/ковалентного вкладов обычно проводится качественно, исходя из эмпирических условий на значения локальных дескрипторов в КТ (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$ . Более детальное рассмотрение предоставляют комбинации МКП: например, анализ поведения одночастичных потенциалов в окрестности КТ (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$  позволяет определить роли двух топологических атомов как доноров или акцепторов электронного заряда. Для настоящего исследования важными являются одночастичные МКП, используемые для оценки прочности топологической связи и основанные на анализе ряда дескрипторов ( $\rho(\mathbf{r})$ , плотности кинетической и потенциальной электронной энергии) в КТ (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$  и ее окрестности. Большая часть этих методов основана на полуэмпирических корреляционных зависимостях, разработанных для оценки энергии (или энтальпии) конкретных типов взаимодействий (например, ковалентных связей СС, классических Н-связей, галогенных связей). Несмотря на то, что точность этих методов, в том числе и в смысле оценок внутри тренировочной выборки, неоднократно подвергалась сомнению в литературе, они были бездоказательно перенесены и на другие типы взаимодействий (как невалентных, так и ковалентных), а их широкая распространенность свидетельствует о востребованности одночастичных МКП для сопоставления прочности связывающих взаимодействий и выделения их вкладов в интегральные макроскопические характеристики, например, энтальпию сублимации молекулярных кристаллов. При этом метрики прочности

топологических связей относительно их удлинения/сокращения, позволяющие рассматривать вклады в подвижность атомов, обсуждаются в литературе лишь фрагментарно и, опять же, в контексте исследований взаимодействий определенного типа. В настоящей работе предложены методы оценки прочности топологических связей, которые являются работоспособными и достаточно точными для широкого круга взаимодействий и позволяют получить информацию о вкладах связывающих взаимодействий в глубину минимума ППЭ и в его кривизну, определяющую подвижность атомных ядер.

Таким образом, главной идеей работы, определяющей ее **научную новизну и теоретическую значимость**, является отказ как от орбитальной парадигмы, так и от методов 2-МП при оценке связывающих вкладов в энергию и подвижность многоатомных систем в пользу орбитально-независимых дескрипторов, опирающихся на экспериментально достижимую функцию электронной плотности. Также, имеет смысл выделить следующие, основные элементы **научной новизны** представляемого исследования в области изучения природы химической связи:

1. Впервые систематически показано, что свойства поверхности топологического атома, определяемого в рамках теории «Атомы в Молекулах», могут рассматриваться как характеристика прочности химической связи между двумя атомными фрагментами, причем распределение электронной плотности по этой поверхности оказывается связано с обменно-корреляционным вкладом в энергию, а распределение плотности потенциальной энергии электронов – с силовой постоянной связи в гармоническом приближении.
2. Обнаружена согласованность геометрического и энергетического, основанного на выделении вкладов связывающих в топологическом смысле взаимодействий, подходов к описанию химической связи в смысле ее насыщаемости как способности атомов/функциональных групп/молекул образовывать ограниченное число связей при сохранении их суммарной прочности. В частности, на примере молекулярных кристаллов и комплексов переходных металлов и лантанидов впервые продемонстрирована насыщаемость прочности топологического связывания, что может быть использовано для прогноза энергии кристаллической решетки или энергии стабилизации полиэдра металла.
3. Обнаружено, что указанная насыщаемость проявляется и для метрик прочности взаимодействий относительно колебательных изменений, анализ которых позволяет

объяснять температурно-индуцируемые изменения взаимодействий и их анизотропию. Показано, что микро- и макроскопическое разупорядочение, в том числе и фазовые переходы в молекулярных кристаллах, являются следствием указанной анизотропии. В частности, обнаружено, что специфика потенциала прочной водородной связи и вероятность процесса переноса протона определяется асимметрией распределения эффективных силовых постоянных топологических связей, образованных с донором и акцептором протона.

4. Впервые показано, что анализ геометрических данных, получаемых из многотемпературных рентгенодифракционных экспериментов, в сочетании с квантово-химическими расчетами одночастичных полей, предоставляет уникальный способ исследования межмолекулярных взаимодействий и позволяет выделить как структурообразующие, так и «вынужденные» взаимодействия, геометрия которых обусловлена наличием прочных связывающих взаимодействий. Продемонстрировано, что анализ температурно-индуцируемых изменений геометрии взаимодействий дополняет результаты топологического анализа электронной плотности, позволяя определять многоцентровый характер связывающих межатомных взаимодействий в случаях, когда одночастичного графа связности недостаточно.
5. Показано, что даже слабые невалентные взаимодействия, такие как H...H, F...N и R-S...M (M – атом переходного металла) с энергией до 4 ккал·моль<sup>-1</sup>, могут играть решающую роль в стабилизации конформации молекулы и супрамолекулярного ассоциата и, тем самым, определять поведение химического соединения в ходе химических реакций и при фотовозбуждении. Показана роль многоцентровых направленных взаимодействий ХН...НзВз (Х – электроотрицательный атом) в стабилизации определенных типов кристаллической упаковки полиэдрических соединений бора.
6. Впервые показано, что геометрия невалентных взаимодействий молекулы/функциональной группы в кристалле, задающие наиболее вероятную форму ее супрамолекулярной поверхности, определяются устойчивостью графа связности – кривизной функции электронной плотности в ее критических точках. Также продемонстрирована взаимосвязь устойчивости графа связности и динамики атомов (параметров атомных смещений) в кристаллах.

Среди **практически значимых** результатов необходимо отметить создание следующих новых МКП, основанных на анализе 1-МП и имплементированных в виде модулей собственного программного обеспечения, разработанного в ходе исследования:

1. Орбитально-инвариантный метод изучения эффектов (де)локализации в координатном пространстве и их влияния на прочность связывающих взаимодействий.
2. Метод оценки обменно-корреляционного вклада в энергию любых связывающих взаимодействий между двумя фрагментами.
3. Унифицированный метод оценки энергии невалентных взаимодействий, дающий достоверные результаты для широкого круга межмолекулярных взаимодействий.
4. Метод оценки эффективных силовых постоянных колебаний связей из характеристик одночастичной матрицы плотности, позволяющий сравнивать прочность топологического связывания любого типа.
5. Метод выделения связывающих вкладов в силовые постоянные трансляционных колебаний молекул как целого в кристаллах и энергию нулевых колебаний.
6. Метод анализа топологического связывания атомов при усреднении по микроканоническому ансамблю на основании экспериментальных или теоретических данных о функции электронной плотности.
7. Метод исследования взаимосвязи особенностей кристаллической упаковки высокоэнергетических соединений и их чувствительности к удару, основанный на изучении изменения объемов и энергий молекул/функциональных групп при образовании кристалла.

**Методология и методы исследования** основываются на комбинации квантово-химических расчетов, рутинных многотемпературных и прецизионных рентгенодифракционных исследований монокристаллов и анализа баз структурных данных.

Основная информация о характеристиках электронной структуры изученных многоатомных систем и особенностях их колебательной ППЭ получена методами квантовой химии в основном электронном состоянии, причем, по возможности, использовались высокие уровни теории пост-хартри-фоковских методов (методы связанных кластеров с одинарными и двойными возбуждениями или методы теории возмущений Меллера-Плессе четвертого порядка). При отсутствии возможности использования пост-хартри-фоковских методов параметры электронной структуры получали методами теории функционала плотности,



пригодными для получения функции  $\rho(\mathbf{r})$  достаточного качества. В ряде случаев для сравнения с более высокоуровневыми методами проводились расчеты методом Хартри-Фока. Если не оговорено отдельно, геометрия модельных изолированных систем оптимизировалась с достаточно строгими критериями останова и обязательной проверкой типа седловой точки на ППЭ при помощи расчета вторых производных по смещениям ядер. Рутинные рентгенодифракционные эксперименты выступали в качестве основного источника информации о структурах реальных кристаллических систем (которые, при необходимости, также оптимизировались теоретически) и параметрах атомных смещений, используемых при анализе динамических процессов в кристаллах.

Сканирование ППЭ проводили при помощи частичной оптимизации, сканирования координат нормальных колебаний или с использованием техник Борн-Оппенгеймеровской молекулярной динамики. Для ряда кристаллических систем проводили эффективное сканирование ППЭ при помощи многотемпературных рентгенодифракционных экспериментов, сканирования объемов, ограниченных изоповерхностями фактора Дебая-Валлера, или анализа структурных баз данных.

Скалярные и векторные поля, изучаемые МКП, получали либо на основании квантово-химических расчетов 1-МП (включая расчеты с периодическими граничными условиями для электронных волновых функций кристаллических систем), либо при помощи прецизионных рентгенодифракционных исследований, либо при помощи аддитивных схем. Для создания новых полей и МКП на их основе (в том числе, но не ограничиваясь – поиск поверхностей нулевого потока для функции любой пологости, аппроксимация поверхностей и алгоритмы интегрирования по поверхностям ненулевой кривизны, алгоритм подтверждения топологической связности, алгоритм генерации и анализа «облаков» критических точек) разработано собственное программное обеспечение на языках Fortran, C и Python 3.

Разложение энергии системы на фундаментальные вклады проводили в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов с использованием нерелаксированной 2-МП (вариационные методы теории волновых функций) или с использованием приближений на основании натуральных орбиталей (теория возмущений и теория функционала плотности).

**Круг исследованных объектов.** Методологический характер исследования позволяет рассматривать топологические атомы и связи между ними как объекты исследования сами по себе и, вместе с тем, позволяет очертить круг конкретных объектов для решения каждой из задач. Поскольку методы, разрабатываемые для решения первых трех задач, требовалось

верифицировать на высоком уровне методов квантовой химии, соответствующий набор объектов ограничивался изолированными молекулами и ассоциатами, за исключением случаев моделирования кристаллов, когда дополнительная верификация методов проводилась расчетами с периодическими условиями. В частности, решение первой задачи требовало а) рассмотрения образования молекул из изолированных атомов и б) изучения хрестоматийных изолированных молекул с явным проявлением локализации электронов. В свою очередь, решение второй задачи предполагало а) анализ широкого набора изолированных молекул, характеризующегося максимально возможной вариацией энергии и силовой постоянной связи, б) рассмотрение изолированных супрамолекулярных ассоциатов и фрагментов кристаллических структур, характеризующихся различными по природе типами межмолекулярных взаимодействий для сопоставления прочности топологической связи с силовой постоянной/энергией взаимодействий в практически значимых случаях молекулярных кристаллов. Решение третьей задачи требовало анализа молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов с ненаправленными взаимодействиями (Х...л, дисперсионные взаимодействия и т.д.). Специфика четвертой задачи, фактически посвященной практическому приложению разработанных методов, определялась следующими важными направлениями: а) сопоставление геометрических и энергетических метрик прочности межмолекулярных взаимодействий на примере исследования их влияния на плотность и чувствительность к удару кристаллов высокоэнергетических соединений, б) изучение феномена насыщаемости прочности топологических связей для взаимодействий с близкими электростатическими вкладами в энергию на примере молекулярных кристаллов, комплексов переходных, щелочных и редкоземельных металлов, в) сопоставление изменений геометрических характеристик межмолекулярных взаимодействий и метрик прочности топологических связей относительно удлинения/сокращения на примере исследований теплового движения и теплового расширения молекулярных кристаллов, г) исследование многоцентрового характера топологического связывания и его влияния на устойчивость кристаллических структур на примере ненаправленных межмолекулярных взаимодействий Х...л и взаимодействий в  $\pi$ -комплексах переходных металлов, д) систематические исследования влияния невалентных взаимодействий различной прочности (от слабейших Н...Н взаимодействий до т.н. семикоординационных связей и халькогенных связей) на устойчивость конформаций молекул и супрамолекулярных ассоциатов в кристаллах. При решении четвертой задачи объектами выступали следующие классы химических соединений:

гетероциклические соединения, органические и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора.

Таким образом, **объектами исследования** выступали атомные кластеры, молекулы, супрамолекулярные ассоциаты и кристаллы широкого круга соединений, включая гетероциклические соединения, карбоновые и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора. **Предметом исследования** являлись характеристики прочности межатомных взаимодействий, включая особенности распределения одноэлектронных полей, интегральные вклады в электронную энергию на основе 2-МП, геометрические и энергетические дескрипторы.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием современных методов квантовой химии и принятых в научной литературе современных подходов к анализу электронной структуры многоатомных систем в координатном пространстве, использованием современных статистических методов обработки данных, включая обучение моделей на размеченных данных, использованием современных экспериментальных методов и новейшего рентгенодифракционного оборудования.

**Основное содержание работы в полной мере изложено в 62 статьях** общим объемом 34 п.л. в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия». **Апробация работы** проводилась на VI, VII, VIII, IX и X Национальных Кристаллохимических конференциях (с 2011 по 2021 годы, Суздаль, Приэльбрусье), Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (Москва, 2019), 2ом международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» (Москва, 2022).

**Личный вклад автора** состоит в определении направления исследования, постановке целей и задач представляемой работы, планировании расчетов и экспериментов и проведении некоторой их части, написании части кода разработанного программного обеспечения, интерпретации и анализе всех полученных теоретических и экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов, установлении закономерностей, формулировке выводов диссертации и написании статей. Все приведенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Диссертационное

исследование обобщает данные, полученные автором в том числе и в сотрудничестве с коллегами в период с 2011 г. по 2024 г. В публикациях, написанных в соавторстве и посвященных разработке методов (главы 1-4), вклад автора является определяющим и составляет 60-100%. В публикациях, посвященных применению предложенных методов (главы 5 и 6), вклад автора состоял в теоретико-химической и/или в рентгеноструктурной части исследования и составляет от 9% до 90%.

Исследования проводились **при поддержке** Российского Научного Фонда (проекты 14-13-00884, 18-73-10131, 22-13-00238), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 14-03-01089, 14-29-04039, 14-03-31604, 15-03-06931, 16-03-00691, 16-33-00957, 16-33-60133, 18-33-20075) и Министерства Образования и Науки Российской Федерации (проект МК-3372.2019.3).

Диссертация **отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия** – по формуле специальности и следующим пунктам направления исследований: 1 – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 2 – Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 4 – Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования; 10 – Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства; 11 – Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Методы описания электронной структуры в координатном пространстве и, в частности, квантово-топологическая теория «Атомы в Молекулах» позволяют построить согласованную с методами локализации орбиталей, но орбитально-инвариантную теорию химической связи как наличия общей поверхности топологических атомов, влияющего на внутреннюю структуру атомных бассейнов.
2. Поверхность топологического атома полностью описывает специфику его взаимодействий и может быть использована для оценки атомного вклада в характеристики ППЭ, соответствующие энергетической стабильности многоатомной системы в заданной геометрии и ее колебательной подвижности.
3. Исследования связывающих атомных взаимодействий, плохо описываемых в двухцентровом приближении, можно проводить с использованием анализа набора топологических связей, получаемых при возмущениях электронной плотности при сдвигах атомных ядер.
4. Анализ распределения электронной плотности и плотности потенциальной электронной энергии позволяет воссоздать непротиворечивую картину межатомных и межмолекулярных взаимодействий и оценить их вклад в устойчивость широкого круга химических веществ, таких как гетероциклические соединения, органические и фосфорорганические кислоты, комплексы переходных, щелочных и редкоземельных металлов, полиэдрические соединения бора.

**Структура диссертации.** Работа общим объемом 333 страницы состоит из вводной части, кратко дающей общую характеристику работы, шести глав с получением и обсуждением результатов (из которых четыре посвящены разработке методов и две – их применению), главы, посвященной деталям расчетов и экспериментов, заключения, выводов, списка основных сокращений и обозначений и списка литературы. Диссертация содержит 181 рисунок, две схемы, 16 таблиц и 69 формул (всюду используется сквозная нумерация). Если это не указано специально, все величины в таблицах и графиках приводятся в атомной системе единиц. Список литературы включает 388 наименований с учетом собственных публикаций автора.

*Автор благодарен и признателен всем своим соавторам и коллегам за поддержку, плодотворные дискуссии и предоставленные объекты исследований / массивы данных и, в частности, выражает благодарность проф. д.х.н. Лысенко К.А., к.ф.-м.н. Супоницкому К.Ю., акад. РАН д.х.н. Еременко И.Л., д.х.н. Долгушину Ф.М., к.х.н. Ворониной Ю.К., акад. РАН д.х.н. Кукушкину В.Ю., акад. РАН д.х.н. Горбуновой Ю.Г., д.ф.-м.н. Венеру М.Г., Prof. Pendas A.M., Prof. Gatti S., Prof. Viergi H.-V., д.х.н. Ферштату Л.Л., к.х.н. Ройтерштейну Д.М., к.х.н. Федянину И.В., к.х.н. Дмитриенко А.О., к.ф.-м.н. Медведеву М.Г., Анисимову А.А. и Романовой А.А. Сотрудничество с каждым из этого списка, равно как и с многими другими, явно указанными в главе 7, представляется неоценимым.*

*Автор считает своим долгом выразить благодарность и безвременно ушедшим проф. д.х.н. Нефедову С.Е., чл.-корр. РАН д.х.н. Антипину М.Ю., к.х.н. Стариковой З.А. и Барзиловичу П.Ю.*

**Автор выражает глубочайшую признательность и благодарность своей семье и близким по Духу людям за всестороннюю поддержку.**

## Основное содержание работы

### 1. Топологический атом, его свойства и связанное состояние

При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации: [19]<sup>1</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования

Среди множества МКП, используемых для описания электронной структуры и электронной локализации атомно-молекулярных ассоциатов в координатном пространстве, наиболее широко распространенными являются методы, опирающиеся на функции 1-МП, такие как функция электронной плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Delta_1^N ds_1 d\mathbf{x}'_2 \dots d\mathbf{x}'_N d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (1)$$

где  $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N | \Psi \rangle$  –  $N$ -электронная волновая функция,  $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s)$  – пространственно-спиновая координата,  $\Delta_1^N = \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{x}'_i - d\mathbf{x}_i)$ . Во многом, свою известность эти методы получили благодаря работам Р. Бейдера, использовавшего топологию функции  $\rho(\mathbf{r})$  в своей квантово-топологической теории «Атомы в Молекулах» [11] (ТАМ) для полного разбиения координатного пространства, отвечающего возможным позициям некоторого «среднего» электрона, на атомные бассейны  $\Omega$  – области, ограниченные поверхностью нулевого потока  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S \quad (2)$$

и такие, что все градиентные траектории  $\rho(\mathbf{r})$  сходятся к одному аттрактору – критической точке (3,-3) функции  $\rho(\mathbf{r})$  (ранг и сигнатура матрицы Гессе равны, соответственно, 3 и -3, ранг гладкой невырожденной функции, определенной на 3D, всегда равен 3). Несмотря на критику этого разбиения со стороны постулатов современной квантовой механики (использование среднего значения коммутатора по ограниченному объему нарушает принцип неразрывности), оно и по сей день остается фактически единственным в достаточной степени обоснованным способом выделения атомных фрагментов в многоатомных системах.

---

<sup>1</sup> [19] Anisimov A.A., Ananyev I.V. On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy // Int. J. Quant. Chem. — 2023. — Vol. 123, no. 9. — P. e27082-1–e27082-8. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 75%.

Более того, топологический анализ  $\rho(\mathbf{r})$  и поиск ее критических точек (КТ) позволяют определить и т.н. связывающие взаимодействия между атомами и, таким образом, построить граф связности атомов на основании экспериментально измеримых величин (функции  $\rho(\mathbf{r})$  и ее производных). Так, два топологических атома считаются связанными, если их бассейны характеризуются наличием общей межатомной поверхности нулевого потока (interatomic surface, IAS), причем поверхность атома  $S$  является объединением всех его IAS межатомных поверхностей. В силу простоты алгоритмизации чаще, однако, используется иное, но абсолютно эквивалентное определение топологического связывания как наличия двух траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , выходящих из всегда лежащей на межатомной поверхности КТ (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$  и заканчивающихся на двух соответствующих аттракторах  $\rho(\mathbf{r})$  (т.н. связевый путь).

В большинстве случаев топологическое связывание атомов весьма хорошо согласуется с классическими представлениями химической связи. В то же время, локализация на основе 1-МП не позволяет получить гиперграф связности атомов: концепция топологической связности не позволяет в явном виде описывать взаимодействия, являющиеся многоцентровыми с точки зрения методов локализации орбиталей (например, химические связи в кластерах бора, металлоорганических системах, ненаправленные невалентные взаимодействия, см., например, работы [14–17]). Тогда как эта проблема может быть сведена к выбору способа описания электронной структуры, более важной проблемой связывающих взаимодействий топологического атома является отсутствие методологии оценки их свойств для выделения связывающих вкладов в устойчивость и свойства многоатомной системы.

С учетом полного разбиения координатного пространства в ТАМ на атомные бассейны очевидно, что решение этой проблемы должно основываться на определении свойств топологической связи из свойств топологических атомов. Действительно, в рамках ТАМ любое усредненное по времени свойство  $A$  (по крайней мере, одноэлектронное) всей многоатомной системы определяется свойствами каждого атомного фрагмента, которые в принципе могут быть заданы через локальную плотность соответствующей величины  $a(\mathbf{r})$ :

$$\langle A \rangle_{all} = \bigcup_{\Omega} \langle A \rangle_{\Omega} \quad (3)$$

$$\langle A \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} a(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r}) \quad (4)$$

В свою очередь, свойства атомов в связанном состоянии должны включать в себя и свойства топологических связей, исследование которых представляет отдельную научную задачу с точки зрения применимости МКП к химической проблематике и требует



определения связанного состояния атома. Для согласия с наиболее распространенным способом описания химической связи, основанном на формализме метода молекулярных орбиталей, таковое должно учитывать роль эффектов (де)локализации электронов в стабилизации структуры.

### 1.1. Взаимосвязь топологического связывания и внутренней структуры атома

Поверхность нулевого потока  $S$  ограничивает топологический атом и в изолированном состоянии (в этом случае уравнение (2) имеет тривиальное решение). Связанное состояние атома может быть определено при помощи стационарной теоремы гипервириала для открытой подсистемы [18,19]:

$$\{\langle \hat{H}, \hat{A} \rangle_{\Omega} + \text{с.с.}\} = \{S(\hat{A}\psi, S) + \text{с.с.}\} \quad (5)$$

Это выражение связывает атомную проекцию полного коммутатора Гамильтониана и оператора некоторого свойства  $\hat{A}$  с потоком плотности свойства  $a(\mathbf{r}) = \hat{A}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$  через атомную поверхность  $S$  и может быть использовано для определения связанного состояния атома через изменение его свойств. Поскольку определение атома в рамках ТАМ дается через топологию  $\rho(\mathbf{r})$ , логично предположить, что определение его связанного состояния так же должно формулироваться через свойства этого распределения  $\rho(\mathbf{r})$ . Наиболее простым свойством любого распределения является его нулевой момент  $M_0(\Omega)$ , фактически отвечающий сумме вероятностей, которая должна быть равна единице для несовместных событий при должной нормировке распределения. Таким образом, подставляя выражение для плотности нулевого момента  $\hat{A}(\mathbf{r}_{\Omega}) = \widehat{\mu}_0(\mathbf{r}_{\Omega}) = |\mathbf{r}_{\Omega}|^2$  в (5) (мономодальность распределения  $\rho(\mathbf{r})$  в атомном бассейне  $\Omega$  требует центрировки  $\mathbf{r}$  на соответствующей точке (3,-3) функции  $\rho(\mathbf{r})$ ) можно получить формулировку эквивалентности двух способов подсчета электронов внутри атома с учетом потока плотности через поверхность:

$$3 \int_{\Omega} |\mathbf{r}_{\Omega}|^0 \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) + \int_{\Omega} |\mathbf{r}_{\Omega}|^0 \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) \cdot \mathbf{r}_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) = \oint_S |\mathbf{r}_{\Omega}|^0 \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) ds(\mathbf{r}_{\Omega}). \quad (6)$$

Фактически, этот результат является применением теоремы Стокса к распределению электронной плотности по поверхности. Необходимо также особо оговорить, что (6), как и многие другие результаты теоремы гипервириала, является зависящим от системы координат.

Связанное состояние атома может быть задано нетривиальным решением уравнения (6) с ненулевым значением поверхностного интеграла. Чем больше значение правой части (6), тем более искривлены градиентные траектории внутри атомного бассейна, тем в большей

степени проявляется влияние соседних атомов на электронную плотность данного атома (Рис. 1).

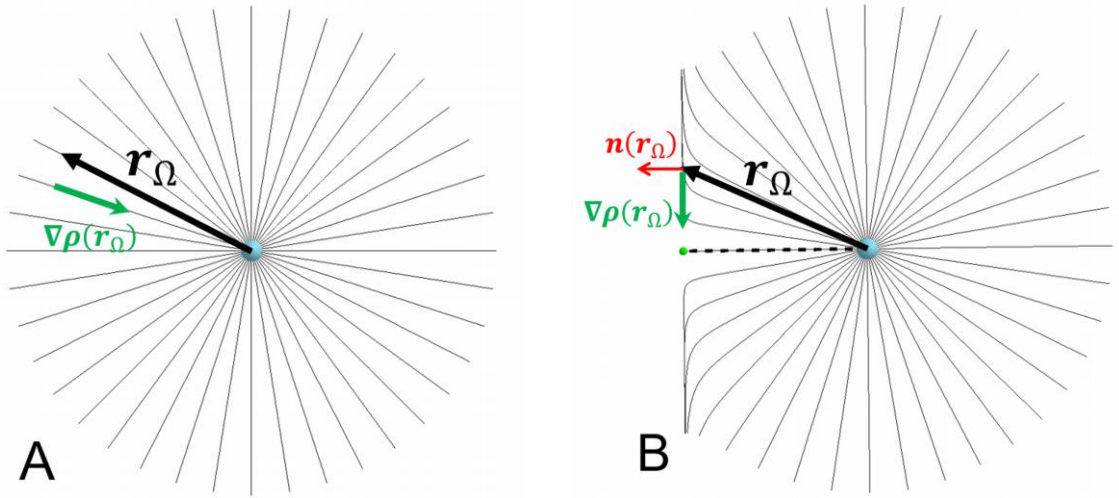


Рис. 1. Распределение траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  в изолированном (А) и связанном (В) топологическом атоме.

Весьма похожим свойством обладает и разложение заселенности атомного бассейна на совокупность электронов, локализованных внутри границ атома, и электронов, делокализованных между атомом и его окружением. Для подобных оценок в рамках ТАМ используются т.н. делокализационные индексы [20]:

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho_{xc}(\mathbf{r}_\Omega, \mathbf{r}_{\Omega'}) d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) d\tau(\mathbf{r}_\Omega), \quad (7)$$

где  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_\Omega, \mathbf{r}_{\Omega'})$  – обменно-корреляционная часть 2-МП. Наравне со многими другими инвариантами матриц плотности высших порядков [21,22] делокализационные индексы могут быть использованы для изучения свойств межатомных взаимодействий, поскольку фактически являются орбитально-инвариантными порядками связей [23,24]. Важно, что определение  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_\Omega, \mathbf{r}_{\Omega'})$  позволяет записать заселенность атома как сумму его локализационного индекса ( $\lambda(\Omega)$ , получаемого из (7) для случая  $\Omega = \Omega'$ ) и всех его делокализационных индексов, отвечающих парным (не обязательно связывающим в топологическом смысле) взаимодействиям с другими атомами:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_\Omega) d\tau(\mathbf{r}_\Omega) = N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta(\Omega, \Omega'). \quad (8)$$

Другими словами эффекты локализации электронов атома, обычно обсуждаемые при анализе электронной структуры в контексте феномена химической связи, оказываются вызваны явлением делокализации, возникающей при наличии других пространственных доменов, и, автоматически, наличием топологической связи в силу полноты разбиения координатного пространства в ТАМ.

Очевидно, что можно переписать результат применения теоремы гипервириала (6) для получения более простой схемы разложения заселенности атомного бассейна:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) = -\frac{1}{3} \left\{ \int_{\Omega} \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) \cdot \mathbf{r}_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) + \oint_S \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \right\}. \quad (9)$$

Сходство выражений (8) и (9) позволяет ожидать, что информация об особенностях локализации электронов в многоатомных системах может быть получена из анализа топологических свойств следа 1-МП. Подобный подход имеет будет иметь явное преимущество перед анализом  $\delta(\Omega, \Omega')$ , который требует расчета  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})$  – либо чрезвычайно ресурсозатратного (post-HF методы), либо приближенного (рутинные расчеты методами DFT).

Еще одним важным преимуществом разложения заселенности атома (9) по сравнению с (8) оказывается возможность рассматривать влияние делокализации (а, значит, и топологического связывания) на внутреннюю структуру атома не только в интегральном, но и дифференциальном формализме. Действительно, изменение значения поверхностного интеграла в (6), отвечающее изменению прочности топологического связывания атома в терминах заселенности межатомной поверхности, должно приводить к перестройке внутренней структуры атома, описываемой некоторым скалярным полем:

$$\int_{\Omega} f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega}) d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) = \frac{1}{3} \oint_S \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) dS(\mathbf{r}_{\Omega}), \quad (10)$$

$$f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega}) = \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega}), \forall \mathbf{r}_{\Omega} \in \Omega. \quad (11)$$

Отметим, что подобные функции плотности уже использовались для изучения межатомного связывания (например, в неорганических клатратах [25]). В силу очевидной аналогии между поверхностным интегралом в (10) и суммой делокализационных индексов атома логичным представляется называть функцию  $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$  плотностью делокализации электронов бассейна  $\Omega$  (или, проще, функцией плотности делокализации) [19]. Следующий

параграф посвящен рассмотрению общих свойств функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  и их изменениям с увеличением делокализации (при образовании топологического связывания и его упрочнении).

## 1.2. Функция плотности делокализации и ее свойства

Несмотря на то, что физические размерности обеих величин в правой части выражения (11) отвечают длине<sup>-3</sup>, не следует путать соответствующую сумму с всегда неотрицательной функцией электронной плотности. Для изолированного атома с центрировкой вектора  $\mathbf{r}$  в позиции атомного ядра значение  $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$  меньше либо равно нулю в любой точке пространства и, в принципе, по абсолютной величине может оказаться больше, чем  $\rho(\mathbf{r})$ .

Интегральное соотношение (10) тривиально для изолированного домена  $\Omega$  (атома или группы атомов), что может являться либо следствием полной компенсации  $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$  и  $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$  в любой точке, либо следствием суммирования одинаковых с точностью до знака интегралов  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  по областям с ее положительными и отрицательными значениями. Функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  всегда положительна и численно равна  $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$  в точке аттрактора электронной плотности ( $|\mathbf{r}_\Omega| = 0$ ) и стремится к нулю при стремлении  $|\mathbf{r}_\Omega|$  к бесконечности (поскольку и  $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$  и  $|\nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)|$  приближаются к нулю быстрее). Однако в последнем случае ноль является супремумом функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ , поскольку  $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$  стремится к нулю быстрее, чем функция электронной плотности. Другими словами, для функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  должна иметься хотя бы одна узловая поверхность  $S_0$ , такая что:

$$\rho(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) = 0, \forall \mathbf{r}_\Omega \in S_0. \quad (12)$$

Только на подобных поверхностях функция электронной плотности является однородной функцией координат и, таким образом, локальной функцией ядерно-электронного потенциала  $Z/|\mathbf{r}_\Omega|$  ( $Z$  – заряд ядра, на координате которого центрирован вектор  $\mathbf{r}_\Omega$ ). В любой другой точке функция  $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$  или больше ( $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) > 0$ ) или меньше ( $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) < 0$ ), чем в таком однородном случае. Таким образом, смысл функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  оказывается аналогичен таким метрикам локализации электронного заряда в координатном пространстве, как функция ELF [26,27] и функция RDG [28–30] ( $s(\mathbf{r})$ ). Так, например, последний дескриптор является шкалированным усредненным моментом электронов, поскольку определяется как отношение локального момента Вайцзакера  $\tilde{P}(\mathbf{r})$  (учитывающего отклонения  $\rho(\mathbf{r})$  от одноорбитального описания в смысле бозоно-подобного поведения электронных пар) и момента Томаса-Ферми для однородного электронного газа  $p_{TF}(\mathbf{r})$ :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\tilde{P}(\mathbf{r})|}{p_{TF}(\mathbf{r})} = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{4/3}}$$

Очевидно, что в любой точке, где поведение электронов может быть описано моделью однородного электронного газа с однородным потенциалом ( $p_{TF}(\mathbf{r})=|\tilde{P}(\mathbf{r})|$ ), существует простое однородное уравнение, связывающее значение функции  $\rho(\mathbf{r})$  с нормой ее градиента. По аналогии, уравнение (8) предполагает, что существуют такие области пространства (узловые поверхности  $S_0$ ), где распределение электронной плотности однородно в соответствующем центральном потенциале. В этом смысле функция плотности делокализации может быть также названа центральной неоднородностью распределения электронной плотности.

Тем не менее, функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  характеризуется явным преимуществом перед  $s(\mathbf{r})$ , которая, как известно, хотя и также определяется на основании 1-МП, оказывается недостаточно чувствительна к локализации, возникающей при образовании прочных взаимодействий [31]. Более того, плотность делокализации лишена проблем и других 1-МП методов, таких как рассмотрение одночастичных (орбитально неинвариантных) вкладов при вычислении функций ELF и LOL [32], использование дополнительных приближений для плотности кинетической энергии электронов в безорбитальном формализме [33–35], необходимость использования более аккуратных алгоритмов для вычисления вторых производных  $\rho(\mathbf{r})$  [36]. Однако, наиболее важным преимуществом анализа эффектов локализации на основании теоремы гипервириала является возможность изучения взаимосвязи внутренней структуры атома и характера его взаимодействий.

### 1.2.1. Плотность делокализации в изолированных атомах

Из сказанного выше следует, что функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  не только содержит информацию о локальных нарушениях сферической симметрии траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r}_\Omega)$ , возникающих вследствие образования топологических связей, но и оказывается аналогична стандартным МКП для изучения явления локализации. Действительно, положительные значения  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  можно рассматривать не только как результат значительного влияния связывающего взаимодействия на внутреннюю структуру атома, но и как накопление электронного заряда по сравнению с некоторым однородным референсным распределением, имеющим место в центральном поле ядра атома. В свою очередь, отрицательные значения  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  отвечают разряжениям электронной плотности. В этом смысле важно напомнить, что области

экстремальных значений  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  должны возникать независимо от того, находится ли атом в изолированном или связанном состоянии в силу знакопеременного характера  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ .

Можно предположить, что анализ плотности делокализации может быть полезен не только для изучения влияния топологического связывания на внутреннюю структуру атома (см. выражение (10)), но также и для визуализации внутренних электронных оболочек, причем без привлечения орбитальных концепций, приближений к плотности кинетической энергии и использования старших производных  $\rho(\mathbf{r})$ . В частности, взаимосвязь  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  со структурой внутренних электронных оболочек можно проследить на основании следующего простого свойства этой функции в случае сферически-симметричного распределения электронной плотности:

$$d/d|\mathbf{r}_\Omega| (|\mathbf{r}_\Omega| \cdot 4\pi|\mathbf{r}_\Omega|^2 \rho(\mathbf{r}_\Omega)) = 12\pi|\mathbf{r}_\Omega|^2 \cdot \left\{ \rho(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} |\mathbf{r}_\Omega| \cdot d\rho(\mathbf{r}_\Omega)/d|\mathbf{r}_\Omega| \right\}$$

Другими словами, нулевые значения функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  отвечают экстремумам момента распределения расстояний электрон-ядро – экстремумам  $|\mathbf{r}_\Omega|$ , взвешенного радиальным распределением функции электронной плотности  $R(\mathbf{r}_\Omega) = 4\pi|\mathbf{r}_\Omega|^2 \rho(\mathbf{r}_\Omega)$ . В частности, подобный геометрический момент используется при вычислении среднего радиуса  $\bar{r}$  для оболочки водородоподобного атома:

$$\bar{r} = \int_0^{+\infty} |\mathbf{r}| \cdot R(\mathbf{r}) dr$$

Например, значение  $\bar{r}$  для основного состояния атома водорода составляет 1.5 а.е.д., и при подобном значении  $|\mathbf{r}_\Omega|$  оказывается справедливым и уравнение (12).

Возможности анализа плотности делокализации для изучения внутренней структуры атомов демонстрируют графики зависимости  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  от расстояния до ядра, приведенные на Рис. 2 для некоторых изолированных атомов в основном электронном состоянии (набор **SET\_A**, CCSD/aug-cc-pVTZ, см. также Таблица 1). Необходимо заметить, что все особенности на этих графиках отвечают сферам вокруг атомного ядра. Для удобства можно ввести следующие обозначения:  $r_i^{max}$  – координаты максимумов  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  ( $i$  определяет порядок, с которыми эти экстремумы появляются при увеличении  $|\mathbf{r}_\Omega|$ ),  $r_i^{zero}$  – координаты узловых точек, появляющихся на спадах функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ ,  $r_{i+1}^{zero}$  – координаты узловых точек, появляющихся при возрастании  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  (предшествующие точкам  $r_{i+1}^{max}$ ).

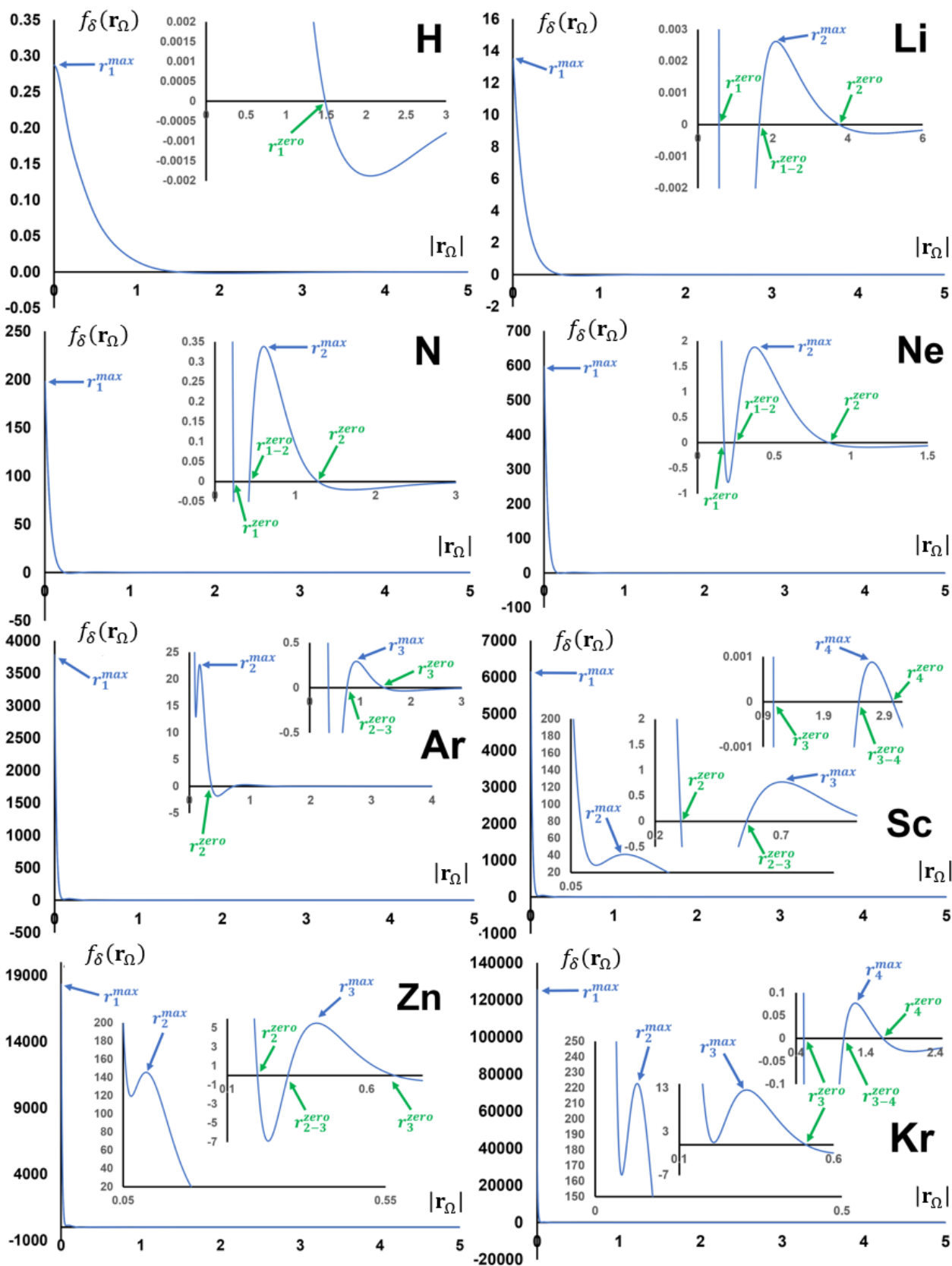


Рис. 2. Радиальное поведение функции  $f_\delta(r_\Omega)$  в некоторых изолированных атомах (в а.е.).

Таблица 1. Некоторые геометрические особенности радиального поведения  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  и  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (курсивом) для изолированных атомов. Все величины приведены в атомных единицах.

Атом	$r_1^{max}$	$r_1^{zero}$	$r_{1-2}^{zero}$	$r_2^{max}$	$r_2^{zero}$	$r_{2-3}^{zero}$	$r_3^{max}$	$r_3^{zero}$	$r_{3-4}^{zero}$	$r_4^{max}$	$r_4^{zero}$
H	0.000	1.500									
	<i>0.000</i>	<i>1.057</i>									
Li	0.000	0.564	1.638	2.082	3.770						
	<i>0.000</i>	<i>0.350</i>	<i>2.171</i>	<i>2.502</i>	<i>3.686</i>						
N	0.000	0.233	0.433	0.610	1.286						
	<i>0.000</i>	<i>0.145</i>	<i>0.672</i>	<i>0.797</i>	<i>1.157</i>						
Ne	0.000	0.175	0.242	0.374	0.858						
	<i>0.000</i>	<i>0.101</i>	<i>0.429</i>	<i>0.508</i>	<i>0.760</i>						
Ar	0.000	-	-	0.174	0.371	0.736	0.920	1.472			
	<i>0.000</i>	<i>0.057</i>	<i>0.205</i>	<i>0.273</i>	<i>0.348</i>	<i>0.955</i>	<i>1.087</i>	<i>1.455</i>			
Sc	0.000	-	-	0.143	0.303	0.564	0.705	1.072	2.482	2.695	3.043
	<i>0.000</i>	<i>0.048</i>	<i>0.171</i>	<i>0.201</i>	<i>0.286</i>	<i>0.729</i>	<i>0.828</i>	<i>1.103</i>	-	<i>3.180</i>	-
Zn	0.000	-	-	0.095	0.210	0.319	0.422	0.703			
	<i>0.000</i>	<i>0.034</i>	<i>0.116</i>	<i>0.137</i>	<i>0.189</i>	<i>0.448</i>	<i>0.512</i>	<i>0.683</i>			
Kr	0.000	-	-	0.088	-	-	0.320	0.511	1.086	1.252	1.646
	<i>0.000</i>	<i>0.030</i>	<i>0.096</i>	<i>0.113</i>	<i>0.153</i>	<i>0.347</i>	<i>0.398</i>	<i>0.521</i>	<i>1.415</i>	<i>1.495</i>	<i>1.627</i>

Как уже было упомянуто выше, значение  $r_1^{zero}$  для атома водорода отвечает среднему радиусу его 1s функции (1.5 а.е.д.). Локализация электронного заряда в терминах  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  может с очевидностью быть отнесена к максимуму этой функции на атомном ядре ( $r_1^{max} = 0$ ). Большее число областей локализации обнаруживается для многоэлектронных атомов, причем число максимумов  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  почти всегда совпадает с числом внутренних оболочек атома. Единственным исключением является атом цинка (случай поздних переходных металлов), для которого наблюдаются только три максимума, что, в принципе, хорошо согласуется с т.н. сильной проникающей способностью электронов на 4s орбитали. Тем не менее, координаты наиболее удаленных максимумов хорошо согласуются с известными трендами для атомных радиусов:  $r_2^{max}(\text{Li}) > r_2^{max}(\text{N}) > r_2^{max}(\text{Ne})$ ,  $r_2^{max}(\text{Ne}) < r_3^{max}(\text{Ar}) < r_4^{max}(\text{Kr})$  и  $r_4^{max}(\text{Sc}) > r_4^{max}(\text{Kr}) > r_3^{max}(\text{Zn})$ . Интересно отметить, что смена знака функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  всегда наблюдается только начиная с региона, отвечающего предвалентной оболочке. Так, для атомов аргона и криптона отрицательным значением функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  характеризуется для минимумов, возникающих после, соответственно,  $r_2^{max}$  и  $r_3^{max}$ . Другими словами, узловые поверхности  $S_0$  (см. выражение (12)), отвечающие однородной функции  $\rho(\mathbf{r})$ , отсутствуют для внутренних электронов. Наконец, тогда как расстояния  $r_i^{zero}$ , по всей видимости, можно использовать для оценки геометрических свойств валентной и внутренней



оболочек многоэлектронных атомов, значения  $r_{i-i+1}^{zero}$  можно считать границами этих оболочек. А именно, численное интегрирование  $R(\mathbf{r})$  от нуля до  $r_{i-i+1}^{zero}$  дает точное число электронов, заселяющих оболочки вплоть до  $i$ -ой.

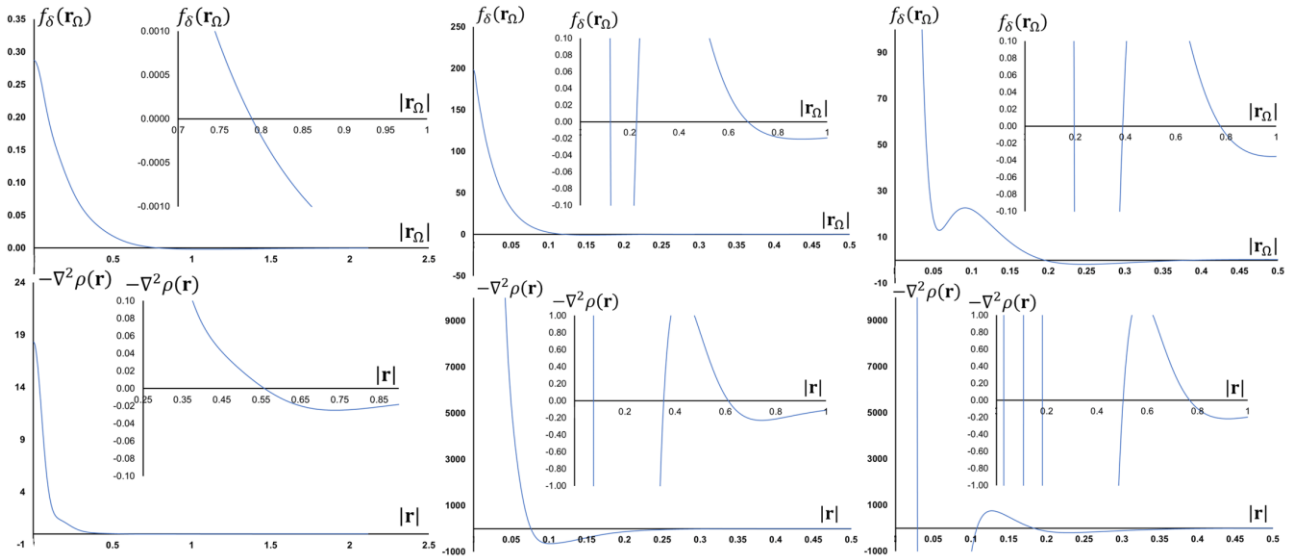


Рис. 3. Сравнение радиального поведения функций  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  (сверху) и  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (снизу) для атомов водорода (слева), азота (по центру) и аргона (справа). Графики приведены в атомных единицах.

Здесь следует отметить, что стандартной метрикой локализации электронного заряда, используемой в ТАМ, является функция минус Лапласиана электронной плотности [36] (которая, однако, не лишена проблем в смысле сходимости интегралов  $\rho(\mathbf{r})$  по ее бассейнам и требует использования более гладкой функции  $\rho(\mathbf{r})$ ). Сравнение радиальных особенностей  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  показывает качественное сходство этих двух дескрипторов (см. выделенные курсивом значения в Таблице 1 и Рис. 3). Тем не менее, важно обсудить три важных различия поведения этих функций: 1) для многоэлектронных атомов атомные радиусы, оцениваемые на основании  $r_i^{zero}$  ( $i$  – номер региона валентной области), систематически меньше в случае  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ , 2) функция  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  характеризуется сменами знака для внутренних оболочек (хотя и нет сомнений, что они существенно более локализованы по сравнению с однородным распределением в центральном поле), 3) для ранних переходных металлов функция  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  не обнаруживает разряжений электронного заряда между валентной и предвалентной областью. Таким образом, функция плотности делокализации является более компактной, чем  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , а ее существенная скошенность в сторону координаты аттрактора  $\rho(\mathbf{r})$  хорошо согласуется со значительной степенью локализации остовных электронов, ожидаемой из классических орбитальных соображений.

### 1.2.2. Плотность делокализации в связанных атомах

Напомним, что функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  определяется через интегральное выражение (10) для конкретного атомного бассейна  $\Omega$ . Другими словами, рассмотрение плотности делокализации за пределами этого домена пространства лишено физического смысла. С технической точки зрения, это ограничение можно обойти двумя способами: 1) путем обобщения  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  на случай множества аттракторов  $\rho(\mathbf{r})$  при помощи некоторой весовой схемы для векторов  $\mathbf{r}_\Omega$  и 2) редукционистским рассмотрением  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  для конкретных атомных бассейнов. К сожалению, любая весовая функция для координатных векторов нарушает тождество (6), являющееся основой для введения функции плотности делокализации. Второй способ, тем не менее, может быть легко реализован путем определения кусочно-гладкой функции:

$$f_\delta^{pw}(\mathbf{r}) = \bigcup_{\Omega} \{f_\delta(\mathbf{r}_\Omega), \forall \mathbf{r}_\Omega \in \Omega\}. \quad (13)$$

Несмотря на алгоритмическую простоту, этот подход имеет два важных недостатка. В первую очередь необходимо помнить, что выражение (6) фактически является проекцией теоремы гипервириала на некоторую открытую подсистему и зависит от задания начала координат. В этом смысле, объединение (13) оказывается обобщением множества коммутаторов для системы, описываемой одной волновой функцией, что противоречит стандартному квантово-механическому рассмотрению. Это, однако, не запрещает практического использования  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ : в теоретико-химической литературе успешно применяется целое множество теоретических дескрипторов (в первую очередь таковые, основанные на анализе вириала сил Эренфеста [37–39]), интерпретация которых существенно зависит от выбора начала координат. Вторая проблема заключается в том, что функция  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  в общем случае разрывна на любой точке из IAS за исключением критических точек  $\rho(\mathbf{r})$ , для которых выполняется  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} = 0$  независимо от центрировки  $\mathbf{r}$ . Можно легко показать, что  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  оказывается дифференцируемой на IAS только в случае гомоатомных молекул. Хотя это поведение  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  затрудняет поиск ее критических точек вблизи межатомной поверхности, изолированные критические точки  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  внутри атомных бассейнов легко обнаруживаются путем решения задачи оптимизации для каждой функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  с последующим удалением всех критических точек, лежащих вне бассейна  $\Omega$ .

Для функции  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  образование топологической связи должно сопровождаться изменениями в соответствующем атомном бассейне, которые добавляют два типа особенностей к замкнутым сферам (с минимальным, максимальным или нулевым значением

функции в радиальном направлении), обнаруженным для изолированных атомов. А именно, асимметрия распределения электронной плотности, продуцируемая заселением межатомной поверхности, может приводить к появлению изолированных критических точек  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ . В свою очередь, увеличение поверхностного интеграла в (10) отвечает увеличению вкладов положительных значений  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ : можно ожидать увеличения локализации электронов внутри бассейна  $\Omega$ .

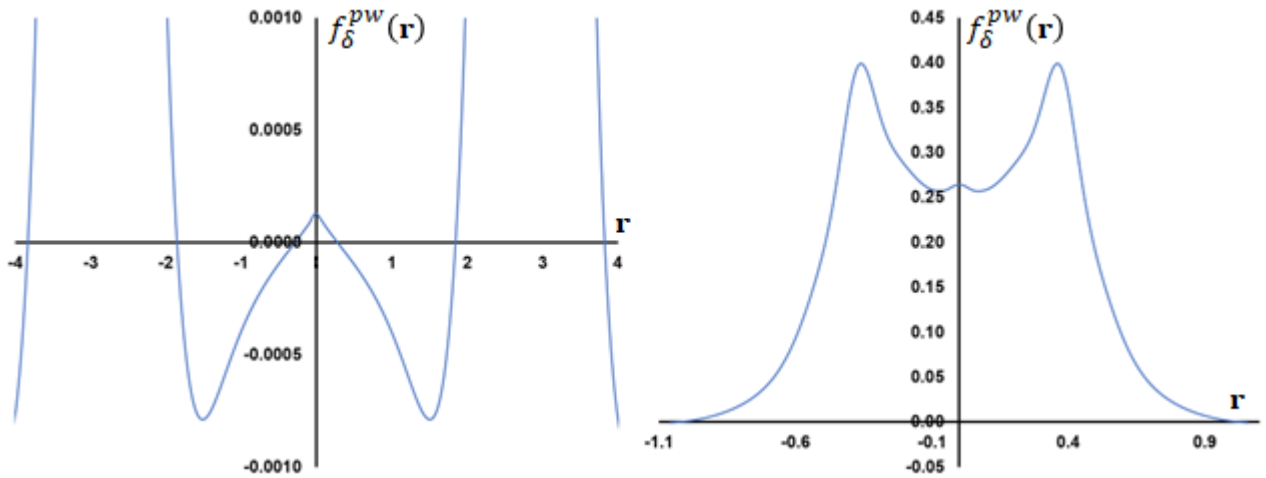


Рис. 4. Графики функции  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) вдоль межъядерной линии в неравновесной растянутой (слева, межъядерное расстояние 5.745 Å) и равновесной (справа, межъядерное расстояние 0.745 Å) геометрии молекулы водорода. Глобальные максимумы функции отвечают позициям атомных ядер.

С очевидностью можно отметить, что область вблизи поверхности атома играет определяющую роль для локализации электронов и, в частности, для межатомного связывания. В первую очередь, тогда как  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  в изолированных атомах приближается к нулю снизу при увеличении расстояния  $\mathbf{r}_\Omega$ , для связанных атомов функция  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  (то есть функция  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  в пределах бассейна  $\Omega$ ) всегда положительна вблизи критических точек  $\rho(\mathbf{r})$ , лежащих на IAS, в силу обращения  $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$  в ноль. Другими словами, образование топологического связывания порождает максимум плотности делокализации. Этот экстремум является неизолированным в общем случае гетероатомного связывания вследствие неравенства членов  $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$  и  $\mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega'})$  во всех точках пространства кроме критических точек  $\rho(\mathbf{r})$ . Эту дополнительную аккумуляции электронов в межъядерной области можно визуализировать как локальный максимум на графике  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  вдоль межъядерной оси или на 2D контурной карте функции.

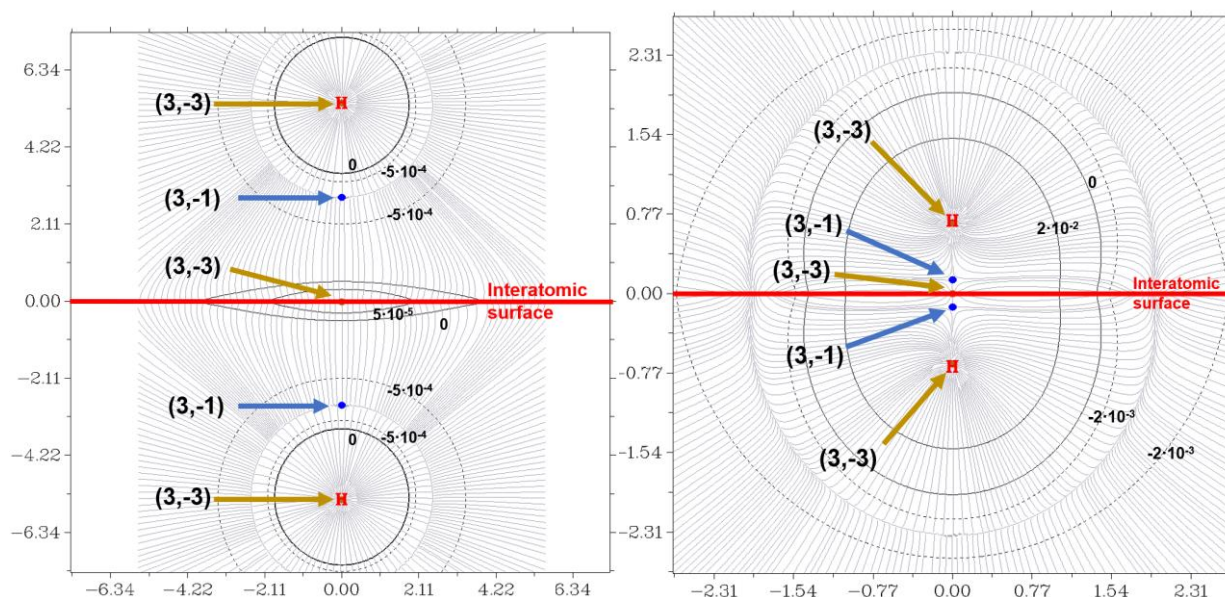


Рис. 5. Контурные карты функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) в плоскости XZ для неравновесной растянутой (слева, межъядерное расстояние 5.745 Å) и равновесной (справа, межъядерное расстояние 0.745 Å) геометрии молекулы водорода.

Действительно, расчет молекулы водорода с увеличенным по сравнению с равновесным межъядерным расстоянием (5.745 Å) на уровне CCSD(full)/aug-cc-pVTZ показывает, что область положительного значения  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  вблизи IAS (вместе с соответствующей критической точкой (3,-3) функции, что ожидаемо для гомоатомных молекул) возникает при помещении двух атомных ядер на любое конечное (пусть даже большое) расстояние (Рис. 4 и Рис. 5, слева). Переход к равновесной геометрии молекулы  $H_2$  (0.745 Å), приводящий к усилению топологической связи (увеличению поверхностного интеграла в (10)), сопровождается увеличением значений функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  в межъядерной области (Рис. 4 и Рис. 5, справа).

Еще одним интересным примером поведения функции  $\mathbf{r}_{\Omega} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega})$  является молекула монооксида углерода. По аналогии с молекулой водорода в равновесной геометрии CO (1.125 Å, CCSD(full)/aug-cc-pVTZ, Рис. 6) функция  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  характеризуется наличием максимума (ожидаемо неизолированного для гетероатомной молекулы) в критической точке (3,-1) электронной плотности. Однако также присутствуют и два типа максимумов плотности делокализации совершенно другой природы. С одной стороны, значение  $\mathbf{r}_{C} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_{C})$  (центрировка на ядре углерода) положительно в окрестности критической точки (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$ : поле ядра атома кислорода существенно влияет на симметрию траекторий градиента

электронной плотности в бассейне атома углерода в районе межатомной поверхности (соответствующий угол между  $\nabla\rho(\mathbf{r}_C)$  и  $\mathbf{r}_C$  оказывается меньше, чем  $\pi/2$ ). Это приводит к появлению вырожденного максимума  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  на IAS в форме окружности, окаймляющей критическую точку (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$  (рис. 6, справа). В то же время, наблюдается и несколько неядерных изолированных точек (3,-3)  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  внутри атомных бассейнов. Их расположение оказывается весьма близко к таковому для аттракторов  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (Рис. 7). Более того, при сравнении  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  для равновесной и искаженной (2.125 Å) геометрий CO видно (Рис. 8), что максимум  $r_{-2}^{max}$  при атоме углерода фактически сохраняет как свою геометрию (расстояние до ядра углерода), так и заселенность независимо от величины межъядерного расстояния. Хотя максимумы при атоме кислорода изменяют свою заселенность (очевидно, в силу большего разделения электронного заряда в равновесной молекуле), эта особенность максимума  $r_{-2}^{max}$  как точки неизменной локализации электронов вместе с совпадением основных трендов топографии  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  позволяет заключить, что функция  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  оказывается способна выявлять области наиболее вероятного обнаружения электронных пар. Действительно, для ряда многоатомных молекул также обнаруживается весьма хорошее согласие расположения изолированных максимумов  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  с расположением аттракторов функций  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и ELF (Рис. 9).

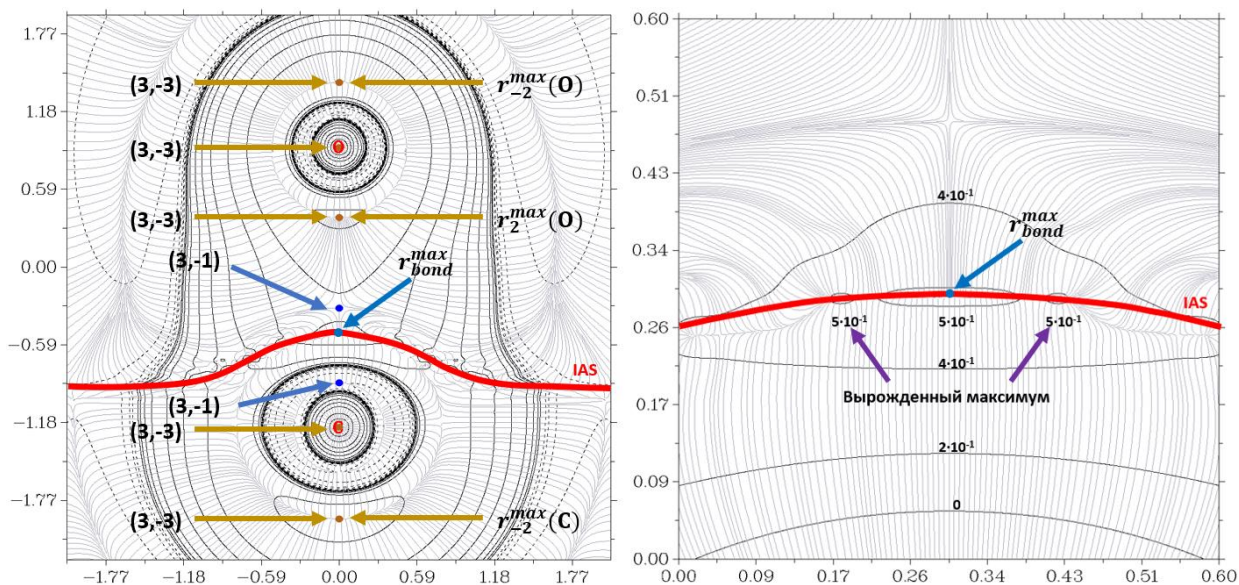


Рис. 6. Контурные карты функции  $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) в равновесной геометрии молекулы CO в плоскости XZ для всей молекулы (слева) и в области КТ (3,-1)  $\rho(\mathbf{r})$  (справа).

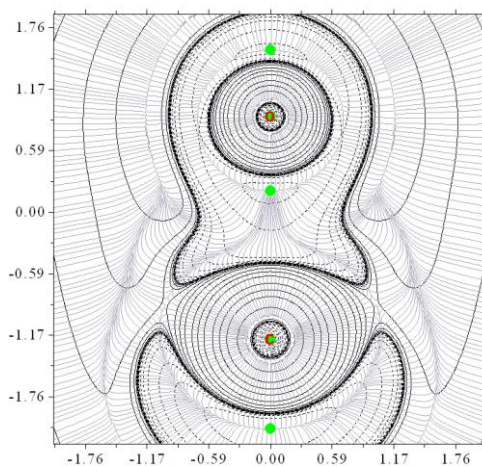


Рис. 7. Контурная карта функции  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (в а.е.) в плоскости XZ для равновесной геометрии молекулы CO. Зеленые точки отвечают аттракторам  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .

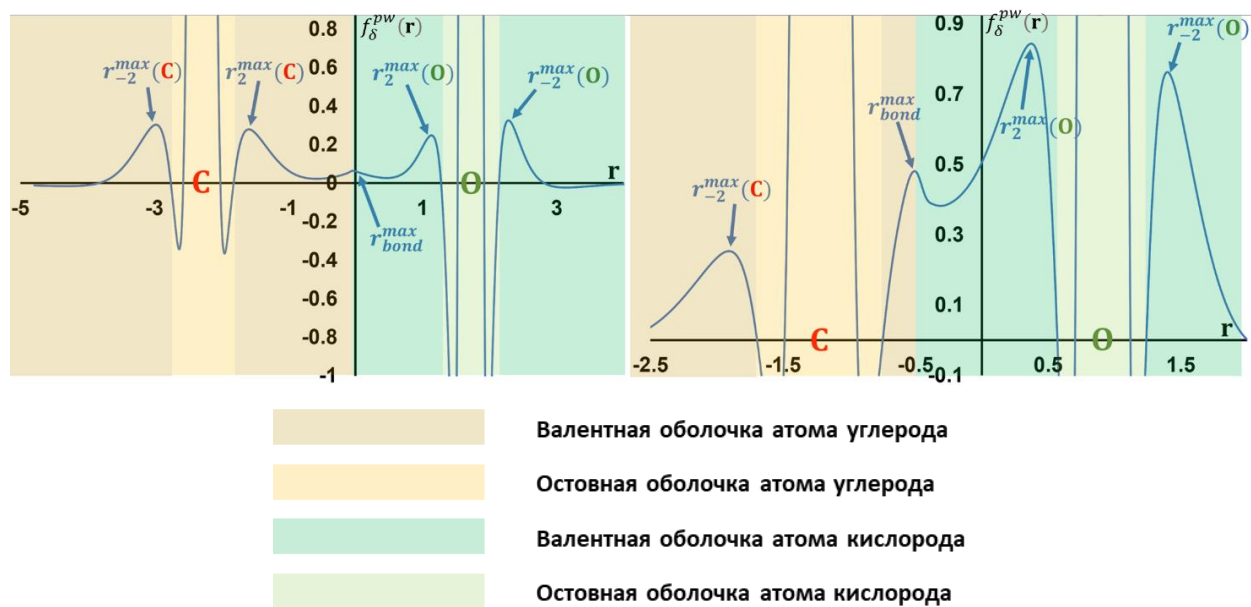


Рис. 8. Графики функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) для неравновесной (межъядерное расстояние 2.125 Å, слева) и равновесной (1.125 Å, справа) геометрий молекулы CO.

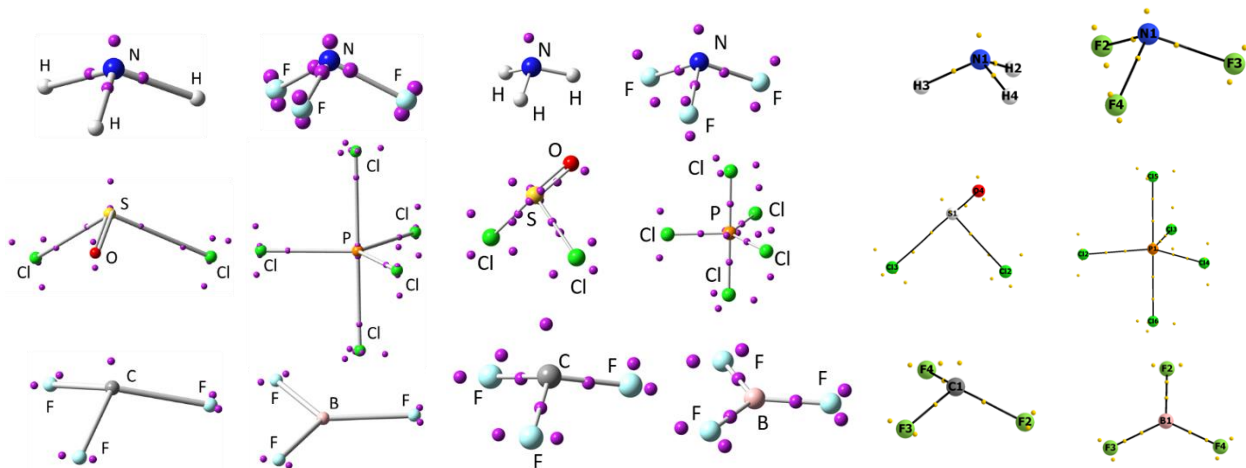


Рис. 9. Положение изолированных аттракторов функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  (слева) и КТ (3,-3) функций ELF (в центре) и  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (справа) для некоторых малых многоатомных молекул:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{CF}_3$  и  $\text{BF}_3$ .

Как было упомянуто выше, функция плотности делокализации позволяет анализировать и разряжения электронного заряда. Так, например, в молекуле  $\text{BH}_3$  минимумы функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  наблюдаются в регионе, отвечающем ожидаемому расположению пустой  $2p$  орбитали атома бора. Интересно при этом, что минимумы в бассейне атома бора локализируются во внутренней электронной оболочке (Рис. 10, слева). В то же время, шесть критических точек (3,+3) обнаруживаются в бассейнах атомов водорода, над и под формальными связями В-Н. Именно эти минимумы оказываются ответственны за химические свойства  $\text{BH}_3$  как сильной кислоты Льюиса. При помещении молекул  $\text{BH}_3$  и  $\text{NH}_3$  на конечное но достаточно большое расстояние на контурной карте  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  обнаруживается широкий и достаточно пологий максимум в области между ядрами азота, бора и водорода (при атоме бора, см. Рис. 11). Важно, что этот максимум наблюдается как дополнительная локализация электронов для всех трех атомных бассейнов. Ситуация еще более усугубляется при переходе к равновесной геометрии: критические точки (3,+3)  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  в бассейне атома водорода пропадают, а значительное расширение упомянутой области дополнительной локализации свидетельствует о многоцентровом и ненаправленном характере взаимодействия в этой простой системе, формально описываемой через совокупность  $2s$ - $2e$  связей и, более того, не имеющей топологического связывания между атомом  $\text{H}(\text{B})$  и атомом азота. Этот тезис будет опосредованно подтвержден далее при изучении кривизны функции электронной плотности в молекуле  $\text{BH}_3$ .

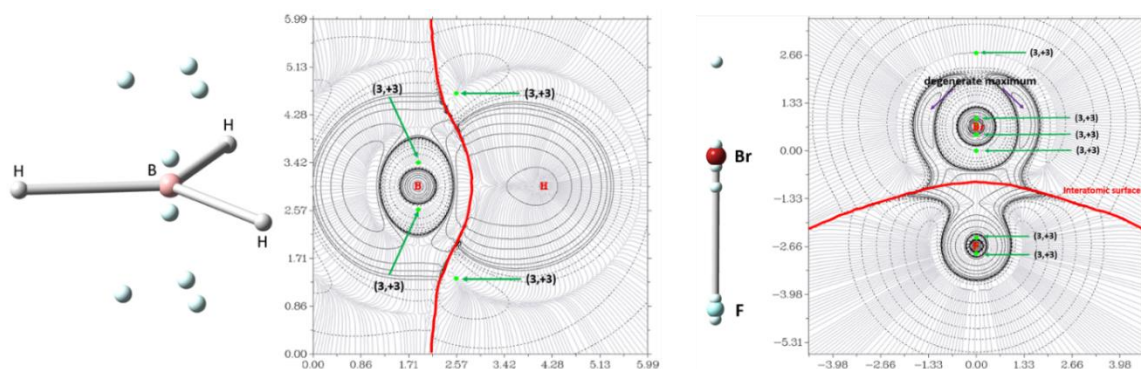


Рис. 10. Изолированные минимумы функции  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  в равновесной молекуле  $\text{NH}_3$  (слева) и в равновесной молекуле  $\text{BrF}$  (справа).

Иная ситуация наблюдается при образовании супрамолекулярного комплекса  $\text{BrF}\dots\text{NH}_3$  (Рис. 12). Так, несмотря на то что в продолжении линии связи  $\text{Br-F}$  в молекуле брома также наблюдается ожидаемое разрежение электронов в терминах  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ , оно фактически не изменяется при образовании галогенной связи. В равновесной геометрии ассоциата явно наблюдается накопление в области межатомной поверхности взаимодействия  $\text{Br}\dots\text{N}$ , однако распределение  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  в других областях бассейна атома брома является весьма похожим на таковое в изолированной молекуле  $\text{BrF}$  (рис. 10, справа).

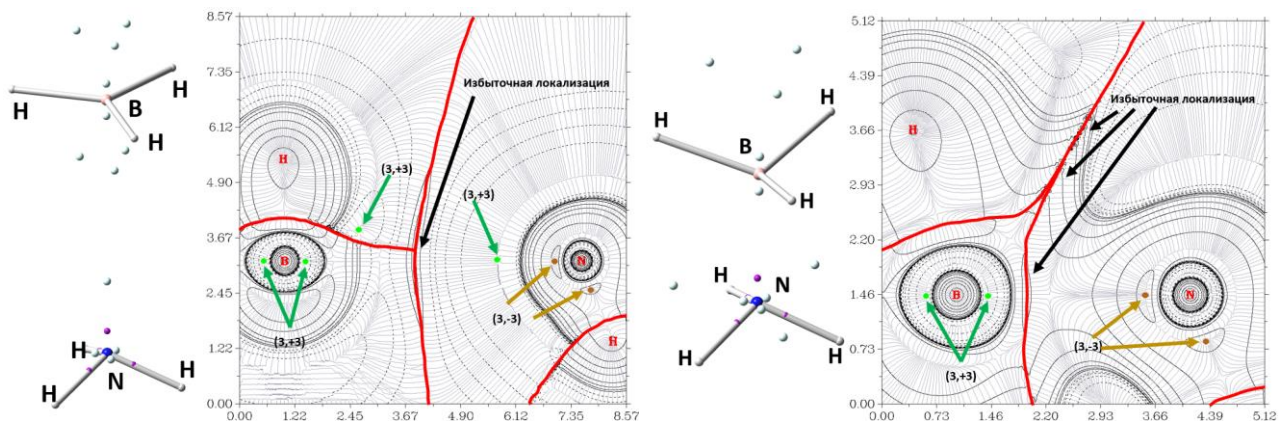


Рис. 11. Вариация особенностей локализации электронов в терминах  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) при переходе из неравновесной (слева, расстояние  $\text{B-N}$  3.481 Å) в равновесную (справа, расстояние  $\text{B-N}$  1.656 Å) геометрию молекулы  $\text{NH}_3\text{NH}_3$ .



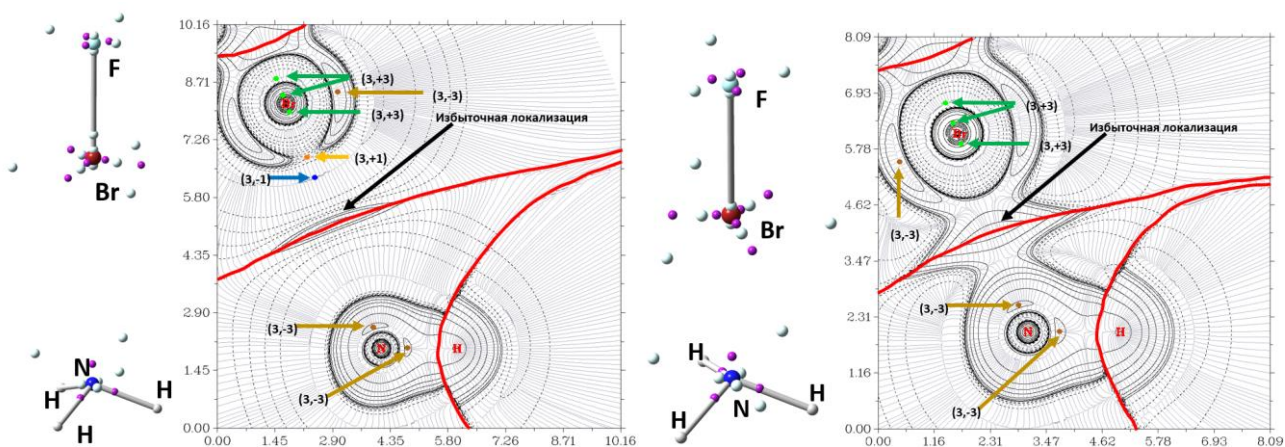


Рис. 12. Вариация особенностей локализации электронов в терминах  $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$  (в а.е.) при переходе из неравновесной (слева, расстояние Br...N 3.503 Å) в равновесную (справа, расстояние Br...N 2.302 Å) геометрию супрамолекулярного ассоциата FBr...NH<sub>3</sub>.

В заключение первой главы важно упомянуть, что обнаруженная зависимость между особенностями топологического связывания и феноменом локализации электронов на границах атомов на первый взгляд подтверждает электростатическую точку зрения на причины образования химической связи [40–44]. Действительно, накопление электронного заряда между атомами должно приводить к понижению потенциальной энергии системы в силу аттрактивного взаимодействия электронов с положительно заряженными атомными ядрами. Однако необходимо уточнить, что полученные результаты основываются на определении химической связи в формализме взаимодействия топологических атомов, определенных в координатном пространстве на основе анализа функции  $\rho(\mathbf{r})$ . Как видно, подобное рассмотрение во многом согласуется с классическими орбитальными моделями химической связи, однако не является их следствием. В рамках орбитальной концепции движущей силой образования связи является квантовая динамика электронов, приводящая к понижению кинетической энергии за счет увеличения делокализации электронов [45–50]. Кажущееся электростатическое обоснование межатомного взаимодействия на основании статической картины распределения электронов, тем не менее, не противоречит этому тезису: увеличение локализации электронов на границе топологического атома при образовании им связи автоматически соответствует увеличению делокализации электронов этого атома на новое подпространство соседних атомных бассейнов.

## 2. Прочность связывания топологических атомов и энергия межатомных взаимодействий

*При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации: [19, 72, 84, 90]<sup>2</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

В классической, орбитальной теории феномен (де)локализации неотрывно связан с многими свойствами многоэлектронных систем и, в частности, с прочностью химической связи и соответствующей стабильностью многоатомной системы, рассматриваемого в приближении Борна-Оппенгеймера с заданными характеристиками внешнего потенциала (например, координатами ядер). Основной метрикой стабильности электронной подсистемы, очевидно, служит ее энергия, нередко раскладываемая в интуитивно понятные вклады (например, посредством применения теории возмущений в базисе каких-либо натуральных орбиталей, например, натуральных связывающих [51,52]) для выделения важнейших структурообразующих взаимодействий, необходимого для корректного использования концепции переносимости [53] (наследия классического атомизма, хотя и являющегося следствием квантовых эффектов и, в частности, близкодействия 1-МП [54–56]) при дизайне новых химических соединений с заданными свойствами. Вместе с тем, подобные разложения в локализованные орбитальные вклады в подавляющем большинстве случаев являются приближенными, поскольку а) основываются на рассмотрении 1-МП и потому не могут давать точной информации о скоррелированном поведении электронов и б) зависят от полноты выбранного конечного базисного набора.

---

<sup>2</sup> [19] Anisimov A.A., Ananyev I.V. On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy // Int. J. Quant. Chem. — 2023. — Vol. 123, no. 9. — P. e27082-1–e27082-8. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 75%.

[72] Anisimov A.A., Ananyev I.V. Interatomic exchange-correlation interaction energy from a measure of Quantum Theory of Atoms in Molecules topological bonding: A diatomic case // J. Comput. Chem. — 2020. Vol. 41, no. 25. — P. 2213–2222. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[84] Anisimov A.A., Ananyev I.V. Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy // J. Chem. Phys. — 2023. — Vol. 159, no. 12. — P. 124113-1–124113-8. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 60%.

[90] Romanova A., Lyssenko K., Ananyev I. Estimations of energy of noncovalent bonding from integrals over interatomic zero-flux surfaces: Correlation trends and beyond // J. Comput. Chem. — 2018. — Vol. 39, no. 21. — P. 1607–1616. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

Как уже упомянуто в главе 1, подход ТАМ является одним из мощнейших методов анализа электронной структуры, характеризующийся основным преимуществом МКП перед МЛО – орбитальной инвариантностью. Тем не менее, ТАМ в своем исходном изложении также основывается на анализе 1-МП, что в принципе лишает ее возможности оценки энергии парных межатомных взаимодействий. Так, выражения (3) и (4) позволяют вычислить только полные атомные вклады в энергию системы через интегрирование плотности полной электронной энергии по атомным бассейнам – процедуру, которая требует обращения к 1-МП для вычисления потенциального и кинетического вкладов на основании молекулярной теоремы вириала, которая, хотя и учитывает вириал сил Фейнмана, в нестационарном состоянии выполняется только для точной волновой функции [55,57]. Последнее, в частности, требует проведения соответствующих процедур шкалирования, крайне чувствительных к конечности базисного набора [58–60].

В практике применения ТАМ в контексте изучения химической связи обычно предполагается, что важнейшими, опорными межатомными взаимодействиями являются обеспечивающие топологическую связность атомов, что в итоге сводится к построению графа связности топологических атомов на основании топографии следа 1-МП – графа, который по определению не может являться гиперграфом. Оценка прочности топологических связей в дальнейшем чаще всего проводится на основании различных полуэмпирических корреляционных схем на основе анализа весов графа связности, применимость которых чрезвычайно ограничена в силу отсутствия переносимых и/или физически обоснованных моделей для их построения. Более детальное рассмотрение этих подходов будет дано в одном из параграфов этой главы, в разделе 2.2.

Более корректным способом разложения энергии системы в рамках МКП, тем не менее сохраняющим интуитивность ТАМ и являющимся удобным средством теоретико-химического анализа [61], является подход «Взаимодействующих Квантовых Атомов» [62,63] (Interacting Quantum Atoms, IQA), который основывается на теории сепарабельности электронной энергии МакВини [64] и рассматривает межчастичные взаимодействия с позиций 2-МП. Действительно, необходимым и достаточным условием корректного расчета точной полной электронной энергии системы, а значит и ее вкладов, является неэмпирическое знание матрицы плотности второго порядка (точнее, ее обменно-корреляционной составляющей).

Так, например, энергия разрыва парного взаимодействия в рамках подхода IQA может быть рассмотрена как сумма энергий последовательных процессов разрыва топологического взаимодействия  $E_{in-situ}$  [65] и релаксации структуры  $E_{rel}$ :

$$E_{diss} = E_{in-situ} + E_{rel} \quad (14)$$

Величина  $E_{in-situ}$ , в свою очередь, является потенциальной энергией взаимодействия двух топологических атомов в их связанных состояниях:

$$\begin{aligned} E_{in-situ} &= V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'} + V_{ee}^{\Omega\Omega'} \\ &= - \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) \frac{\rho(\mathbf{r}_{\Omega}) Z_{\Omega}}{|\mathbf{r}_{\Omega}|} - \int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \frac{\rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) Z_{\Omega'}}{|\mathbf{r}_{\Omega'}|} + \frac{1}{2} \frac{Z_{\Omega} Z_{\Omega'}}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \frac{\rho_2(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})}{|\mathbf{r}_{\Omega'} - \mathbf{r}_{\Omega}|}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\rho_2(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})$  – бесспиновая двухчастичная плотность вероятности, получаемая из 2-МП ( $\mathbf{r}_{\Omega}$  и  $\mathbf{r}_{\Omega'}$  – координаты двух электронов), причем

$$\rho_2(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'}) = \rho(\mathbf{r}_{\Omega})\rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) - \rho_{xc}(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'}). \quad (16)$$

Использование свойства (16) позволяет переформулировать последний интеграл в выражении (15) для определения кулоновских и обменно-корреляционных вкладов в энергию электрон-электронного отталкивания:

$$\begin{aligned} V_{ee}^{\Omega\Omega'} &= V_{ee\ Col}^{\Omega\Omega'} + V_{ee\ xc}^{\Omega\Omega'} = \\ &= \frac{1}{2} \left( \int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \frac{\rho(\mathbf{r}_{\Omega})\rho(\mathbf{r}_{\Omega'})}{|\mathbf{r}_{\Omega'} - \mathbf{r}_{\Omega}|} - \int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega}) \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})}{|\mathbf{r}_{\Omega'} - \mathbf{r}_{\Omega}|} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, вся *in situ* энергия взаимодействия топологических атомов может быть представлена как сумма классического кулоновского и квантового обменно-корреляционного вкладов. Последний представляет особый интерес, поскольку в некотором смысле отражает степень ковалентности межатомного взаимодействия, обычно определяемую в рамках МЛЮ. Это позволяет использовать связку ТАМ и IQA в качестве орбитально-инвариантной альтернативы МЛЮ, наследующей, тем не менее, все важные следствия орбитальной теории электронного строения. В частности, как упоминалось выше (см. выражение (7)), ТАМ с привлечением 2-МП позволяет определить в координатном пространстве и порядок связи, который, однако, в данном случае отвечает числу электронов делокализованных между двумя ограниченными доменами пространства ( $\delta(\Omega, \Omega')$ ), а не числу электронов делокализованных по всему пространству.

Выражения (7) и (15) позволяют оценивать прочность взаимодействия для любой пары топологических атомов (в том числе и не связанных между собой), однако их использование осложняется необходимостью предварительного расчета 2-МП и высокой времязатратностью двойного интегрирования для получения вкладов электрон-электронного отталкивания (строго говоря, шестимерного). В практике использования IQA подобные парные энергии обычно рассчитываются на основании приближенных функционалов энергии из 1-МП [66,67] или, несколько более корректно, приближенных функционалов для вычисления  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_\Omega, \mathbf{r}_{\Omega'})$  на основании анализа натуральных орбиталей [68,69]. Оба метода, однако, являются лишь приближениями к 2-МП, в некоторых случаях довольно грубыми [70], и не позволяют обойти саму процедуру интегрирования.

## 2.1. Двухатомные системы

### 2.1.1. Делокализационный индекс и прочность топологического связывания

Основываясь на результатах, обсужденных в главе 1, можно полагать, что двухчастичные метрики прочности межатомных взаимодействий в принципе могут быть получены и только из следа 1-МП. Действительно, продемонстрированная возможность изучения эффектов локализации электронов по данным анализа плотности делокализации  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  является следствием подобия разложений заселенности атома (8) и (9), получаемых, соответственно, интегрированием 2-МП и 1-МП. Напомним, что в (9) за прочность межатомных взаимодействий и соответствующую делокализацию электронов отвечает ненулевое значение поверхностного интеграла.

Здесь важно подчеркнуть различие делокализационного индекса (7) и поверхностного интеграла в (9). Тогда как расчет  $\delta(\Omega, \Omega')$  предполагает, что электроны в равной степени делокализованы по двум атомным бассейнам, результат атомной теоремы гипервириала (6) подразумевает вычисление конкретного атомного вклада в делокализацию. Например, для пары связанных атомов заселение межатомной поверхности электронами может быть определено через сумму этих вкладов (Рис. 13):

$$\oint_{IAS} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) dS(\mathbf{r}_\Omega) = \oint_{IAS} \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) dS(\mathbf{r}_\Omega) + \oint_{IAS} \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega'}(\mathbf{r}_{\Omega'}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) dS(\mathbf{r}_{\Omega'}). \quad (18)$$

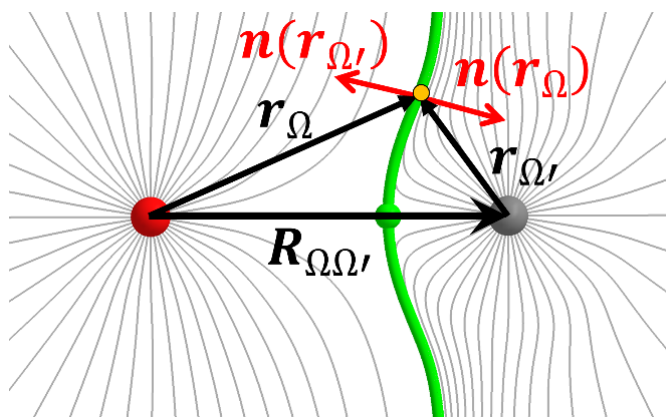


Рис. 13. К уравнению (18) на примере двухатомной системы: траектории градиента  $\rho(\mathbf{r})$  в равновесной геометрии молекулы CO и направления некоторых векторов,  $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$  – межъядерный вектор. Зеленая кривая отвечает межатомной поверхности.

Левая часть выражения (18) уже фактически отвечает прочности связывания двух топологических атомов, что может быть использовано для оценки соответствующего делокализационного индекса. Так, расчеты на уровне CCSD(full)/aug-cc-pVTZ для ряда двухатомных молекул в равновесной геометрии (здесь и далее **SET\_D**) показывают наличие некоторой зависимости между левой частью (18) и значением  $\delta(\Omega, \Omega')$ , удовлетворительно описываемой линейным законом (Рис. 14). Отметим, что для расчета  $\delta(\Omega, \Omega')$  в данном случае использовали приближение Мюллера [68] для 2-МП.

### 2.1.2. Обменно-корреляционный вклад в энергию взаимодействия и прочность топологического связывания

Хотя возможность получения информации об интегральной метрике делокализации  $\delta(\Omega, \Omega')$  из анализа 1-МП сама по себе имеет принципиальную ценность, с точки зрения практических исследований более предпочтительными являются оценки прочности межатомных взаимодействий в терминах энергии и ее вкладов.

Свойство орбитальной инвариантности дескрипторов в ТАМ позволяет однозначно связать делокализационный индекс с обменно-корреляционным вкладом в энергию взаимодействия топологических атомов, путем разложения последнего в ряд Тейлора по степеням межъядерных расстояний. Так, известно [71], что с хорошей точностью величина  $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$  может быть аппроксимирована как:

$$V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} \cong -\frac{\delta(\Omega, \Omega')}{2 |\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|}. \quad (19)$$

Другими словами, МКП позволяют аппроксимировать по крайней мере межатомную часть наиболее сложной для расчета обменно-корреляционной энергии при помощи рассмотрения феномена (де)локализации. На основании результатов, полученных в параграфе 2.1.1, логично предположить, что прочность топологического связывания может быть использована и для оценок  $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$ . Однако, поскольку выражение (19) является приближенным, а статистическая достоверность линейной регрессии  $\delta(\Omega, \Omega')$  и прочности топологического связывания не столь высока (Рис. 14), приближенный функционал для обменно-корреляционной составляющей *in situ* энергии взаимодействия требует введения дополнительных параметров [72]. Соответствующие параметры следуют из анализа физической размерности интеграла в левой части (18).

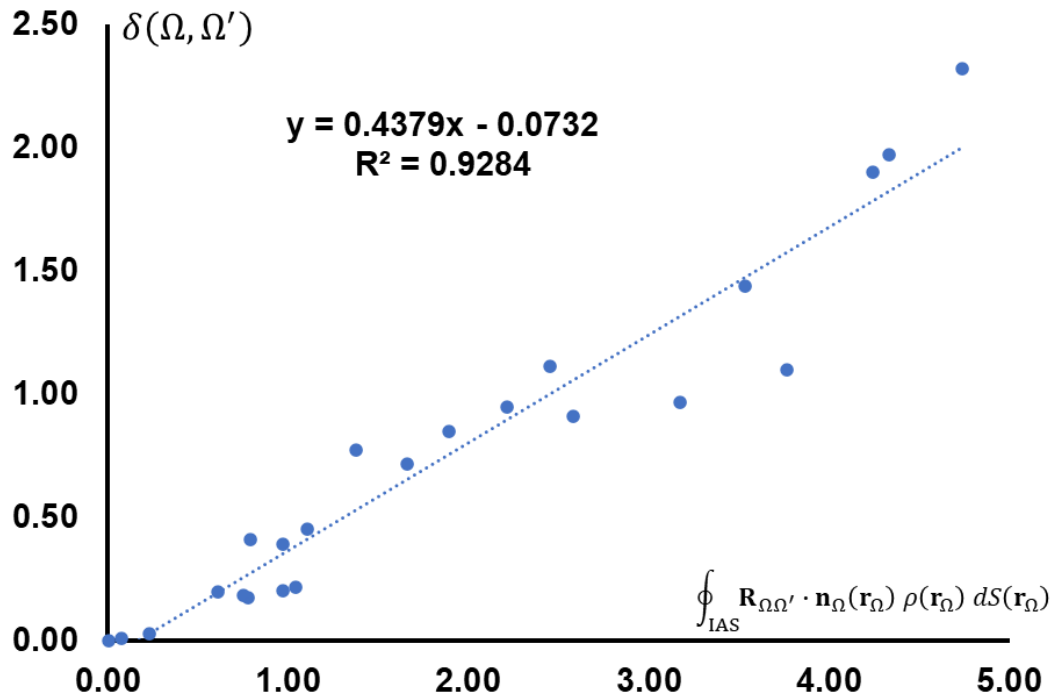


Рис. 14. Зависимость между делокализационным индексом и прочностью топологического связывания (в терминах заселения межатомной поверхности) для набора **SET\_D** двухатомных молекул в их равновесных геометриях. Обе величины приведены в а.е.

Размерность интеграла  $\oint_{IAS} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) dS(\mathbf{r}_{\Omega})$  либо равна просто заряду (потенциал·расстояние) для классического рассмотрения  $\mathbf{n}_{\Omega}$  как безразмерного нормального

вектора, либо равна заряд·расстояние (потенциал·расстояние<sup>2</sup>) при условии  $[\mathbf{n}_\Omega] =$  расстояние [73,74]. В то же время в простейшем приближении локальной плотности Дирака [75] (local density approximation, LDA) обменная энергия система также может быть записана при помощи теоремы Стокса как сумма объемных и поверхностных интегралов, аналогичных таковым в (6). В этом случае образование топологического связывания для двухатомной системы легко переформулируется в заселенность межатомной поверхности (очевидно, совпадающей с межатомной поверхностью из топологии электронной плотности благодаря использованию LDA) плотностью обменной энергии  $v_{eeX}(\mathbf{r})$ :

$$\int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_\Omega) v_{eeX}(\mathbf{r}_\Omega) + \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega'}) = \frac{1}{3} \oint_{\text{IAS}} dS(\mathbf{r}_\Omega) v_{eeX}(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} \left\{ \int_{\Omega} d\tau(\mathbf{r}_\Omega) \nabla(v_{eeX}(\mathbf{r}_\Omega)) \cdot \mathbf{r}_\Omega + \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \nabla(v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega'})) \cdot \mathbf{r}_{\Omega'} \right\}. \quad (20)$$

Для двухатомной системы выражение (20) дает общую обменную энергию системы в приближении Дирака, причем объемные интегралы в правой части (20) должны отвечать внутриатомным вкладам, а поверхностный интеграл – вкладу межатомного взаимодействия. С учетом  $v_{eeX}(\mathbf{r}) = -3/4 (3/\pi)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$  поверхностный интеграл в (20) также имеет размерность заряда (потенциал·расстояние).

Таким образом, для получения размерности энергии поверхностные интегралы из (18) и (20) необходимо привести либо к расстоянию, либо к расстоянию в квадрате. При этом неочевидным оказывается и показатель степени для функции электронной плотности в подынтегральном выражении. Руководствуясь этими соображениями и наличием линейной зависимости прочности топологического связывания и делокализационного индекса, можно предложить следующий функционал  $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$ :

$$V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} = \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{\text{IAS}} dS(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega)^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) + b, \quad (21)$$

где  $k$  и  $b$  – параметры линейной регрессии, а параметры  $p_1$  и  $p_2$  – дополнительные параметры, которые могут быть определены при помощи методов нелинейной оптимизации. Очевидно, что в случае работоспособности данной модели, свободный член  $b$  должен оказаться близок к нулю, тогда как параметры  $p_1$  и  $p_2$  не могут сильно отклоняться от единицы.



Итеративное уточнение методом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно [76–79] и в рамках линейной регрессии на основании данных для набора **SET\_D** (базис aug-cc-pVTZ) действительно показывает, что наилучшее согласие правой и левой части модели (21) наблюдается для параметров  $p_1$  и  $p_2$  слегка превышающих единицу и значения свободного члена меньше 0.01. При этом статистическая достоверность увеличивается при использовании пост-хартрифовских методов расчета (Рис. 15): значения  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $k$  и  $b$  составляют, соответственно, 1.293, 0.737, -0.450, -0.010 для HF расчетов ( $R^2$  0.9819), и 1.113, 1.094, -0.416 и -0.001 для CCSD(full) расчетов ( $R^2$  0.9963). Отметим, что как и в параграфе 2.1.2 полученные результаты основываются на приближении Мюллера [68] для 2-МП.

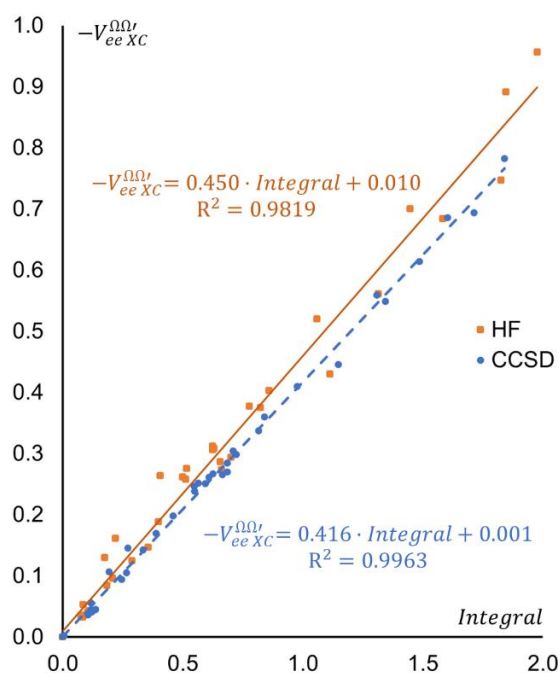


Рис. 15. Линейные зависимости между  $-V_{eeXC}^{\Omega'}$  и правой частью (21) в зависимости от полноты учета динамической корреляции электронов (в а.е., значения  $p_1$  и  $p_2$  равны 1.293 и 0.737 для HF и 1.113 и 1.094 для CCSD(full)) в наборе **SET\_D**.

Очевидно, что указанные наборы параметров не могут считаться физически обоснованными, однако пологий характер минимума на пространстве уточняемых параметров позволяет рассмотреть модель, по крайней мере более корректную с точки зрения физической размерности величин. Так, при  $p_1 = p_2 = 1$  и для безразмерного вектора  $\mathbf{n}_\Omega$  коэффициент пропорциональности  $k$  должен становиться также безразмерным. В этом случае

линейная регрессия для данных CCSD(full) расчетов приводит к следующему линейному закону:

$$V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} \approx \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) \quad (22)$$

При этом аппроксимация (22) характеризуется высоким фактором детерминации ( $R^2=0.991$ , Рис. 16), а значение коэффициента  $k = 0.327$  отлично согласуется со следствием теоремы гипервириала (9). Другими словами, обменно-корреляционный вклад в *in situ* энергию связывающего взаимодействия топологических атомов фактически определяется прочностью топологического связывания в терминах заселенности электронами межатомной поверхности с учетом кривизны последней.

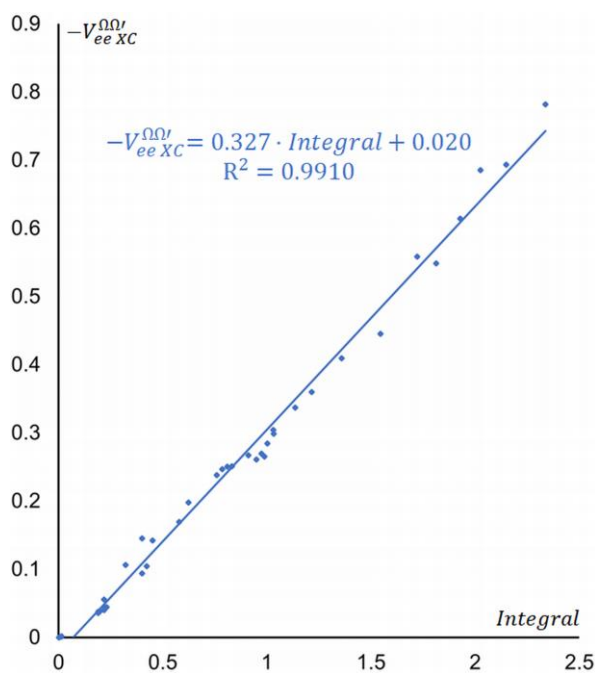


Рис. 16. Линейная зависимость между  $-V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$  и правой частью (22) (в а.е.) для результатов метода CCSD(full) в ряду систем **SET\_D**.

### 2.1.3. Тренды для точной матрицы плотности второго порядка

Как уже было упомянуто, для расчета точной энергии электронной подсистемы и ее вкладов требуется знание матрицы плотности второго порядка 2-МП, которая может быть получена напрямую из пост-хартрифовских расчетов или может быть приближена через недиагональные элементы 1-МП. В принципе информация о 2-МП позволяет рассчитать не только электронную энергию, но и вклады в другие свойства системы, по крайней мере те

наблюдаемые, которые могут быть представлены через производные электронной энергии. При этом для многочастичной волновой функции, а значит и для 2-МП на ее основе, получаемых из невариационных методов (типа метода связанных кластеров), теорема Гельмана-Фейнмана [41] не выполняется, что требует для расчета корректных производных энергии проводить процедуру т.н. релаксации матрицы плотности при помощи метода неопределенных множителей Лагранжа. Сама по себе процедура релаксации является достаточно сложной с алгоритмической точки зрения и требует значительных вычислительных ресурсов. Так, для молекулы метанола в базисе, содержащем 232 контрактированные атом-центрированные функции, релаксированная матрица 2-МП может занимать до 9 Гб.

Напомним, что результаты, обсуждаемые в параграфах 2.1.1 и 2.1.2, получены на основании одного из наиболее часто используемых приближений к точной матрице плотности второго порядка, разработанного Мюллером на основании анализа натуральных орбиталей [68]. Известно, что данное приближение работает удовлетворительно для систем, содержащих атомы не старше третьего периода [70]. Вместе с тем, как с методологической, так и с прикладной точки зрения важно проверить работоспособность прочности топологического связывания как метрики для оценки  $\delta(\Omega, \Omega')$  и  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ , полученных из точных 2-МП. Важно, что для расчета самой электронной энергии и ее вкладов достаточно использовать нерелаксированную 2-МП, что существенно упрощает задачу.

Для рассмотренных выше равновесных двухатомных систем **SET\_D** расчет  $\delta(\Omega, \Omega')$  и  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$  из точной 2-МП показывает, что обнаруженные зависимости этих величин от прочности топологического связывания (Рис. 14 и Рис. 16) оказываются даже более достоверными в отсутствие приближений к обменно-корреляционной части матрицы плотности (см. Рис. 17). Отметим, что, как и в случае приближения Мюллера, более достоверной оказывается корреляция прочности топологического связывания с  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ . Таким образом, можно полагать, что обнаруженные тренды не являются артефактом приближений к 2-МП, а для оценки  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ , по крайней мере в двухатомном случае, достаточно иметь в распоряжении след 1-МП надлежащего качества.

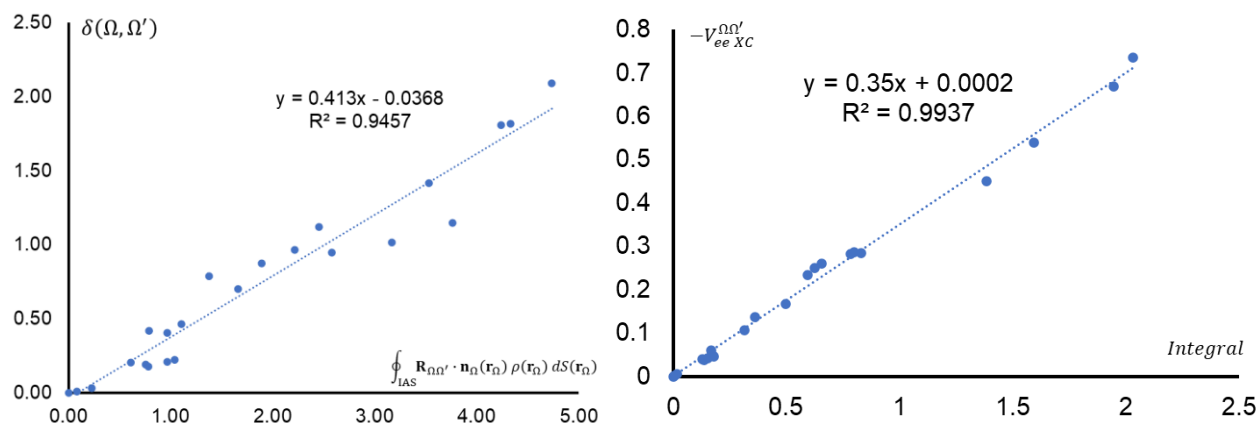


Рис. 17. Зависимости  $\delta(\Omega, \Omega')$  и  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}_{XC}$ , рассчитанных из точной нерелаксированной 2-МП (CCSD(full)/aug-cc-pVTZ), от прочности топологического связывания для некоторых двухатомных молекул.

Результаты, изложенные в последних двух параграфах, подтверждают тезис о том, что топологическая связь является индикатором привилегированного канала обменного взаимодействия между атомами [80]. Этот тезис, однако, отвечает булевой логике: топологическая связь (межатомная поверхность, КТ (3,-1), связевый путь) между атомами появляется тогда, когда обменное взаимодействие между ними достаточно велико. В литературе неоднократно и безуспешно поднимался вопрос о конкретном значении  $V_{ee}^{\Omega\Omega'}_{XC}$ , которое являлось бы «достаточным» для формирования топологической связи. В этом смысле зависимости (21) и (22) являются явным указанием на наличие не только качественной булевой логики «большое значение  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}_{XC}$  – наличие топологической связи», но и на количественную взаимосвязь квантового вклада в in-situ энергию и прочности связывания между топологическими атомами.

## 2.2. Многоатомные системы и частный случай невалентных взаимодействий

Очевидно, что представленные в разделе 2.1. результаты без обобщения на многоатомные системы могут рассматриваться только как proof of concept и не представляют практического интереса. В рамках ТАМ можно предложить три способа подобного обобщения: 1) пренебрежение парными взаимодействиями между топологически несвязанными атомами, 2) переход от свойств топологических связей к потокам свойств конкретного атомного бассейна и 3) рассмотрение топологической связи как совокупности всех межатомных взаимодействий, разграниченных заданной поверхностью.

В первом случае фактически предполагается, что топологические связи являются основным источником обменно-корреляционного вклада в энергию межатомных взаимодействий. Несмотря на явную аналогию с удобной классической моделью валентного штриха Льюиса, подобное рассмотрение, очевидно, является чрезвычайно грубым приближением. В свою очередь, определение обменно-корреляционных вкладов в энергию взаимодействия атома из свойств его бассейна предполагает анализ всей поверхности атома, независимо от числа его топологических связей. Другими словами, второй способ обобщения требует знания о вкладах каждой пары атомов в конкретную межатомную поверхность, что приводит к необходимости построения комбинаций (6), некоторым образом взвешенных для каждого конкретного атома, что нарушает правила работы с коммутаторами (см. также параграф 1.2.2). В некотором смысле второй способ сводится к третьему, предполагающему, что свойства межатомной поверхности являются следствием взаимодействия двух (много)атомных фрагментов, разграниченных этой поверхностью.

Работоспособность третьего способа обобщения легко продемонстрировать вместе с проблемой приближения общей обменно-корреляционной энергии взаимодействия атомов через вклады от топологически связанных пар. Как уже было упомянуто, локализация на основе 1-МП не позволяет получить гиперграф связности атомов: топологическое связывание подразумевает, что разрыв взаимодействия должен приводить к образованию ровно двух фрагментов. Логично предположить, что направление такого “разрыва” должно отвечать наибольшему изменению в траекториях градиента электронной плотности. Поскольку для оценки обменно-корреляционной энергии используется модель с квазиединичным межъядерным вектором (см. (21) и (22)), выбор его направления, очевидно, определяется только условием наибольшей ортогональности IAS для максимизации влияния кривизны межатомной поверхности. Другими словами, в качестве  $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$  достаточно использовать межъядерный вектор для пары атомов, разделенных межатомной поверхностью.

Расчет набора малых многоатомных систем (CCSD/aug-cc-pVTZ в равновесном состоянии, SET\_M) действительно показывает [19], что модель (22) недооценивает обменно-корреляционную энергию взаимодействия топологически связанных атомов, но оказывается вполне достоверной для оценки  $V_{ee}^{AB}{}_{XC}$ , где A и B – (много)атомные фрагменты, содержащие топологически связанные атомы  $\Omega$  и  $\Omega'$  (Рис. 18). Это хорошо согласуется с тем фактом, что поток плотности через межатомную поверхность вдоль межъядерного вектора фактически

отвечает выравниванию относительно этого направления траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  внутри области, необязательно содержащей только один аттрактор  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\oint_{\text{IAS}} ds(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) = - \int_{\Omega'} d\tau(\mathbf{r}_{\Omega'}) \nabla\rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) \cdot \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} . \quad (23)$$

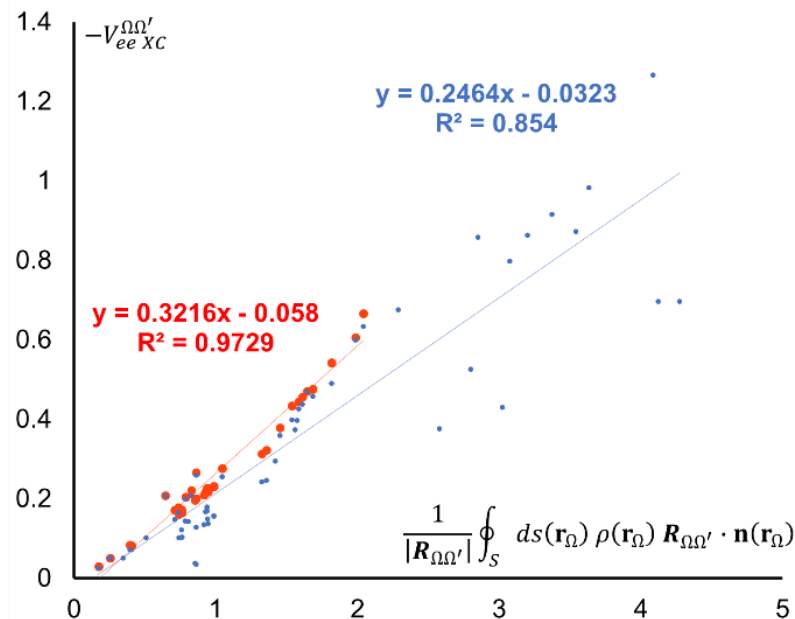


Рис. 18. Корреляции между прочностью связывания и значениями  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}/X_C$  для конкретной пары связанных атомов (синим) и для межфрагментного случая (красным) в малых многоатомных молекулах **SET\_M**.

Другими словами, модель (22) (а значит и функционал (21), на котором она основана) может быть использована и для оценки обменно-корреляционного вклада в энергию взаимодействия любых двух топологически связанных фрагментов, объединение которых дает полную многоатомную систему. Хорошим примером являются невалентные межмолекулярные взаимодействия в бимолекулярных ассоциатах – важный объект исследований, как с точки зрения проверки работоспособности разрабатываемых моделей на границе вычислительной точности (ТАМ при их описании нередко противоречит классическим подходам, см. Введение), так и с учетом возможностей получения функции  $\rho(\mathbf{r})$  в молекулярных кристаллах методами рентгеновской дифракции [81].

### 2.2.1. Вклады в энергию невалентных взаимодействий в координатном пространстве

Квантово-химические расчеты широкого ряда изолированных ассоциатов, стабилизированных различными типами невалентных взаимодействий (**SET\_N**, основанный

на известном тестовом наборе S66 [82,83], однако в целях репрезентативности выборки (содержащий значительную долю более слабых невалентных взаимодействий), в сочетании с нелинейной оптимизацией параметров в (21) показывают, что величина  $V_{eeXC}^{AB}$  (A и B – взаимодействующие молекулы) хорошо коррелирует с прочностью топологического связывания независимо от уровня теории и приближений к 2-МП (Рис. 19) [84].

Важно, что оптимизированные параметры для результатов CCSD расчетов (1-МП и точная нерелаксированная 2-МП) весьма хорошо согласуются с таковыми для двухатомных молекул (см. параграф 2.1.2). Это является опосредованным аргументом в пользу работоспособности метрики прочности топологической связи как способа оценки обменно-корреляционной энергии. Превосходное качество показывает и зависимость  $V_{eeXC}^{AB}$  от заселения межатомной поверхности, полученных в приближении 1-МП функционала PBE0. Наконец, функционал (21) оказывается работоспособным и для оценки  $V_{eeXC}^{AB}$  качества уровня точной 2-МП из приближения PBE0 для следа 1-МП. Последний результат находится в согласии с современными взглядами на теории функционала плотности и позволяет предполагать применимость разработанного метода при анализе экспериментальной функции электронной плотности, полученной, например, в виде мультипольного разложения [85].

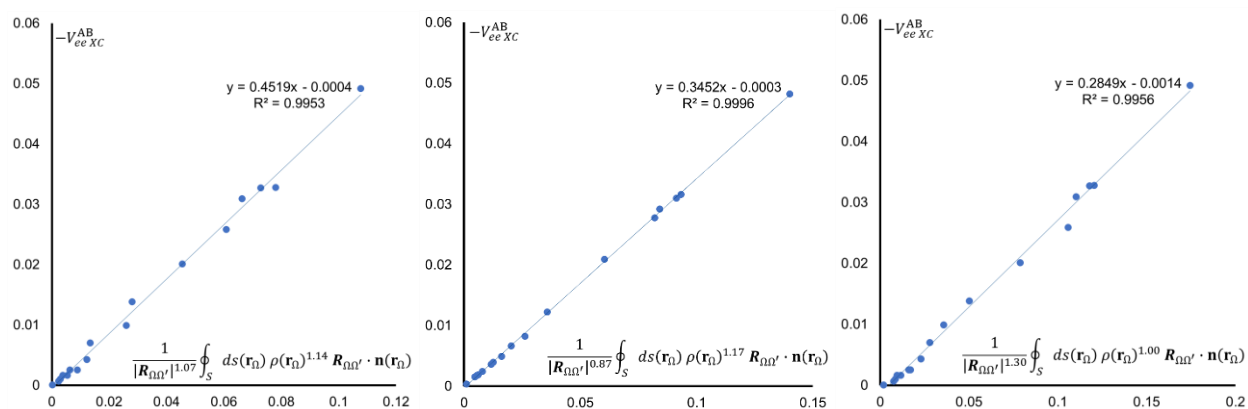


Рис. 19. Зависимости  $-V_{eeXC}^{AB}$  от прочности межмолекулярного топологического связывания (21) в ряду бимолекулярных ассоциатов SET\_N, рассчитанные с использованием различных приближений для обменно-корреляционной энергии и функции  $\rho(\mathbf{r})$ . Слева – данные расчета CCSD/сс-pVTZ (точная нерелаксированная 2-МП); в середине – данные расчета PBE0-D3/aug-сс-pVTZ (приближение к 2-МП на основе функционала PBE0); справа – данные для электронной плотности в равновесной геометрии PBE0-D3/aug-сс-pVTZ против  $-V_{eeXC}^{AB}$ , рассчитанной из точной 2-МП (CCSD) в той же геометрии.

Говоря о химически трактуемых взаимодействиях между атомами, примером которых являются невалентные, необходимо напомнить, что любая химическая связь является всего лишь модельным представлением, используемым для упрощения сложной квантово-механической картины строения многоэлектронных систем. В этом смысле методы разложения энергии, подобные IQA, являются особенно ценными для теоретико-химических исследований, поскольку позволяют рассматривать экспериментально измеримую или теоретически рассчитываемую энергию связи через призму модельных вкладов в рамках удобной, устоявшейся химической терминологии и, таким образом, выявлять переносимые компоненты прочности межатомных взаимодействий для направленного дизайна новых соединений с заданными свойствами. Здесь имеет смысл упомянуть такие схемы разложения энергии, как подходы с разбиением на орбитальные вклады типа NEDA [51], подход супермолекулы [86] и, в особенности, подходы, основанные на теории возмущений [87–89], разработанные специально для случая невалентных взаимодействий – интересных объектов исследования в силу сложности прогнозирования их структурных предпочтений и их особого влияния на свойства конденсированных сред. По сравнению с IQA перечисленные схемы разложения энергии, однако, основываются на методах локализации орбиталей.

Независимо от схемы разложения энергии, отличительной особенностью слабых невалентных взаимодействий являются сравнительно малый перенос заряда, неизменность электронной конфигурации и пренебрежимо малый вклад релаксации ядерного остова при их разрыве. С точки зрения формализма IQA релаксация структуры в этом случае состоит исключительно из деформации атомных бассейнов ( $E_{rel} = E_{def}$ ) и выражение для энергии диссоциации (14) может быть сведено к т.н. энергии взаимодействия  $E_{int}$ :

$$E_{int} = V_{ee\ X C}^{AB} + V_C^{AB} + E_{def}, \quad (24)$$

где первые два слагаемых отвечают разложению  $E_{in-situ}$  на обменно-корреляционный и кулоновский вклады, а  $E_{def}$  включает в себя как эффекты уплотнения бассейнов, так и их деформацию за счет переноса заряда. Очевидно, что для реализации стабильного ассоциата значение  $E_{in-situ}$  должно быть отрицательным и по абсолютной величине быть больше, чем всегда положительная энергия деформации.

Квантово-химические расчеты для набора SET\_N (PBE0-D3/aug-cc-pVTZ, приближение функционала PBE0 для обменно-корреляционной части 2-МП) демонстрируют особую роль обменно-корреляционных вкладов в стабилизации невалентно связанных бимолекулярных ассоциатов. Так, несмотря на то что некулоновский вклад в общую энергию связанной



системы составляет лишь от 3.99% до 17.06%, величина  $V_{eeXC}^{AB}$  во всех случаях оказывается отрицательна и играет роль главного стабилизирующего вклада в энергию невалентного взаимодействия  $E_{int}$ . В среднем,  $V_{eeXC}^{AB}$  вносит до 87.35% в  $E_{in-situ}$  и варьирует от 70.29% для  $H_2O...CH_3C(O)NHCH_3$  (наиболее прочная водородная связь в SET\_N, очевидно, характеризующаяся большим электростатическим вкладом) до 100%. Кулоновский вклад  $V_C^{AB}$ , в свою очередь, занимает лишь 12.75% от  $E_{in-situ}$  и оказывается фактически равным нулю (с учетом погрешностей интегрирования) для димеров благородных газов и ассоциатов типа  $SiH_4...BF_3$ , стабилизированных ненаправленными слабыми взаимодействиями с незначительной электростатической компонентой. Максимальные относительные значения  $V_C^{AB}$  ожидаемо наблюдаются для ассоциатов, составленных из сильно полярных молекул ( $H_2O...CH_3C(O)NHCH_3$ ,  $CCl_3OH...H_2O$ ,  $H_2O...H_2O$ ).

Все три вклада в энергию невалентного взаимодействия (см. выражение (24)) явно зависят друг от друга и, таким образом, также коррелируют и с  $E_{in-situ}$  (Рис. 20):

$$E_{in-situ} = (V_C^{AB} + V_{eeXC}^{AB}) \approx 4V_C^{AB} \approx \frac{3}{4} V_{eeXC}^{AB}; E_{def} \approx -V_{eeXC}^{AB} \quad (25)$$

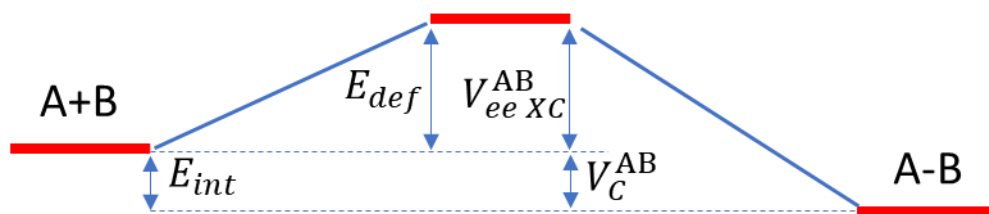


Схема 1. Диаграмма образования (разрыва) невалентного взаимодействия с точки зрения подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов.  $E_{def} \approx -V_{eeXC}^{AB}$ ,  $E_{in-situ} = (V_C^{AB} + V_{eeXC}^{AB}) \approx 4V_C^{AB}$ .

При этом величина  $V_{eeXC}^{AB}$ , зависящая от прочности топологического связывания (см. начало раздела 2.2), компенсирует положительную энергию деформации, тогда как наиболее важную роль в стабилизации ассоциата играет кулоновский вклад (Схема 1). Очевидно, что последний эффект находится в согласии с классическим рассмотрением природы невалентных взаимодействий. Необходимо отметить, что коэффициент корреляции между  $V_{eeXC}^{AB}$  и  $E_{def}$  значимо больше, чем таковой для корреляции  $V_C^{AB}$  и  $E_{int}$ . По всей видимости, основную роль в наблюдаемой взаимосвязи энергетических вкладов играет логичная компенсация деформации атомных бассейнов за счет образования новых межатомных поверхностей ( $V_{eeXC}^{AB}$  вклад), тогда как кулоновский вклад не сильно нарушает общий тренд в силу своей малости. Важно, что зависимость между  $V_{eeXC}^{AB}$  и  $E_{def}$  несколько ухудшается с

увеличением прочности взаимодействия: по всей видимости, деформация в этом случае определяется в том числе и кулоновскими силами. Дополнительные исследования демонстрируют, что взаимная компенсация  $V_{eeXC}^{AB}$  и  $E_{def}$  наблюдается только для взаимодействий с формально малым ковалентным вкладом: деформация электронной структуры при разрыве взаимодействия должна приводить к переносу заряда между А и В не более, чем на 0.1e, а делокализационный индекс между А и В должен быть менее 0.5.

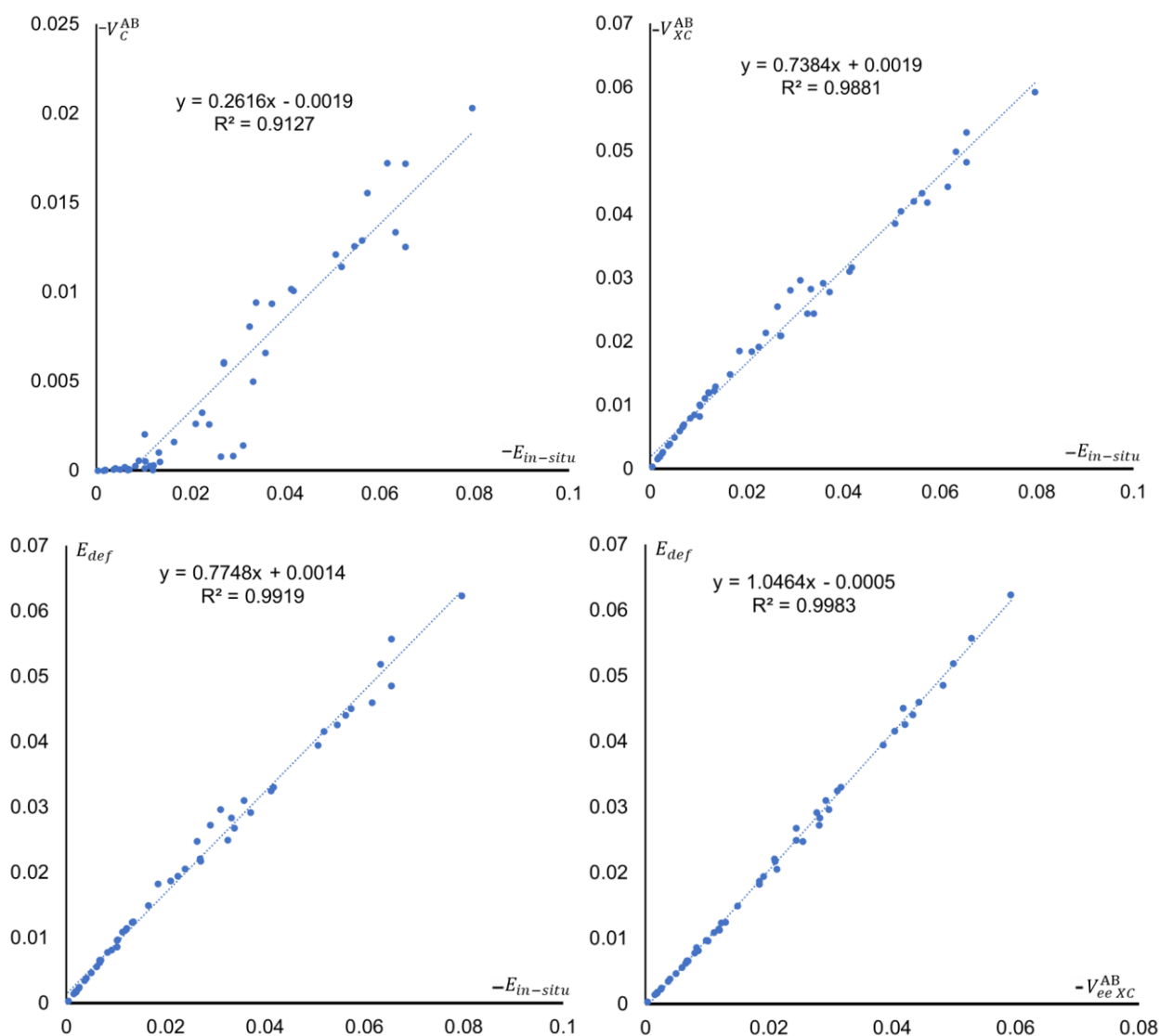


Рис. 20. Взаимосвязь вкладов в  $E_{int}$  для набора бимолекулярных ассоциатов SET\_N.

Наблюдаемая взаимозависимость энергетических вкладов позволяет оценить не только  $V_{eeXC}^{AB}$  (средняя ошибка 1.9 ккал·моль<sup>-1</sup>), но и остальные вклады на основании прочности топологического связывания в рамках модели (22) (Рис. 21). При этом в полном согласии со сказанным выше наименее хорошо описывается кулоновский вклад. Это особенно хорошо

видно для более прочных взаимодействий, т.е. в случаях, когда само значение  $V_C^{AB}$  оказывается больше, что свидетельствует о большем изменении электростатического вклада в полную энергию при образовании взаимодействия, потенциально влияющим на деформацию электронной структуры. Соответственно для слабых взаимодействий (например, в димерах благородных газов) увеличивается точность оценок и  $V_{eeXC}^{AB}$  и энергии деформации  $E_{def}$ , которая в этом случае, в основном, описывает изменение объемов бассейнов при их неизменной заселенности и слабо зависит от перестройки электронной структуры (в том числе и за счет переноса заряда) под действием кулоновских сил.

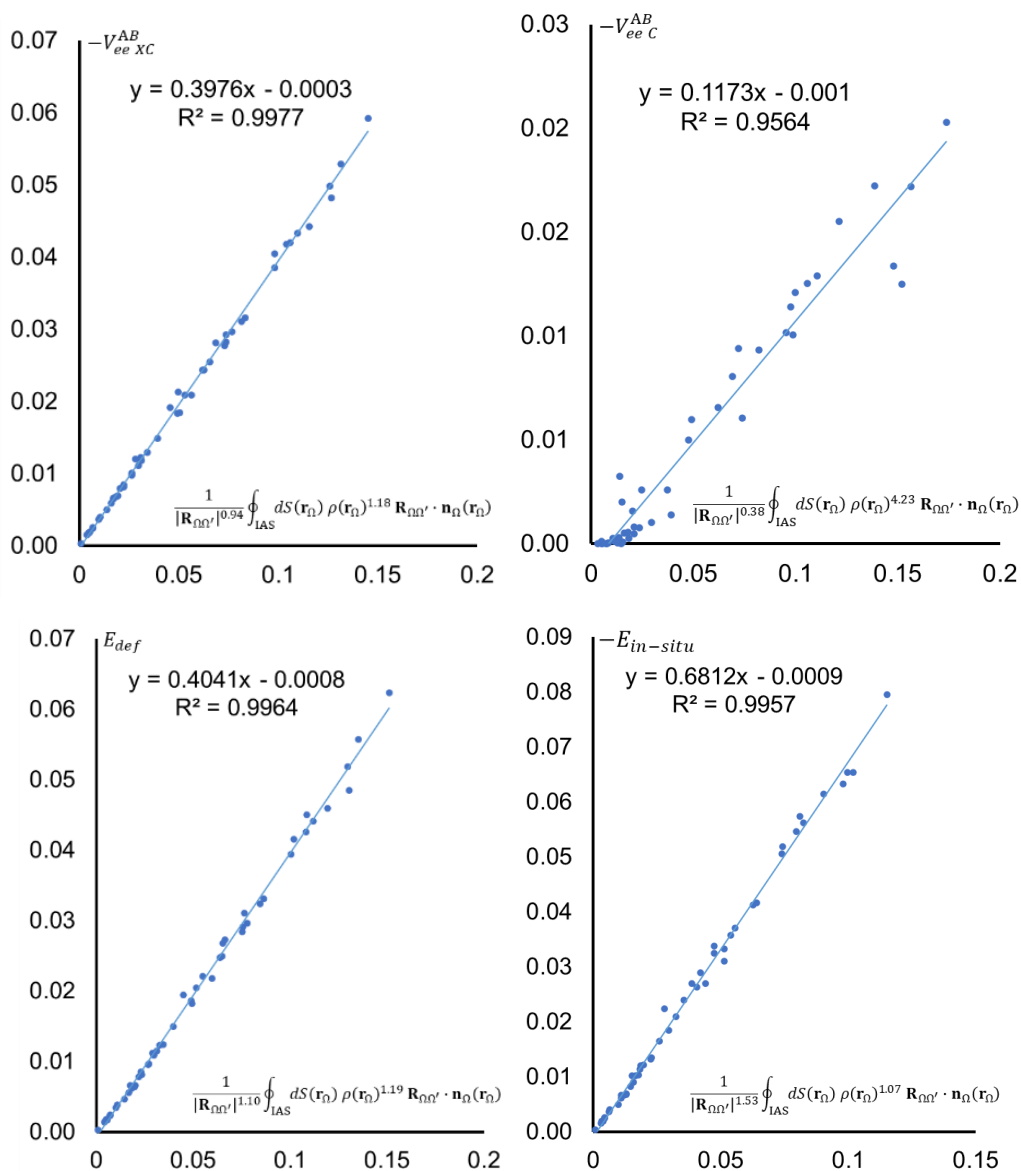


Рис. 21. Зависимость вкладов в  $E_{int}$  от прочности топологического связывания для ряда модельных бимолекулярных ассоциатов SET\_N.

Отсюда следует, что для любых взаимодействий с одинаковым влиянием кулоновских сил на деформацию атомных бассейнов (например, близким к нулю, как в случае невалентных взаимодействий) также должна наблюдаться взаимозависимость вкладов (24) в  $E_{int}$ . Другими словами, при заданном  $V_C^{AB}$  обменно-корреляционный вклад  $V_{eeXC}^{AB}$  и  $E_{def}$  в том же смысле должны компенсировать друг друга с точностью до постоянных энергетических эффектов перестройки электронной структуры. Взаимодействия с одинаковым  $V_C^{AB}$  же относительно легко прогнозируются на основании его мультипольного разложения: логика системы точечных зарядов (их величина и расположение), повсеместно используемая в теоретической химии, очевидно, будет предсказывать близость  $V_C^{AB}$ . Для таких случаев механика топологического атома позволяет заключить, что суммарная прочность топологического связывания некоторого фрагмента А, определяющая значение  $\sum_B V_{eeXC}^{AB}$ , не может быть больше некоторого определенного значения, отвечающего компенсации максимально возможной деформации бассейнов А в энергетически выгодной многоатомной системе. С учетом обнаруженной зависимости между вкладами это позволяет предполагать наличие эффекта насыщаемости прочности топологического связывания и, соответственно, насыщаемости энергии взаимодействия  $E_{int}$ . Верификация этого предположения будет дана в главе 5.

### 2.2.2. Энергия взаимодействий с малым кулоновским вкладом из заселенности межатомной поверхности

С учетом обнаруженных взаимосвязей (25) (для взаимодействий с малым ковалентным вкладом), разложения энергии взаимодействия (24) и высокой статистической достоверности оценок вкладов в  $E_{int}$  (Рис. 21) можно предложить метод оценки  $E_{int}$  из свойств топологического связывания. Очевидно, что использование свойств системы в связанном состоянии для подобных оценок, с одной стороны, может существенно ускорить вычисление  $E_{int}$  для больших систем, а с другой – по аналогии с традиционно используемыми в рамках ТАМ полуэмпирическими схемами открывает возможность выделения связывающих, «опорных» вкладов в общую энергию взаимодействия.

Для набора SET\_N нелинейная оптимизация модели (21) относительно значений  $E_{int}$ , рассчитанных на уровне PBE0-D3/aug-cc-pVTZ как разность энергии равновесного ассоциата и энергии двух молекул в тех же геометриях на расстоянии 100 Å друг от друга (для снятия

проблемы суперпозиции базисного набора), действительно приводит к достаточно точной аппроксимации (Рис. 22, слева):

$$E_{int} \approx - \sum_{IAS'} \frac{0.34}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{2.43}} \oint_{IAS'} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{0.98} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega}), \quad (26)$$

где суммирование ведется по всем межатомным поверхностям  $IAS'$ , разделяющим два молекулярных фрагмента. Свободный член регрессии, при этом, составляет менее  $4 \cdot 10^{-4}$  а.е., а значения средней и максимальной абсолютной ошибки оценки  $E_{int}$  равны, соответственно,  $5.8 \cdot 10^{-4}$  а.е. ( $0.36$  ккал·моль $^{-1}$ ) и  $1.7 \cdot 10^{-3}$  а.е. ( $1.07$  ккал·моль $^{-1}$ ).

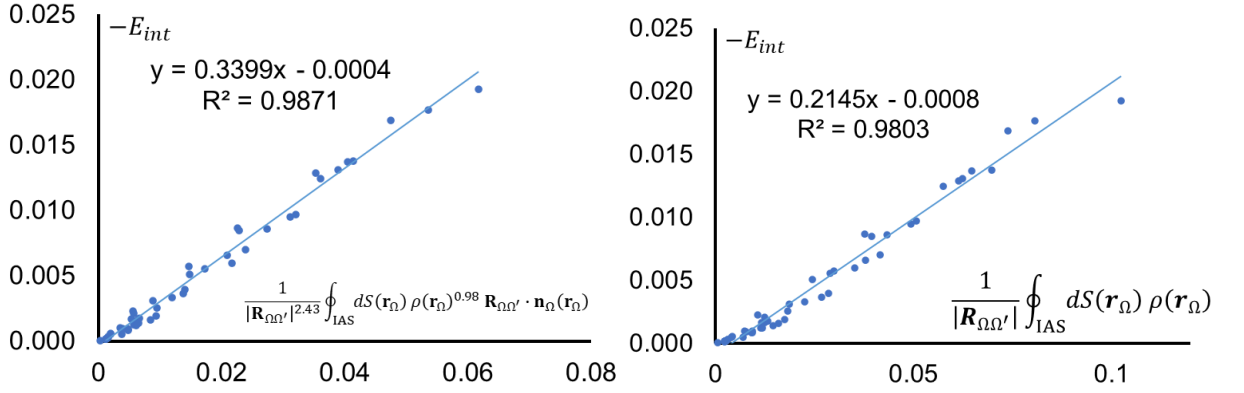


Рис. 22. Результаты линейной регрессии (26) (слева) и (27) (справа) для оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в **SET\_N**.

Напомним, что несмотря на наличие явного физического смысла для а) зависимости  $V_{eeXC}^{AB}$  от заселенности межатомной поверхности (см. раздел 2.1 выше) и б) компенсации вклада  $V_{eeXC}^{AB}$  энергией деформации (см. параграф 2.2.1), прочность топологического связывания достаточно плохо описывает кулоновский вклад в  $E_{in-situ}$ . Это объясняет достаточно большое значение степени для межъядерного расстояния в (26) и делает этот метод оценки  $E_{int}$  (26) лишь весьма хорошим приближением. В то же время, при уменьшении энергии взаимодействия малый кулоновский вклад  $V_C^{AB}$  стремится к нулю достаточно быстро – в предельном случае бесконечно слабого взаимодействия оценку  $E_{int}$  из прочности топологического связывания можно считать точной.

Необходимо отметить, что одной из проблем использования (26) является ресурсозатратность расчета поверхностных интегралов от скалярных произведений: в частности, могут возникать сложности при расчете локальной кривизны поверхности, требуемой для вычисления значений  $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega})$ , и операции возведения в степень. Эти затруднения, однако, могут быть преодолены с учетом некоторых обоснованных допущений.

Например, оптимизированные для поверхностного интеграла в (26) значения параметров  $p_1 = 0.98$  и  $p_2 = 2.43$  оказываются достаточно близки к значениям  $p_1 = 1$  и  $p_2 = 2$ , предложенным Р. Бейдером для перевода физической размерности интеграла в единицы энергии [74]. В то же время, для взаимодействий с малым влиянием кулоновских сил на деформацию бассейнов (и, соответственно, с малым вкладом  $V_C^{AB}$ ) кривизна IAS близка к нулю:  $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}_{\Omega}) \rightarrow |\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|$ . С учетом вышесказанного можно предложить более простую регрессионную модель [90] для оценки энергии взаимодействия (абсолютное значение свободного члена менее  $6 \cdot 10^{-4}$ ):

$$E_{int} \approx - \sum_{IAS'} \frac{0.215}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS'} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}). \quad (27)$$

Соответствующий линейный тренд (Рис. 22, справа) также дает сравнительно малые погрешности в оценке  $E_{int}$ : средняя абсолютная ошибка  $< 0.61$  ккал·моль<sup>-1</sup> и максимальное отклонение в 3.03 ккал·моль<sup>-1</sup>. Несмотря на упрощенный характер модели (27), она характеризуется некоторым преимуществом по сравнению с (26). Напомним, что последняя, хотя и основывается на взаимосвязи топологических дескрипторов связывания и вкладов в энергию взаимодействия, является результатом нелинейной оптимизации, проведенной для компенсации связанных с оценкой  $V_C^{AB}$  ошибок. В то же время, результаты, изложенные в п. 2.2.1, явно указывают на ключевую роль именно кулоновского вклада в стабилизации ассоциата, что хорошо согласуется с формальной интерпретацией (27) как кулоновского потенциала, продуцированного полем IAS'.

Использованию (26) и (27) для получения достаточно точных оценок энергии межмолекулярных взаимодействий препятствуют две проблемы. Так, хотя тренировочный набор SET\_N и содержит самые различные типы невалентных взаимодействий (водородные связи, галогенные связи обоих типов, X...л взаимодействия, л...л взаимодействия, Н...Н и дисперсионные взаимодействия), его нельзя назвать однозначно репрезентативным. В этом смысле требуется проведение систематической верификации данного метода в смысле сравнения с экспериментальными данными и данными высокоуровневых квантово-химических расчетов (см. главы 5 и 6).

Важно, что эти методы оценки  $E_{int}$  могут быть распространены и на более прочные взаимодействия в тех случаях, когда разрыв взаимодействия не приводит к значительному возмущению состояния топологических фрагментов: т.е. когда влияние кулоновских сил на деформацию бассейнов одинаково или минимально. Примером могут служить координационные связи металл – нейтральный лиганд, причем корреляционные зависимости

наблюдаются даже для существенно ковалентных взаимодействий с переходными металлами. Так, расчеты на уровне PBE0/def2tzvp для набора модельных соединений  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{L}$  (L – донорный лиганд, см. набор SET\_L) показывают, что энергия связи Zn-L, рассчитанная как разность энергии  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{L}$  в равновесной геометрии и энергий фрагментов  $\text{Cl}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$  и L в тех же геометриях с расстоянием металл – донорный атом L, равным 100 Å, достаточно неплохо аппроксимируется моделями типа (26) и (27) (Рис. 23). По сравнению с невалентными взаимодействиями, учет кривизны межатомной поверхности (очевидно, сильно отличающейся от нуля для топологического связывания металл – неметалл) и подгонка показателей степеней в метрике существенно увеличивают точность оценок. Так, средняя и максимальная абсолютная ошибки составляют, соответственно, 2.5 и 6.0 ккал·моль<sup>-1</sup> для «плоского» интеграла и 1.4 и 3.0 ккал·моль<sup>-1</sup> для интеграла с оптимизированными параметрами, также учитывающего распределение локальных кривизн поверхности.

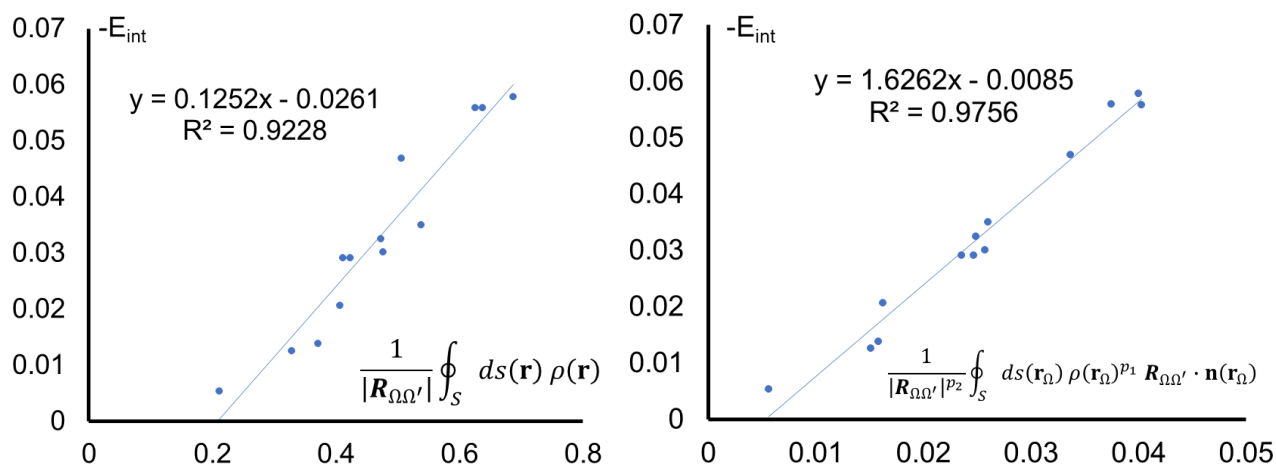


Рис. 23. Оценки энергии координационных связей Zn-L на основании функции  $\rho(\mathbf{r})$  в приближении нулевой кривизны межатомной поверхности (слева) и без оно (справа,  $p_1 = 1.563$  и  $p_2 = 1.433$ ).

### 2.2.3. Энергия слабых взаимодействий из поверхностного вириала

Приближение бесконечно слабого взаимодействия, использованное для обоснования оценки  $E_{int}$  из заселенности межатомной поверхности в п. 2.2.2, позволяет предложить еще один метод таких оценок на основании анализа свойства топологического связывания [90]. Рассмотрим поверхность потенциальной энергии, описывающую простую реакцию образования связанного ассоциата А-В из изолированных многоатомных систем А и В (при этом для простоты представим, что образуется только одна топологическая связь –

соответствующая межатомная поверхность IAS'). Вариационная энергия диссоциации ассоциата формально рассчитывается просто как:

$$E_{diss} = E_{A-B} - E_A - E_B, \quad (28)$$

где вклады в правой части отвечают равновесным состояниям связанного ассоциата и изолированных фрагментов. Напомним, что разрыв слабых невалентных взаимодействий в подавляющем большинстве случаев не приводит к существенной перестройке ядерного остова: геометрии фрагментов до и после разрыва взаимодействия настолько близки, что их можно принять равновесными в изолированном состоянии ( $E_{diss} \cong E_{int}$ ).

Согласно теореме вириала, усредненная по времени кинетическая энергия  $T$  любой системы в механическом равновесии связана с суммой усредненных по времени потенциальных сил  $\mathbf{F}$ , действующих на  $N$  частиц этой системы:

$$2 \langle T \rangle = - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle. \quad (29)$$

Символы усреднения можно опустить, поскольку ожидаемые значения свойств системы можно принять равными значениям в равновесном состоянии. Правая часть (29) фактически отвечает вириалу сил – потенциальной энергии  $V$  всех межчастичных взаимодействий в случае ее степенной зависимости от межчастичного расстояния ( $r^n$ ):

$$- \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i = nV. \quad (30)$$

Для кулоновского потенциала в электростатической системе (например, ассоциаты из атомов в равновесных геометриях) показатель степени  $n = -1$ , что с учетом (29) позволяет записать известное соотношение между кинетической и потенциальной энергией равновесной многоатомной системы:

$$2T = -V. \quad (31)$$

Из (31) и закона сохранения энергии с очевидностью следует, что полная энергия системы может быть выражена через ее потенциальную составляющую:

$$E = \frac{1}{2}V. \quad (32)$$

С учетом (32) и в пренебрежении релаксацией ядерного остова выражение (28) записывается как:

$$E_{int} = \frac{1}{2}V_{A-B} - \frac{1}{2}V_A - \frac{1}{2}V_B. \quad (33)$$



Поскольку в равновесном состоянии на частицы, составляющие систему, действуют только силы Эренфеста, полная потенциальная энергия системы является вириалом этих сил. Согласно ТАМ [91] вириал сил Эренфеста может быть разделен на два вклада: вириал  $\mathcal{V}^\Omega$  суммы сил, действующих на атомные бассейны, ограниченные поверхностью нулевого потока  $\rho(\mathbf{r})$ , и т.н. межбассейные вириалы  $\mathcal{V}^{IAS}$  – от суммы сил, действующих на поверхности атомов. Таким образом, выражение (33) можно записать далее как:

$$E_{int} = \frac{1}{2} \left( \sum_{\Omega} \mathcal{V}_{A-B}^{\Omega} + \sum_{IAS} \mathcal{V}_{A-B}^{IAS} \right) - \frac{1}{2} \left( \sum_{\Omega} \mathcal{V}_A^{\Omega} + \sum_{IAS} \mathcal{V}_A^{IAS} \right) - \frac{1}{2} \left( \sum_{\Omega} \mathcal{V}_B^{\Omega} + \sum_{IAS} \mathcal{V}_B^{IAS} \right). \quad (34)$$

Разрыв бесконечно слабого взаимодействия можно рассматривать как предельный случай колебания фрагментов вокруг общего центра масс, в ходе которого не происходит существенных изменений их электронной структуры. Другими словами, можно предположить, что вириал сил, действующих на атомные бассейны, не изменяется при разрыве взаимодействия. Это позволяет упростить выражение (34):

$$E_{int} = \frac{1}{2} \sum_{IAS} \mathcal{V}_{A-B}^{IAS} - \frac{1}{2} \sum_{IAS} \mathcal{V}_A^{IAS} - \frac{1}{2} \sum_{IAS} \mathcal{V}_B^{IAS}. \quad (35)$$

В то же время единственному значимому изменению электронной структуры отвечает работа сил Эренфеста по разрыву новой поверхности нулевого потока  $IAS'$  между двумя фрагментами, тогда как все остальные межбассейные вириалы для бесконечно слабого взаимодействия также можно считать постоянными:

$$E_{int} = \frac{1}{2} \mathcal{V}_{A-B}^{IAS'}. \quad (36)$$

Очевидно, что равенство (36) легко распространить и на случай ассоциатов с несколькими топологическими связями между фрагментами – достаточно просуммировать межбассейные вириалы для всех межфрагментных поверхностей, как это было сделано в (26) и (27). Величины  $\mathcal{V}_{A-B}^{IAS}$  задаются как интегралы плотности потенциальной энергии электронов  $v(\mathbf{r})$  по соответствующим межатомным поверхностям:

$$\mathcal{V}_{A-B}^{IAS} = \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (37)$$

тогда как само скалярное 3D поле  $v(\mathbf{r})$  может быть вычислено из свойств 1-МП на основании локальной теоремы вириала [92] ( $g(\mathbf{r})$  – Лагранжева форма плотности кинетической энергии электронов):

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) - 2g(\mathbf{r}). \quad (38)$$

С практической точки зрения перечисленные упрощения представляются чрезмерными, однако данное рассмотрение, тем не менее, позволяет ожидать наличия хотя бы корреляционной зависимости между  $V_{A-B}^{IAS'}$  и энергией взаимодействия. Такой тренд, пусть и характеризующийся значительными ошибками оценок, действительно обнаруживается для SET\_N (Рис. 24, слева, средняя ошибка  $>2$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Несколько лучшую статистику показывает модель с делением поверхностного интеграла на соответствующий межъядерный вектор, вводимое здесь эмпирически по аналогии с метриками, основанными на электронной плотности (Рис. 24, в центре; см. также главу 3 для обоснования соответствующей модели). Подобная работоспособность этих простых предположений хорошо согласуется с предложенной ранее [93,94] схемой для оценки  $E_{int}$  невалентного взаимодействия на основании величины  $v(\mathbf{r})$  в соответствующей КТ (3,-1) функции электронной плотности:

$$E_{int} \approx 0.5 v(\mathbf{r}_{(3,-1)}). \quad (39)$$

Заметим, что схема (39) была разработана из полуэмпирических соображений и для оценки энергии водородных связей О-Н...О типа, однако впоследствии была бездоказательно перенесена и на другие типы невалентных взаимодействий [95–97] и даже на координационные связи с переходными металлами [98,99]. Более того, даже для набора ассоциатов, использованного для тренировки схемы, ее работоспособность можно поставить под вопрос для любого достаточно высокого уровня теории [100,101], причем коэффициент пропорциональности сильно зависит от природы взаимодействия [102–104]. Использование (39) для SET\_N так же показывает достаточно умеренную точность (Рис. 24, справа, средняя абсолютная ошибка 3.2 ккал·моль<sup>-1</sup>).

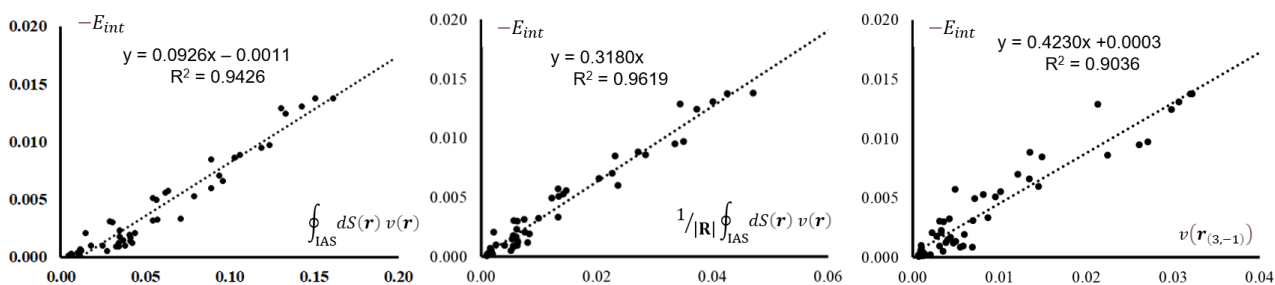


Рис. 24. Оценки энергии невалентных взаимодействий в наборе SET\_N из  $V_{A-B}^{IAS}$  (слева), из  $V_{A-B}^{IAS}$ , деленного на межъядерное расстояние (в центре), и из значения  $v(\mathbf{r}_{(3,-1)})$  (справа).

Тем не менее, во многих конкретных случаях оцененные методом (39) энергии оказываются в хорошем согласии как с  $E_{int}$ , рассчитанными вариационными методами, так и даже с измеренными энергиями кристаллических решеток (см. п. 2.2.4). При этом

неоднократно отмечалось, что оценки (39) являются более точными для направленных взаимодействий, т.е. в случаях, когда двухцентровое приближение, используемое при построении графа связности атомов в ТАМ, оказывается пригодным для выделения основных, «опорных» связывающих вкладов. В этом смысле выражение (36) можно считать некоторым обоснованием схемы (39), поскольку с уменьшением прочности направленного взаимодействия с цилиндрической симметрией распределения заряда распределение  $-v(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности, очевидно, должно все больше напоминать  $\delta$ -функцию. Другими словами, для бесконечно слабого взаимодействия значение  $v(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) можно считать единственным значимым вкладом в интеграл (37). В то же время, для реально встречающихся взаимодействий значение  $v(\mathbf{r}_{(3,-1)})$  можно, по крайней мере, считать приближенной оценкой интеграла (37) или использовать для сравнения прочности взаимодействий одного и того же типа.

Эти рассуждения также позволяют рассматривать использующие значения в КТ (3,-1) метрики энергии взаимодействия, подобные (39), как частный случай более общих, интегральных закономерностей. Так, например, для взаимодействий близкой природы значение  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1), показывающее локальное концентрирование (локализацию) электронной плотности [105], также должно быть близко, что, с учетом (38), дает некоторое обоснование применимости другой известной метрике прочности взаимодействия, основанной на значении плотности кинетической энергии электронов  $g(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) [106]. Аналогично методы оценки  $E_{int}$ , основанные на значениях  $\rho(\mathbf{r}_{(3,-1)})$  [107] и интегралах электронной плотности по объемам, ограниченным изоповерхностью приведенного градиента плотности [100], также являются частными случаями моделей (26) и (27), полученных из рассмотрения локализации электронов в координатном пространстве (см. главу 1).

#### 2.2.4. Энергия кристаллической решетки и прочность топологического связывания

Оценки энергии невалентных взаимодействий играют особую роль в исследованиях всех супрамолекулярных систем, однако одним из наиболее важных классов объектов подобных исследований являются молекулярные кристаллы. Это обусловлено как необходимостью выделения наиболее устойчивых супрамолекулярных конформаций [108] и супрамолекулярных синтонов [109] для практических задач направленного дизайна кристаллических упаковок, так и возможностью использования экспериментально

достижимой энергии кристаллической решетки (а точнее, экспериментально измеряемой энтальпии сублимации) в качестве репера для тренировки методов оценки энергии невалентных взаимодействий [110,111].

С теоретической точки зрения энергия кристаллической решетки является разностью энергии равновесного кристалла и энергии его равновесных изолированных составляющих (например, приведенной на число молекул в кристалле энергии одной молекулы в случае  $Z'=1$ ):

$$E_{latt} = E_{cryst,eq} - E_{mol,eq} \quad (40)$$

В принципе, величина  $E_{latt}$  действительно может быть рассчитана вариационными методами при использовании периодических граничных условий для вычисления  $E_{cryst,eq}$ . В приближении малой энергии релаксации ядерного остова, использованным выше для бимолекулярных ассоциатов, оценкой энергии кристаллической решетки является энергия когезии  $E_{coh}$ . Однако на практике подобные расчеты являются достаточно ресурсоемкими и, что более важно для кристаллохимических задач, не позволяют выделить наиболее важные вклады структурообразующих межмолекулярных взаимодействий, которые требуются для использования концепции переносимости. Одним из наиболее распространенных приближений к  $E_{latt}$ , до некоторой степени лишенным упомянутых недостатков, является кластерный супрамолекулярный подход [112], согласно которому энергия кристаллической решетки молекулярного кристалла в случае  $Z'=1$  является полусуммой энергий взаимодействий  $E_{int}$  между некоторой центральной молекулой и  $i$ -ми молекулами окружения:

$$E_{latt} = \frac{1}{2} \sum_i E_{diss,i} \quad (41)$$

При этом каждый вклад  $E_{diss,i}$  рассчитывается вариационно для каждой пары центральная молекула – молекула окружения в геометрии, получаемой либо из экспериментальных данных (с возможной квантово-химической оптимизацией положений атомов водорода или с нормализацией длин всех связей X-H на некоторые средние значения), либо из данных периодических расчетов. В свою очередь, энергия составляющих пару молекул в изолированном состоянии рассчитывается либо для равновесной геометрии, либо для геометрии, наблюдаемой в кристалле (пренебрежение релаксацией ядерного остова,  $E_{diss,i} = E_{int,i}$ ). Несмотря на очевидные недостатки такого подхода (такие как, например,

неучет трехчастичных взаимодействий [113], возможные положительные значения  $E_{int,i}$ , неравновесные геометрии каждой пары молекул в их связанном состоянии, проблема выбора размера кластера), его результаты зачастую достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными или более точным вычислениями на основе определения (40). Это позволяет предполагать, что методы оценки энергии межмолекулярных невалентных взаимодействий, предложенные выше для бимолекулярных ассоциатов на основе метрик прочности топологического связывания, могут быть в равной степени использованы и для оценок энергии кристаллической решетки молекулярных кристаллов, позволяя при этом выделять наиболее важные связывающие (по крайней мере, в топологическом смысле) вклады. Важно, что метрики прочности топологического связывания могут быть получены не только для бимолекулярных ассоциатов, которые получают при формальном разделении кристаллической структуры, но и для полного супрамолекулярного кластера (центральная молекула и все молекулы окружения) и для самого кристалла при наличии информации о следе 1-МП в точном или приближенном виде. Последнее особенно интересно с учетом возможности получения функции электронной плотности из данных прецизионных рентгенодифракционных экспериментов.

Необходимо отметить, что в литературе известен по крайней мере один метод оценки  $E_{latt}$  на основании прочности топологического связывания с использованием схемы (39) [114,115]. Однако, несмотря на его работоспособность при решении различных кристаллохимических задач (см., например, [95,116,117]), систематическая верификация соответствующих оценок до сих пор не проведена.

Для ряда простейших молекулярных кристаллов (набор **SET\_C**) действительно удается показать, что методы оценки энергии невалентных взаимодействий на основании прочности топологического связывания весьма неплохо воспроизводят значения энергии кристаллической решетки (Рис. 25 и Рис. 26). Отметим, что последние получены при использовании периодических граничных условий на уровне PBE0-D3/def2TZVP и неплохо соотносятся с известными экспериментальными энтальпиями сублимации и данными высокоуровневых расчетов [110]. При этом наилучшее согласие достигается не только для модели (26) (средняя ошибка 0.8 ккал·моль<sup>-1</sup>), но и для более вычислительно простой (27) (средняя ошибка 1.2 ккал·моль<sup>-1</sup>), тогда как схемы, основанные на плотности потенциальной энергии электронов, демонстрируют значимо меньшую точность (Рис. 26). Интересно, что эти результаты воспроизводятся как при расчете  $E_{coh}$  вариационным методом (см. (40)), так и

в случае молекулярных кластеров, для которых значение  $E_{latt}$  оценивалось как изменение энергии центральной молекулы, рассчитываемой в рамках IQA, при переходе из кластера в изолированное состояние.

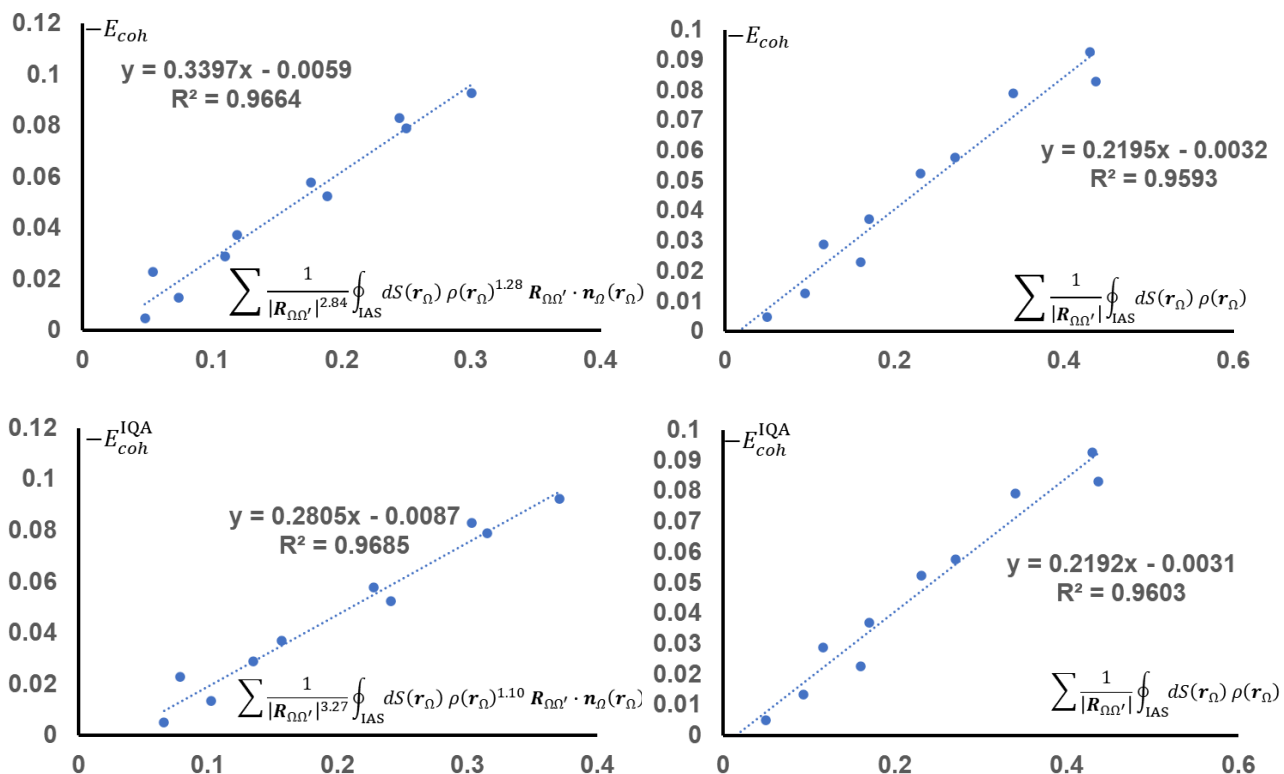


Рис. 25. Корреляции прочности топологического связывания в терминах интегралов электронной плотности вида (26) (слева) и (27) (справа) и энергии когезии для набора **SET\_C**, рассчитанной вариационно (наверху) и в рамках метода IQA (снизу).

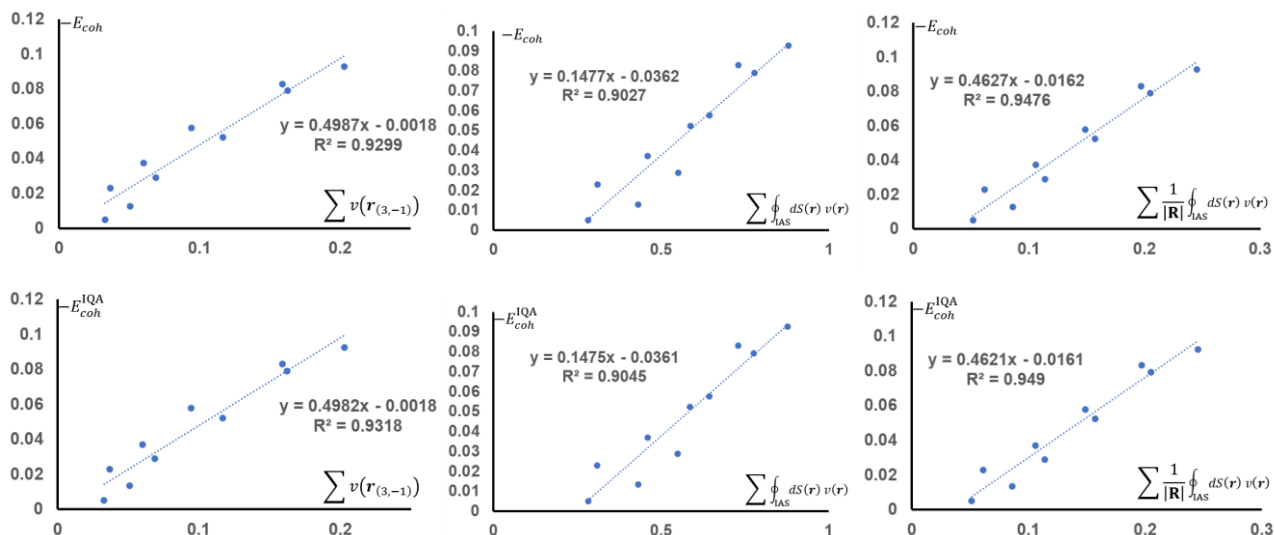


Рис. 26. Корреляции прочности топологического связывания в терминах плотности потенциальной энергии и энергии когезии для набора SET\_C, рассчитанной вариационно (наверху) и в рамках метода IQA (снизу).

Таким образом, для молекулярных кристаллов прочность топологического связывания между молекулами определяет энергию кристаллической решетки, а вместе с ней и ее составляющие, в частности – энергию деформации молекулы (см. п. 2.2.1). В отсутствие значительного электростатического вклада величина энергии деформации должна определяться исключительно перераспределением заряда внутри молекулы и, главное, изменением ее эффективного объема. Последнее особенно важно с учетом распространенности геометрических методов анализа кристаллической упаковки. Можно предположить, что прочность топологического связывания между молекулами в кристаллах должна отражать специфику определенных геометрических метрик прочности взаимодействий. Дальнейшие рассуждения на эту тему приведены в главе 5.

### 3. Топологическое связывание и кривизна поверхности потенциальной энергии

*При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации: [120, 131]<sup>3</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Применение МКП и, в частности, ТАМ для описания электронной структуры в подавляющем большинстве случаев ограничивается рассмотрением определенной (чаще, равновесной) конфигурации атомных ядер. Вместе с тем, известная возможность вычисления сил на атомах или кривизны ППЭ на основании аналитических производных функции  $\rho(\mathbf{r})$ , (например, методами теории функционала плотности), позволяет предполагать, что характеристики топологического связывания, получаемые при анализе  $\rho(\mathbf{r})$ , могут быть также использованы и для анализа тонких особенностей ППЭ, а через них – для исследования динамических процессов химических соединений.

#### 3.1. Прочность топологического связывания как мера упругого искажения структуры

Основой большинства методов оценки энергии взаимодействия и соответствующих корреляционных трендов в главе 2 являются зависимости (21) и (22), противопоставляющие прочности топологического связывания в терминах заселения межатомной поверхности обменно-корреляционный вклад в *in-situ* энергию взаимодействия топологических атомов. Эти зависимости, однако, обнаруживаются только для равновесных геометрий многоатомных систем (Рис. 27) [72], что не позволяет использовать их для сравнения прочности межатомных взаимодействий в любых точках на поверхности потенциальной энергии.

---

<sup>3</sup> [120] Karnoukhova V.A., Fedyanin I.V., Dubasova E.V., Anisimov A.A., Ananyev I.V. Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes // *Mendeleev Commun.* — 2023. — Vol. 33, no. 3. — P. 353–356. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 60%.

[131] Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., Lyssenko K.A. Toward a Rigorous Definition of a Strength of Any Interaction Between Bader's Atomic Basins // *J. Phys. Chem. A.* — 2017. — Vol. 121, no. 23. P. 4517–4522. 0.3 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.



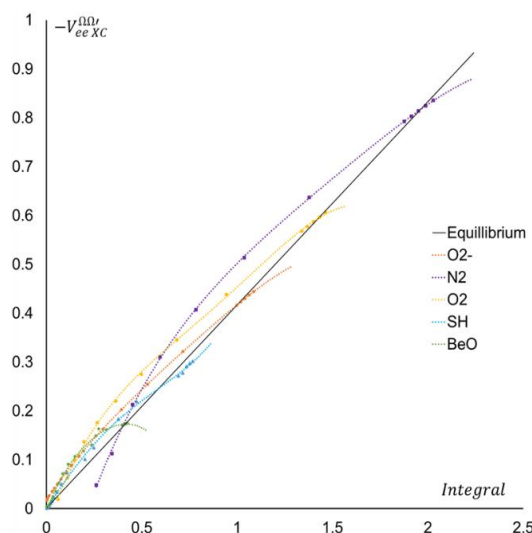


Рис. 27. Зависимости между  $-V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$  и правой частью (21) по данным расчета CCSD(full), полученные при вариации межъядерных расстояний для  $O_2^-$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $SH\bullet$  и  $BeO$  (в а.е.). Параметры  $p_1$  и  $p_2$  фиксированы на значения, полученные для равновесного состояния (1.113 и 1.094, соответственно).

Вместе с тем, можно предположить, что обсуждавшееся в п. 2.1.2 наличие линейной зависимости для различных систем в равновесных геометриях является следствием выполнимости для электронной подсистемы теоремы вириала. Несмотря на лишь умеренную работоспособность метрик прочности топологического связывания на основании плотности потенциальной энергии электронов для оценки энергии взаимодействий, это придает функции  $v(\mathbf{r})$  особый интерес для настоящего исследования, особенно с учетом ее смысла как вириального поля в стационарном состоянии.

### 3.1.1. Модель упругого электронного стержня

В равновесном состоянии для любой многоатомной системы выполняется теорема вириала, что, как уже упоминалось выше в п. 2.2.3, позволяет интерпретировать плотность потенциальной энергии электронов  $v(\mathbf{r})$  как поле вириала сил Эренфеста, действующих на электронную подсистему. Действительно, хотя формально полные силы на атомах в равновесном состоянии равны нулю, можно записать выражение как для сил, действующих на электроны в атоме, так и для их вириала и даже для давления этих сил на атомную поверхность. Так, например, электронный вириал сил, действующих на поверхность атома, может быть записан через различные функционалы 1-МП [118]:

$$\oint_{IAS} dS(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}) \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_{\Omega}(\mathbf{r}), \quad (42)$$

где  $\vec{\sigma}(\mathbf{r})$  – квантово-механический тензор напряжений, а интеграл в правой части есть сила, действующая на межатомную поверхность ( $\vec{F}(\Omega|\Omega')$ ). На практике проще оказывается работать с функцией  $v(\mathbf{r})$ , т.к. она требует только диагональных элементов стресс-тензора, может быть приближена методами т.н. «чистой» теории функционала плотности (например, [33] в сочетании с локальной теоремой вириала) и таким образом даже может быть оценена экспериментально [119]. Деление левой части (21) на межъядерное расстояние дает оценку силы  $\vec{F}(\Omega|\Omega')$ , которая, в свою очередь, должна являться оценкой второй производной энергии в приближении единичного изменения координат.

Это позволяет сформулировать следующую, простую модель, описывающую топологическое связывание между атомами в виде электронного стержня с неравномерной плотностью [120]. В терминах классической механики интегральная жесткость такого стержня относительно линейных упругих деформаций будет описываться модулем упругости Гука  $k_N$ , тогда как модуль Юнга  $k_Y$ , должен быть обусловлен свойствами материала стержня в каждой точке пространства. С учетом потенциального характера упругих деформаций, модулю  $k_Y$  электронного стержня должна отвечать величина  $v(\mathbf{r})$ .

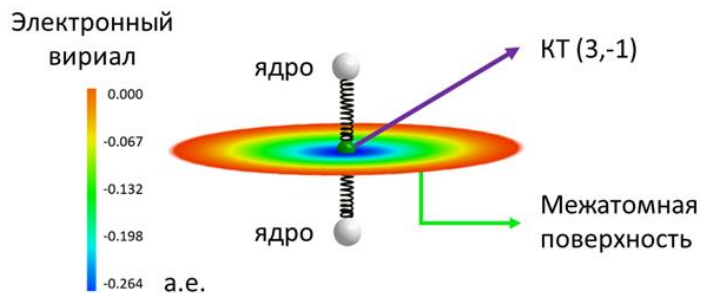


Схема 2. Модель гармонического электронного стержня.

Очевидно, что растяжение или сжатие такого стержня будет наибольшим в областях с наименьшей плотностью его материала ( $\rho(\mathbf{r})$ ) – в окрестности межатомной поверхности IAS. С этой точки зрения за упругость инфинитезимальных сдвигов атомных бассейнов (а точнее, сдвигов атомных ядер, приводящих в движение бассейны атомов) должно отвечать распределение  $v(\mathbf{r})$  по IAS (Схема 2). Суммирование модулей  $k_Y$  по ширине стержня (интегрирование  $v(\mathbf{r})$  по IAS) действительно дает оценку силы, действующей из одного бассейна в другой, тогда как частное от деления такой суммы на межъядерное расстояние

должно являться мерой модуля  $k_H$  стержня – второй производной электронной энергии по соответствующему сдвигу атомных ядер.

### 3.1.2. Эффективные силовые постоянные колебаний топологически связанных атомов

Модель упругого электронного стержня, очевидно, может быть применена для интерпретации прямой колебательной задачи только при использовании гармонического приближения. Однако, получаемые в таком случае нормальные координаты колебаний не обязаны являться колебаниями растяжений-сжатий топологическими связями, число которых всегда не больше, чем число пар атомов. Вместе с тем, по данным расчетов набора различных двух- и многоатомных молекул (**SET\_D** и **SET\_M**) в рамках теории функционала плотности и теории возмущений 4го порядка, оценки прочности топологического связывания, задаваемой моделью, оказываются в хорошем согласии с т.н. эффективными силовыми постоянными  $eFC$  [121–127] – вторыми производными ППЭ по соответствующему направлению, позволяющими сравнивать прочность химических связей различной природы [128] и во многих случаях оказывающихся более предпочтительными метриками прочности по сравнению с энергетическими дескрипторами [129] (Рис. 28):

$$eFC \cong const \cdot \frac{1}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS} ds(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (43)$$

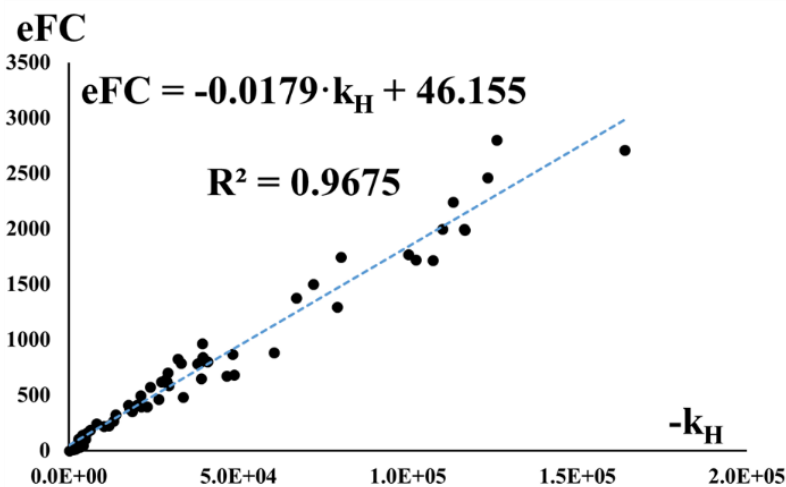


Рис. 28. Зависимость эффективной силовой постоянной колебания растяжения-сжатия топологических связей ( $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ) от модуля Гука упругого электронного стержня (а.е.) для наборов **SET\_D** и **SET\_M**.

По аналогии с функционалами (21) и (22), линейная зависимость (43) позволяет проводить сравнение прочности любых типов топологических связей, однако характеризуется важным преимуществом. Так, обменно-корреляционная энергия  $V_{eeXC}^{\Omega'}$  не обязана коррелировать с полной энергией любого взаимодействия  $E_{int}$  или измеряемой энергией диссоциации химической связи. С другой стороны, значения eFC могут быть использованы для сравнения прочности любых типов химических связей в терминах упругих деформаций. В то же время, расчеты вторых производных, требуемые для оценок eFC, нередко чрезвычайно ресурсозатратны, тогда как интеграл в правой части (43) может быть получен уже в равновесном состоянии.

Здесь важно пояснить, что оцениваемые таким образом силовые постоянные, очевидно, не могут быть напрямую использованы для полной параметризации силовых полей молекулярной механики в силу а) необходимости учета других степеней свободы, помимо «растяжений-сжатий» связывающих взаимодействий и б) недостаточной точности представленного тренда для прочных ковалентных связей. Тем не менее, с учетом неплохой работоспособности (43) в области слабых взаимодействий (в том числе и невалентных) оцениваемые силовые постоянные могут быть перспективными для увеличения точности силовых полей, описывающих межмолекулярные силы. В свою очередь, повышение точности по оценкам eFC для ковалентных связей может быть, по-видимому, достигнуто при сужении границ применимости подхода (43) к оценке прочности топологической связи – при отдельном рассмотрении конкретных типов связывающих взаимодействий.

Интересно, что модель (43) при использовании разбиения пространства на основе межатомных поверхностей нулевого потока функции  $-v(\mathbf{r})$  ( $IAS_v$ ) оказывается несколько менее работоспособной, несмотря на меньшие (по абсолютной величине) значения модуля Юнга на соответствующих межатомных поверхностях. Рис. 29, в частности, позволяет сравнить соответствующие тренды для двухатомных молекул **SET\_D**: значение  $v(\mathbf{r})$  в КТ (3,+1) функции  $v(\mathbf{r})$  ( $v(\mathbf{r}_{v(3,+1)})$ ), интеграл  $v(\mathbf{r})/|\mathbf{R}_{\Omega'}|$  по межатомной поверхности нулевого потока функции  $-v(\mathbf{r})$  ( $(1/|\mathbf{R}_{\Omega'}|) \oint_{IAS_v} ds(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$ ), значение  $v(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  ( $v(\mathbf{r}_{\rho(3,-1)})$ ) и, наконец, правая часть модели (43). Несмотря на то, что в целом все корреляционные зависимости достаточно достоверны (что до некоторой степени согласуется с тезисом [130] о гомеоморфизме графов связности атомов на основе  $\rho(\mathbf{r})$  и  $-v(\mathbf{r})$ ), сравнение их работоспособности в очередной раз подтверждает фундаментальное значение

МКП и, в частности, ТАМ, опирающейся именно на функцию электронной плотности для исследований химической связи.

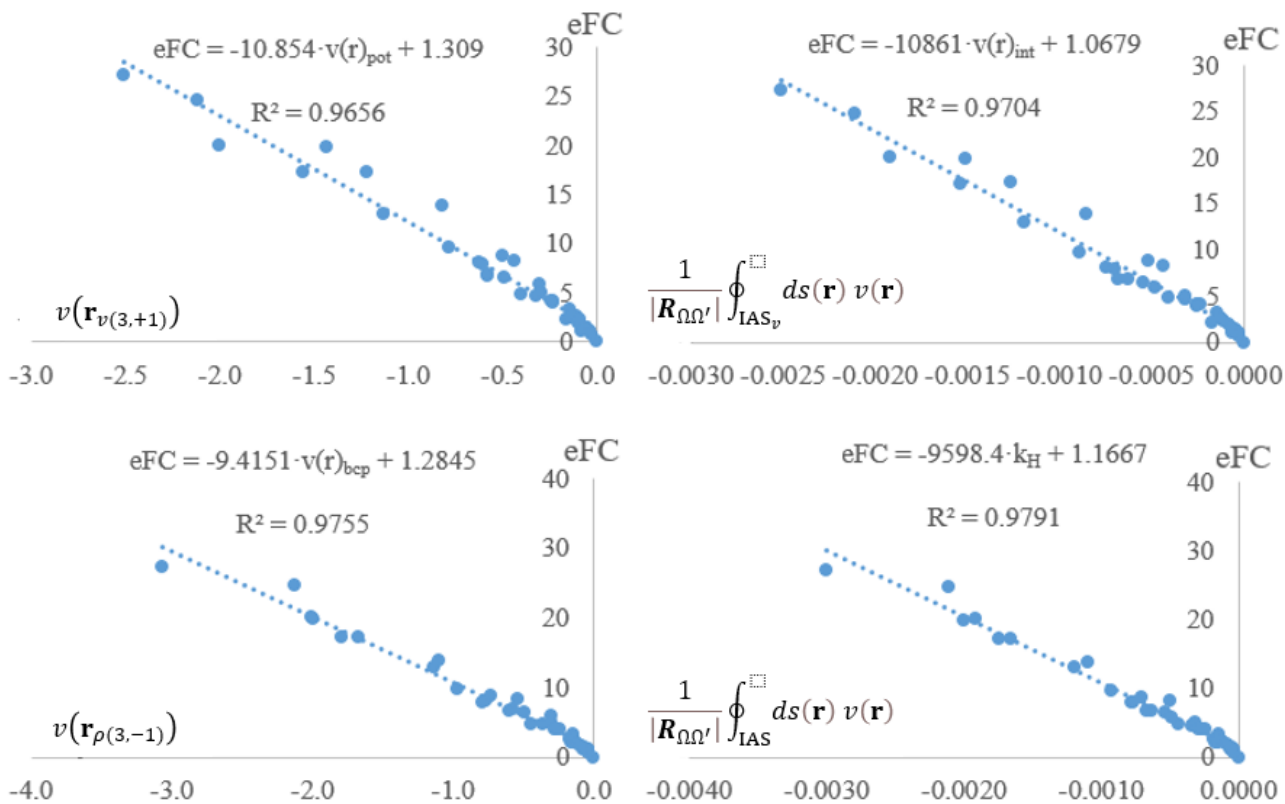


Рис. 29. Корреляции между эффективной силовой постоянной колебания растяжения-сжатия топологических связей ( $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ) и различными характеристиками функции  $v(\mathbf{r})$  (а.е.).

### 3.1.3. Взаимосвязь оценок силовых постоянных и оценок энергии невалентных взаимодействий

Взаимосвязь плотности потенциальной энергии электронов  $v(\mathbf{r})$  и силовых постоянных колебаний позволяет уточнить смысл корреляционных схем по оценке энергии невалентного взаимодействия  $E_{int}$ , основанных на анализе  $v(\mathbf{r})$ , и, в частности, схемы (39). В п. 2.2.3. было показано, что подобные схемы, в целом, уступают методам, основанным на поверхностных интегралах электронной плотности, однако, тем не менее, характеризуются удовлетворительной точностью. Объяснение этого факта может быть дано с применением модели электронного стержня к невалентным взаимодействиям [90].

Действительно, для бимолекулярных ассоциатов деформация структуры, такая как колебание типа растяжение-сжатие вдоль линии межмолекулярного взаимодействия, в

пределе должна переходить в полный разрыв взаимодействия. Соответствующие движения по ППЭ могут быть описаны простым потенциалом Морзе:

$$E = E_{int} (1 - e^{-\beta|R-R_0|})^2, \quad (44)$$

где постоянная  $\beta$  фактически связывает силовую постоянную гармонического колебания в окрестности минимума (совпадающую с  $eFC$  при наличии соответствующего нормального колебания, что почти всегда выполняется для достаточно направленных невалентных взаимодействий) и энергию взаимодействия  $E_{int}$ :

$$E_{int} = \frac{0.5 eFC}{\beta^2}. \quad (45)$$

Из равенства (45) следует, что для взаимодействий с достаточно близким видом сечения ППЭ любые оценки силовых постоянных, например, по схеме (43), должны давать и оценки энергии взаимодействия. Очевидно, что один надтип связывания, такой как невалентные взаимодействия, характеризуется незначительной (по сравнению, например, с ковалентными связями) вариацией энергий взаимодействий и силовых постоянных.

## 3.2. Суммарная жесткость многоатомного фрагмента

### 3.2.1. Трансляционные колебания молекулы как целого

В п. 2.2.4 продемонстрировано, что оценка энергии кристаллической решетки из свойств плотности потенциальной энергии электронов оказывается не достаточно точной. Модель электронного стержня и простые наблюдения, изложенные в п. 3.1.3, в свою очередь позволяют уточнить природу интегральной величины, оцениваемой для молекулярных кристаллов аддитивно на основании вириальных схем [131].

Так, можно предположить, что растяжение невалентных взаимодействий (колебания растяжение-сжатие вдоль линии соответствующего топологического связывания), образуемых молекулой в кристалле, полностью определяет ее трансляционные колебания как жесткого тела в усредненном молекулярном поле [132–134]. Иными словами, декартовы координаты нормальных трансляционных колебаний могут быть переформулированы в координаты растяжения топологических связей с сохранением следа матрицы вторых производных электронной энергии относительно сдвигов атомных ядер (в гармоническом приближении):

$$\sum_i \left\{ \frac{1}{R_i} \int_{IAS_i} v(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r}) \right\} \sim \partial^2 E / \partial x^2 + \partial^2 E / \partial y^2 + \partial^2 E / \partial z^2, \quad (46)$$

где суммирование в левой части ведется по всем топологически связывающим взаимодействиям, сформированными между молекулой и ее окружением, тогда как правая часть является инвариантной относительно вращения системы координат. До некоторой степени, эти предположения эквивалентны модели теплоемкости Эйнштейна [132]: все молекулы в кристалле рассматриваются как независимые гармонические осцилляторы. При этом полностью пренебрегаются и возможные взаимодействия между степенями свободы, отвечающими акустической и оптической ветвям. Для моделирования характеристик таких осцилляторов достаточно произвести расчет Гессiana в максимуме плотности колебательных состояний – в центре соответствующей первой зоны Бриллюэна.

При использовании кластерного приближения для набора молекулярных кристаллов **SET\_C** (молекулы, образующие геометрические контакты с центральной молекулой с расстояниями меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и 1 Å) и на основании расчетов матриц Гессе при фиксированных положениях молекул окружения действительно удается показать, что корреляция (46) выполняется с достаточно высокой точностью (Рис. 30, слева, средняя абсолютная ошибка 0.0066 а.е.). Таким образом, (46) позволяет оценить суммарную жесткость колебаний молекулы в поле ее окружения для молекулярных кристаллов самой различной природы: от стабилизированных дисперсионными взаимодействиями кристаллов углеводородов до кристаллов карбоновых кислот с прочными водородными связями и выраженными электростатическими эффектами. Интересно, что сумма значений  $v(\mathbf{r})$  в соответствующих КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  (см. модель (39)) также весьма неплохо коррелирует с правой частью выражения (46) (Рис. 30, справа, средняя абсолютная ошибка 0.0116 а.е.). Продемонстрированные тренды в очередной раз обосновывают применимость анализа межатомных взаимодействий для сравнения характеристик колебаний атомов в кристалле, в частности, параметров атомных смещений, аппроксимирующих функцию плотности вероятности обнаружения атомного ядра  $pdf(\mathbf{r})$  и получаемых из результатов дифракционных исследований [135]. Некоторые результаты таких исследований приведены в главе 5 при обсуждении теплового движения и теплового расширения кристаллов.

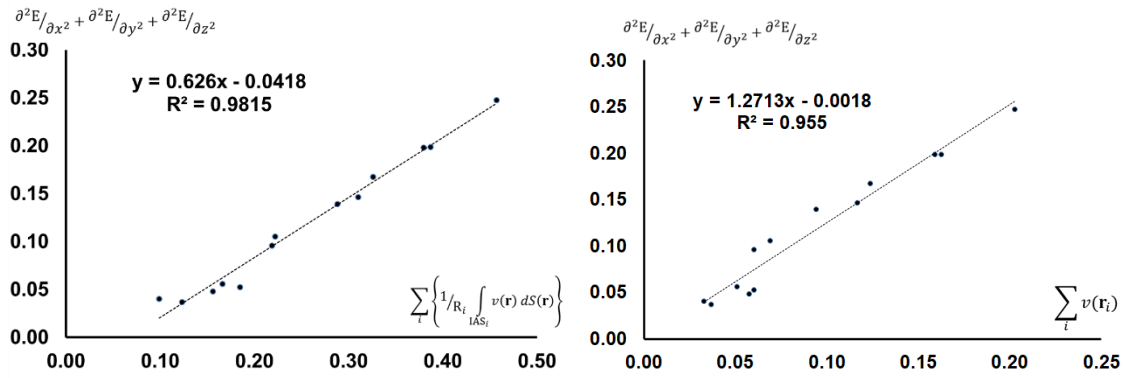


Рис. 30. Корреляционные зависимости между прочностью топологических связей, отвечающих невалентным межмолекулярным взаимодействиям (в терминах свойств функции  $v(\mathbf{r})$ ), и жесткостью трансляционных колебаний молекул в наборе SET\_C.

### 3.2.2. Оценки атомных вкладов в энергию нулевых колебаний

Работоспособность схемы (46) демонстрирует возможность формулирования координат динамических процессов в любой клеточной структуре на основании характеристик топологического связывания. Это позволяет предполагать, что и другие свойства, связанные с движением атомных ядер, могут быть разложены на связывающие вклады. В частности, в предельном случае жесткой молекулы в поле окружения – одного атома в окружении других атомов – вклад этого центрального атома в энергию нулевых колебаний ( $E_{ZPV}$ ) всей системы также может быть оценен при использовании модели электронного стержня.

В приближении квантового гармонического осциллятора и без колебательно-вращательных взаимодействий энергия нулевых колебаний является просто полусуммой частот нормальных колебаний:

$$E_{ZPV} = \frac{1}{2} \sum_i^{f(N)} \omega_i, \quad (47)$$

где  $\omega_i$  – круговая частота  $i$ -ого нормального колебания,  $N$  – число атомов в системе ( $f(N) = 3N - 5$  для линейных систем и  $3N - 6$  в остальных случаях), а приведенная постоянная Планка принята равной единице (атомные единицы Хартри). Каждая частота  $\omega$ , в свою очередь стандартно выражается через силовую постоянную колебания  $FC$ , являющейся в спектроскопической задаче второй производной энергии вдоль нормальной координаты, и его приведенную массу ( $\mu$ ):



$$\omega = \sqrt{\frac{FC}{\mu}}. \quad (48)$$

Модель гармонического электронного стержня, очевидно, не позволяет получить спектр  $f(N)$  силовых постоянных: например, хотя для нелинейной молекулы с  $N > 4$  число колебательных степеней свободы больше количества всех пар атомов, число топологических связанных пар может оказаться сильно меньше. Дополнительные сложности также возникают с определением приведенных масс колебаний, взвешивающих силовые постоянные при расчете частот.

В качестве решения этих двух проблем можно предложить следующие упрощения:

- 1) Использование модели Эйнштейна [132] для рассмотрения атома в поле его окружения как независимого осциллятора. В этом случае  $E_{ZPV}$  является полусуммой троек частот колебаний каждого атома  $\Omega$  ( $\omega_i(\Omega)$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) в поле его фиксированного окружения:

$$E_{ZPV} \cong \sum_{\Omega} E_{ZPV}(\Omega) = \frac{1}{2} \sum_{\Omega} \sum_{i=1}^3 \omega_i(\Omega). \quad (49)$$

- 2) Представление суммы трех частот колебаний атома через сумму эффективных частот – прочностей образованных атомом топологических связей  $\Omega - \Omega'$ , взвешенных приведенными массами колебаний соответствующих электронных стержней, см. (48):

$$\sum_{i=1}^3 \omega_i(\Omega) = \sum_{\Omega'} \omega_{\Omega-\Omega'}(\Omega). \quad (50)$$

В рамках перечисленных упрощений необходимо учитывать тот факт, что каждая топологическая связь соединяет ровно два атома: требуется разделение влияния жесткости одного электронного стержня на колебания двух осцилляторов вокруг общего центра масс. Это может быть сделано путем представления топологической связи с эффективной силовой постоянной  $eFC$  (см. (43)) в виде двух последовательно соединенных электронных стержней, характеризующихся одинаковыми модулями упругости  $k_H$ , которые могут быть получены следующим простым способом:

$$k_H = 2 eFC. \quad (51)$$

Рассматривая  $k_n$  как силовую постоянную для расчета эффективных частот колебаний атома  $\omega_{\Omega-\Omega'}(\Omega)$  и подставляя (51) в (48), вклад одного атома  $\Omega$ , топологически связанного с атомами окружения  $\Omega'$ , в энергию нулевых колебаний (49) с учетом (50) записывается как:

$$E_{ZPV}(\Omega) = \frac{1}{2} \sum_{\Omega'} \sqrt{\frac{2 eFC_{\Omega-\Omega'}}{\mu_{\Omega-\Omega'}}}. \quad (52)$$

Напомним, что величины  $eFC_{\Omega-\Omega'}$  могут быть получены из интеграла плотности потенциальной энергии по соответствующей межатомной поверхности на основании корреляционной зависимости (43). Подставляя (43) в (52) и вынося коэффициент пропорциональности  $const$  из-под знака корня с учетом требования неотрицательности подкоренного выражения, можно переписать  $E_{ZPV}(\Omega)$  через прочности топологических связей:

$$E_{ZPV}(\Omega) \cong const^2 \cdot \sum_{\Omega'} \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{\oint_{IAS_{\Omega-\Omega'}} dS(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})}{\mu_{\Omega-\Omega'} |\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|}}. \quad (53)$$

Выражение (53) ценно само по себе, поскольку является первым примером использования одного из постулатов ТАМ (см. уравнение (3) в первой главе) для оценки атомных вкладов в динамические свойства многоатомной системы. Полная энергия нулевых колебаний многоатомной системы, в свою очередь, может быть вычислена при подстановке (53) в (49) (с учетом явного выражения для приведенной массы  $\mu_{\Omega-\Omega'} = m_{\Omega} m_{\Omega'} / (m_{\Omega} + m_{\Omega'})$ , где  $m_{\Omega}$  и  $m_{\Omega'}$  – массы соответствующих топологических атомов):

$$E_{ZPV} \cong const^2 \cdot \sum_{\Omega-\Omega'} \sqrt{-\frac{1}{2} \left( \frac{m_{\Omega} + m_{\Omega'}}{m_{\Omega} m_{\Omega'}} \right) \left( \frac{1}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS_{\Omega-\Omega'}} dS(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right)}. \quad (54)$$

Важно, что двойное суммирование по  $\Omega$  и  $\Omega'$  в (54) заменяется на суммирование по топологическим связям (ребрам графа связности атомов), поскольку каждая топологическая связь, представляемая как два последовательно соединенных электронных стержня, при двойном суммировании считается дважды.

По данным квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности оценки  $E_{ZPV}$  на основе (54) (в приближении масс топологических атомов через массы соответствующих атомных ядер) достаточно хорошо согласуются с величинами, полученными при расчете нормальных колебаний (Рис. 31), по крайней мере для ковалентно-связанных систем **SET\_Z** и структурных изомеров **SET\_I** (большее расхождение возникает

при сравнении таутомеров или конформеров). Важно, что значение коэффициента пропорциональности  $const^2$  всегда оказывается близко к единице, что делает (54) приблизительным тождеством, а не корреляцией. При этом, по крайней мере для двухатомных систем коэффициент пропорциональности тем ближе к единице, чем выше уровень теории и чем больше базисный набор (Рис. 32).

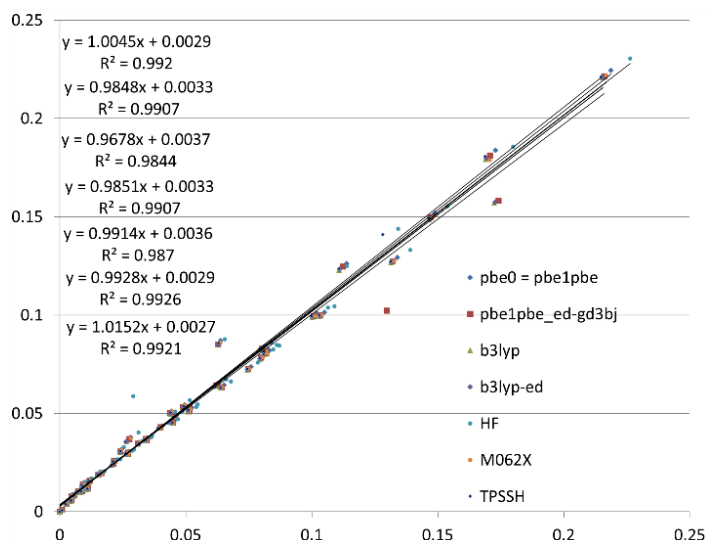


Рис. 31. Сравнение энергии нулевых колебаний, рассчитанных для многоатомных систем на различных уровнях теории в гармоническом приближении и с использованием прочности топологических связей.

метод	базис						
	coef	3-21G	6-311++G(d,p)	aug-cc-PVDZ	aug-cc-PVTZ	aug-cc-PVQZ	aug-cc-PV5Z
CCSD							<b>0.9943</b>
B98					<b>0.9970</b>		
TPSSTPSS					<b>1.0012</b>		
MP2					<b>1.0114</b>		
B3PW91					<b>1.0122</b>		
PBE0	<b>1.0883</b>	<b>1.0346</b>	<b>1.0252</b>	<b>1.0173</b>	<b>1.0154</b>	<b>1.0152</b>	
M062x					<b>1.0203</b>		
HF					<b>1.0295</b>		

Рис. 32. Значение коэффициента пропорциональности в (48) в зависимости от метода расчета электронной энергии и размера базисного набора.

#### 4. Вариация и усреднение связывания топологических атомов

*При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации: [142, 172, 185, 193, 279]<sup>4</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

В практике применения ТАМ зачастую предполагается, что анализ свойств топологически связывающих взаимодействий является лишь полуэмпирическим удобным средством изучения химической связи, явно или неявно мыслимой исследователями в терминах МЛО. Поскольку, однако, МЛО и МКП являются концептуально разными группами методов изучения электронной структуры и не обязаны давать одинаковые результаты, неудивительна критика ТАМ с позиций орбитальных концепций. В главах 1-3, тем не менее, показано, что в отличие от большинства представлений МЛО свойства топологических связей однозначно связаны с энергией многоэлектронной системы и такими характеристиками ППЭ как энергия связи и энергия нулевых колебаний.

Вместе с тем, в прикладных целях сравнения результатов применения ТАМ и орбитальных методов необходимо помнить, что МКП на основе 1-МП не позволяют выявлять и анализировать т.н. многоцентровые взаимодействия, имеющиеся с точки зрения орбитальных подходов во многих невалентно-связанных ассоциатах, кластерных и металлоорганических соединениях. Даже формально, вычисление, например, трехчастичной

---

<sup>4</sup> [142] Ананьев И.В., Ферштат Л.Л. Правомочность оценок заселенности поверхностей между топологическими атомами из свойств в критических точках // Изв. АН. Сер. хим. — 2024. — Т. 73, № 1. — С. 110–116. 0.4 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 90%.

[172] Ananyev I.V., Lyssenko K.A. A chemist's point of view: the noncylindrical symmetry of electron density means nothing but still means something // Mendeleev Commun. — 2016. — Vol. 26, no. 4. — P. 338–340. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[185] Ананьев И.В. Альтернативные траектории электронной плотности для построения графа связности атомов в области ненаправленных взаимодействий // Изв. АН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60, № 11. — С. 2120–2133. 0.8 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась лично автором (вклад 100%).

[193] Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М., Еременко И.Л., Лысенко К.А. Колебательное размывание электронной плотности как функция силы и направленности межатомных взаимодействий: невалентные взаимодействия нитрогруппы в островном кристалле  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$  // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — Т. 65, № 5. — С. 1178–1188. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[279] Ananyev I.V., Fershtat L.L. Why pay more? QTAIM descriptors of non-covalent interactions in S22 from promolecular electron density // Mendeleev Commun. — 2023. — Vol. 33, no. 6. — P. 806–808. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 90%.

плотности вероятности для описания трехцентрового взаимодействия и оценки соответствующих энергетических вкладов уже требует использования матриц плотности высших порядков [136].

Для решения этой проблемы можно предположить, что статистическое рассмотрение вариаций свойств топологического связывания в зависимости от некоторых внешних параметров, задающих функцию  $\rho(\mathbf{r})$ , должно давать информацию об усредненном топологическом связывании и вероятной многоцентровости или, по крайней мере, ненаправленности межатомных взаимодействий. Отметим, что вариация свойств связывания должна гладко зависеть от параметров  $\rho(\mathbf{r})$  и приводить к инфинитезимальному изменению энергии системы – только в этом случае рассмотрение возможной перестройки графа связности может иметь смысл с точки зрения теоретико-химического анализа.

В качестве таких управляющих параметров могут быть рассмотрены, например, коэффициенты разложения в конечном базисе атомных функций (варьируемые при условии сохранения условий ортонормальности канонических молекулярных спин-орбиталей или натуральных орбиталей), параметры самих базисных функций, коэффициенты перед детерминантами в пост-хартрифовских методах. Хотя все эти возможности имеют некоторые преимущества (в частности, явную взаимосвязь таких вариаций свойств топологических связей с характеристиками молекулярных орбиталей), они достаточно сложны в реализации и, что более важно, не позволяют варьировать функцию  $\rho(\mathbf{r})$ , получаемую при использовании «чистых» безорбитальных методов теории функционала плотности или экспериментальных данных. В этом отношении наиболее естественными управляющими параметрами являются координаты атомных ядер  $\{\mathbf{R}\}$ , характер наиболее вероятных смещений которых всегда определяется степенью многоцентровости взаимодействия и заданными внешними условиями. Подобный подход, например, используется при описании вариации тонких особенностей электронной структуры в ходе химических реакций на основании скрининга функции ELF [137–140]. Важно, что вариация координат атомных ядер может быть получена как путем сканирования ППЭ теоретическими методами, так и из экспериментальных данных о средних амплитудах колебательных смещений атомов (параметры атомных смещений) и из т.н. методов структурных корреляций, опирающихся на анализ структурных баз данных [141].

#### 4.1. Оценки поверхностных интегралов из свойств в КТ (3,-1)

Анализ задаваемых вариацией  $\{\mathbf{R}\}$  изменений поля  $\rho(\mathbf{r})$  и, следовательно, изменений свойств топологических связей должен давать информацию как о жесткости взаимодействий, так и о подверженности графа связности атомов перестройкам, описывающим ненаправленный и/или многоцентровый характер взаимодействий. Другими словами, такой анализ должен основываться на аппарате ТАМ, разработанном для исследования электронной структуры при фиксированных (чаще равновесных) положениях ядер. Однако набор статистики по выборке межатомных поверхностей и их свойств в таком случае будет достаточно ресурсозатратным. Изменение характеристик топологических связей удобнее анализировать на основе КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$ , характеристики которых, как было показано выше, также могут выступать в качестве свойств топологических связей.

##### 4.1.1. Оценки из общих соображений

Несмотря на продемонстрированную в ряде случаев удовлетворительную работоспособность метрик прочности топологических связей, основанных на свойствах в КТ (3,-1), нелишним будет продемонстрировать наличие зависимости между значениями в КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  и интегралами по межатомным поверхностям. Нелинейность распределения той или иной функции  $f(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности, однако, делает зависимость  $\oint_{IAS} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  от  $f(\mathbf{r}_{3,-1})$  также нелинейной. Хорошим примером является функция  $-v(\mathbf{r})$ , для которой соответствующая зависимость носит степенной характер (Рис. 33), которая, тем не менее, на малых интервалах может быть хорошо аппроксимирована линейным законом.

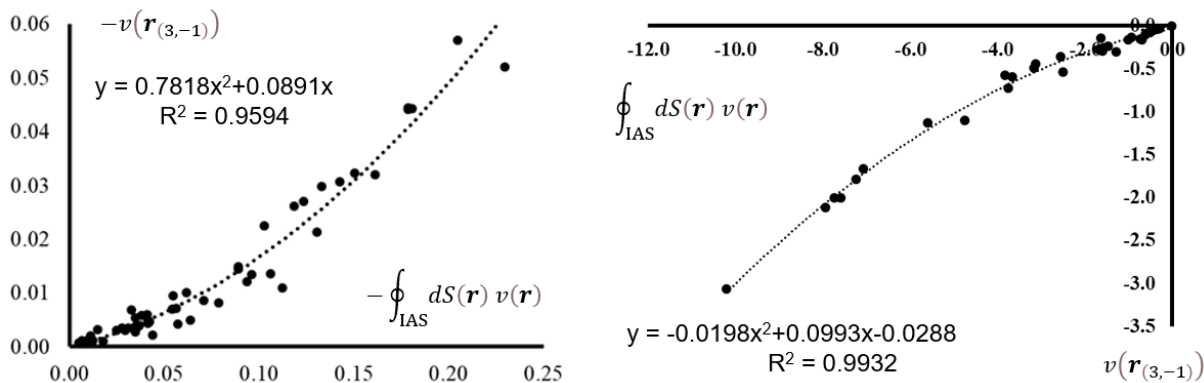


Рис. 33. Взаимосвязь значения плотности потенциальной энергии в КТ (3,-1) функции электронной плотности и соответствующего поверхностного интеграла для невалентных взаимодействий в SET\_N (слева) и SET\_D (справа).

Для функции  $\rho(\mathbf{r})$  (как и для любой функции, используемой для определения межатомной поверхности) достижимы и более обоснованные зависимости. В общем виде соотношение между  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  может быть получено при наличии аналитического выражения для функции  $\rho(\mathbf{r})$  в любой точке IAS. Однако и без него очевидно, что распределение  $\rho(\mathbf{r})$  на IAS задается двумя координатами и является мономодальным с максимумом в точке  $\mathbf{r}_{3,-1}$  (Рис. 34), что позволяет использовать логику дифференциальной геометрии для поиска искомых зависимостей [90].

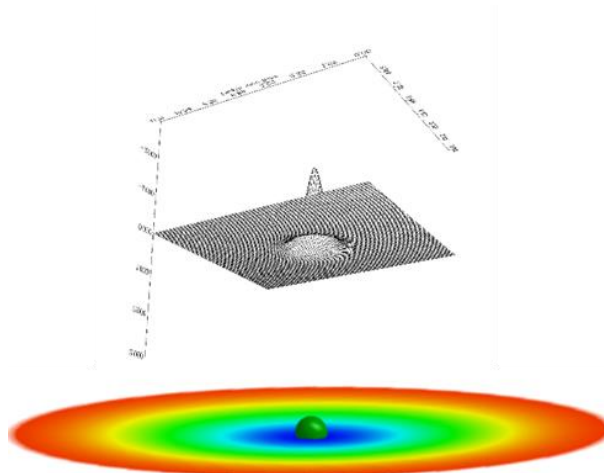


Рис. 34. Распределение функции электронной плотности по межатомной поверхности в гомоатомной молекуле.

Для любого вида мономодального распределения существуют два предельных случая. В качестве первого случая можно принять, что распределение является  $\delta$ -функцией. Для всюду гладкой функции  $\rho(\mathbf{r})$  это означает, что рассматриваемая межатомная поверхность состоит из одной точки – критической – и может легко исчезнуть при шевелении управляющими параметрами. Вторым случаем является бесконечное плато с постоянным значением функции плотности вероятности: каждая точка оказывается вырожденной критической. Оба случая, таким образом, отвечают ситуации топологической катастрофы: в рамках ТАМ соответствующие графы связывания будут перестраиваться при сколь угодно малом изменении управляющих параметров.

В перечисленных предельных случаях мономодального распределения однозначно определено отношение значения функции в критической точке и интеграла по области: для  $\delta$ -функции оно равно единице, тогда как для вырожденного распределения оно равно нулю. Для любого реального (в физическом смысле) распределения это отношение, очевидно,

должно оказаться между нулем и единицей. Другими словами, для мономодального распределения значение интеграла по области определения может быть оценено при наличии информации о значении функции в критической точке и степени «катастрофического» характера функции в окрестности этой точки.

Близость критической точки к вырожденному состоянию обычно определяется на основании анализа вторых производных функции в этой точке. Точнее, для любого скалярного вещественного поля необходимо вычислить детерминант матрицы Гессе. Для распределения  $\rho(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности, задаваемой как поверхность нулевого потока  $\rho(\mathbf{r})$ , достаточно рассмотреть не весь детерминант, а только отрицательные собственные значения матрицы Гессе  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (обычно  $\lambda_i$  упорядочивают по возрастанию), являющиеся главными кривизнами функции в касательной к IAS в точке  $\mathbf{r}_{3,-1}$  плоскости [11]. Более того, для анализа близости графа связности к ситуации катастрофы обычно анализируют только одно, промежуточное собственное значение Гессе  $\lambda_2$ , оказывающееся наиболее близким к нулю и, таким образом, отвечающее направлению наиболее полого распределения электронной плотности. Собственное значение  $\lambda_2$  в точке  $\mathbf{r}_{3,-1}$  равно нулю для предельного случая бесконечного плато и стремится к минус бесконечности в предельном случае  $\delta$ -функции.

Можно предположить, что значение  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  может выступать в качестве метрики оценки соотношения  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Действительно, например, для всех топологических связей (в том числе и ковалентного характера) в SET\_N и набора SET\_D наблюдаются гиперболические тренды (Рис. 35). Работоспособность этих зависимостей может быть улучшена при учете шкалирования на значение  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ , очевидно отличающееся для топологических связей разного типа. При этом приведенное к  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$  значение  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  характеризуется теми же единицами размерности, что и  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , а соответствующая линейная зависимость между отношениями оказывается статистически значимой (Рис. 36, слева). Из этой пропорциональности следует возможность оценки интеграла электронной плотности по поверхности (Рис. 36, справа):

$$\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \sim \frac{\rho(\mathbf{r}_{3,-1})^2}{\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})}. \quad (55)$$



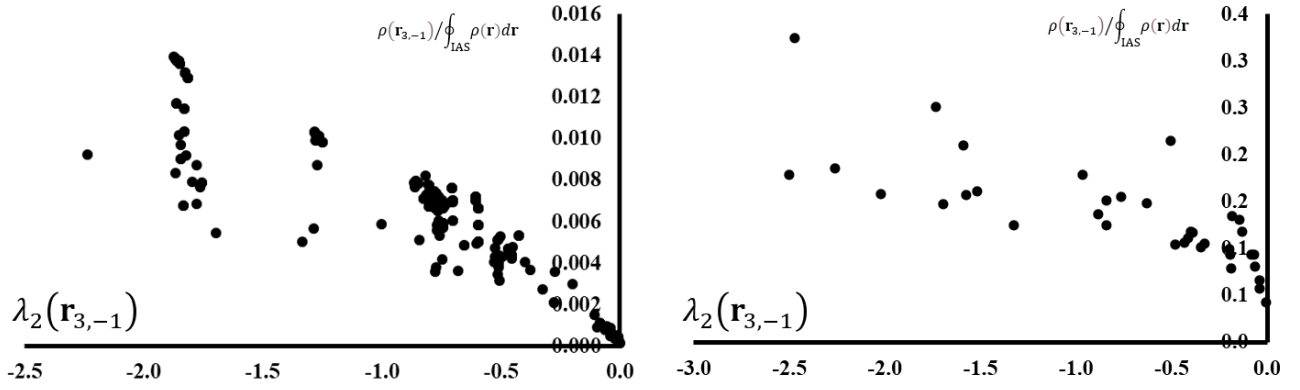


Рис. 35. Зависимость соотношения  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\oint_{\text{IAS}} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  от  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  для всех топологических связей в **SET\_N** (слева) и в **SET\_D** (справа).

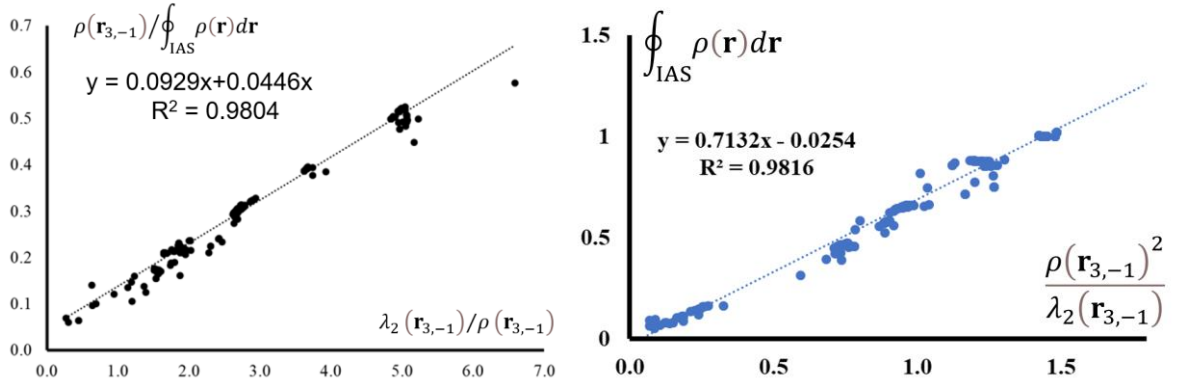


Рис. 36. Линейная зависимость между отношениями  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\oint_{\text{IAS}} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})/\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$  для всех топологических связей в **SET\_N** (слева) и соответствующие оценки интеграла электронной плотности (справа).

#### 4.1.2. Оценки на основе приближения нормально распределенной плотности

Форма корреляционной зависимости (55) может быть уточнена и далее при наличии хотя бы приближенного аналитического выражения для распределения  $\rho(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности [142]. Простым и реалистичным приближением в этом случае может выступать двумерное нормальное распределение с максимумом в  $\mathbf{r}_{3,-1}$ , задаваемое некоторой плотностью вероятности  $p(x, y)$  ( $x$  и  $y$  – координаты точек межатомной поверхности):

$$p(x, y) = \frac{1}{2\pi \sigma_{xx}\sigma_{yy} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}}\right)^2}} e^{-\left(\frac{1}{2\left(1 - \left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}}\right)^2\right)}\right) \left(\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_{xx}^2} - \left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}}\right)^2 \frac{(x-x_0)(y-y_0)}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}} + \frac{(y-y_0)^2}{\sigma_{yy}^2}\right)}, \quad (56)$$

где  $x_0, y_0$  – координаты максимума  $p(x, y)$ , а  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}$  и  $\sigma_{xy}$  – элементы симметричной матрицы ковариации. Предполагая события появления электрона по двум координатам независимыми случайными величинами ( $\sigma_{xy} = 0$ ), перенося начало координат в  $x_0$  и  $y_0$  и нормируя (56) так, чтобы в  $\mathbf{r}_{3,-1}$  значение совпадало с  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ , можно получить следующее приближение для вида функции электронной плотности на межатомной поверхности:

$$\rho(x, y) = \rho(\mathbf{r}_{3,-1}) e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{\sigma_{xx}^2} + \frac{y^2}{\sigma_{yy}^2} \right)}. \quad (57)$$

В свою очередь, несобственный интеграл (57) по бесконечно большой поверхности можно считать приближением к интегралу  $\rho(\mathbf{r})$  по IAS. Прямое интегрирование (57) дает

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, y) dx dy = 2\pi \rho(\mathbf{r}_{3,-1}) \sigma_{xx} \sigma_{yy}. \quad (58)$$

Неизвестные параметры нормального распределения  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  могут быть также выражены через характеристики в КТ (3,-1). Так, тогда как норма градиента (57) в положении максимума, очевидно, равна нулю, собственные значения матрицы Гессе для функции (57) в этой точке равны  $\lambda_{xx} = -\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\sigma_{xx}^2$  и  $\lambda_{yy} = -\rho(\mathbf{r}_{3,-1})/\sigma_{yy}^2$ . Отсюда легко получить выражения для стандартных отклонений:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r}_{3,-1})}{\lambda_i}}. \quad (59)$$

При этом в рамках приближения распределения электронной плотности выражением (57) эти собственные значения должны аппроксимировать отрицательные собственные значения Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Даже в случае неплоской IAS (в этом случае  $x$  и  $y$  – криволинейные координаты) окрестность соответствующей критической точки в межатомной поверхности задается касательной плоскостью, которую можно построить на собственных векторах Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$ . Другими словами, в предположении что интеграл (58) действительно является оценкой значения определенного интеграла  $\rho(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности последнее явным образом выражается через характеристики, легко вычисляемые в КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\oint_{\text{IAS}} \rho(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r}) \cong 2\pi \frac{\rho(\mathbf{r}_{3,-1})^2}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}. \quad (60)$$

Можно видеть, что выражение (60) очень похоже на корреляционную зависимость (55). Действительно, для всех топологических связей в наборах **SET\_N** и **SET\_D** выражение (60)

позволяет оценить поверхностный интеграл не хуже, чем схема (55) (Рис. 37). Вместе с тем, необходимо помнить, что число топологических связей в **SET\_N** существенно больше, причем, в силу специфики этого набора значительная их доля отвечает взаимодействиям С-Н и С-С. Другими словами, указанный набор данных нельзя считать достаточно репрезентативным.

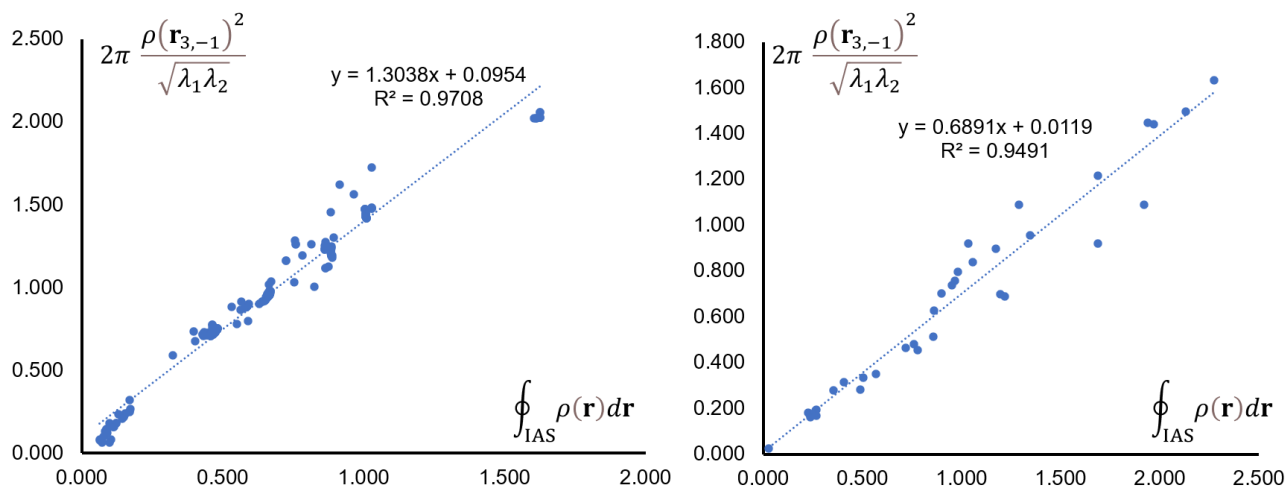


Рис. 37. Оценка интеграла  $\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r})$  из характеристик в КТ (3,-1) на основании приближения нормально распределенной плотности для всех топологических связей в **SET\_N** (слева) и в **SET\_D** (справа).

Тем не менее, дополнительная верификация работоспособности (60) может быть проведена на основе модельного набора **SET\_T**, содержащего неповторяющиеся трехатомные системы, в которых разные по природе атомы (от водорода до аргона, уровень теории MP2(full)/aug-cc-pVTZ) находятся в вершинах равностороннего треугольника со сторонами 3 Å. Одинаковая геометрия для всех систем в **SET\_T** при настолько значительных изменениях природы атомов приводит к существенной вариации распределений  $\rho(\mathbf{r})$  по межатомным поверхностям (включая и поверхности бассейнов т.н. неядерных аттракторов [143–150]), что делает эту выборку достаточно репрезентативной и удобной для оценки работоспособности (60) в самых различных условиях.

Несмотря на явную зашумленность зависимости (Рис. 38, слева) для **SET\_T** прослеживается линейный тренд. Хотя регрессионная модель и приводит к достаточно низкому фактору достоверности, доверительный интервал на уровне 0.95 оказывается достаточно узким, особенно для средних и малых значений интеграла. Непараметрическая ядерная оценка плотности [151] также демонстрирует работоспособность (60) в области

малых и средних значений (Рис. 38, справа). Увеличение доверительного интервала при переходе к большим значениям интеграла может быть объяснено существенной асимметрией распределения  $\rho(\mathbf{r})$  и самой поверхности IAS для систем с достаточно большим числом электронов и ядрами, расположенными на относительно маленьких расстояниях (см. также ниже).

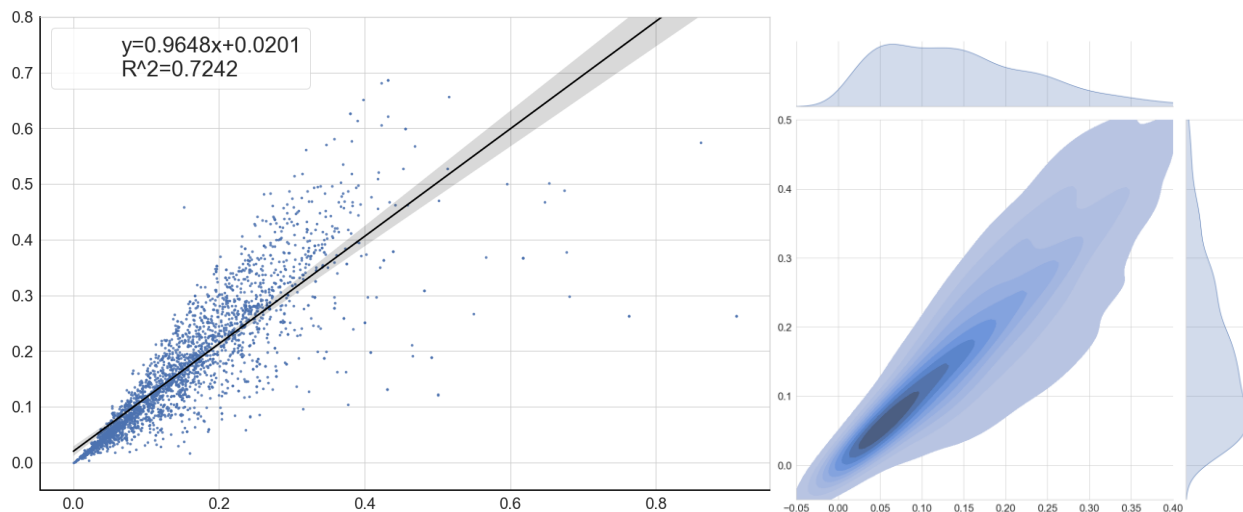


Рис. 38. Слева – скаттерограмма и линейная регрессия истинного и оцененного на основании модели (60) интеграла  $\oint_{IAS} \rho(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r})$  вместе с доверительным интервалом выборки 0.95 (серым) для **SET\_T**; справа – непараметрическая оценка плотности соответствующей зависимости на основе гауссова ядра.

Важно, что коэффициент пропорциональности и свободный член линейного тренда близки к единице и нулю, соответственно: в среднем, основанное на нормальном законе приближение (57) для распределения  $\rho(\mathbf{r})$  по IAS весьма неплохо аппроксимирует действительность. Отклонения от вида нормального распределения наблюдаются для ситуаций, близких к «катастрофическим». Так, отношение левой и правой частей (60) друг к другу близко к единице для случаев хорошо изолированных критических точек (3,-1) с достаточно ненулевым значением  $\lambda_2$  и, напротив, отклоняется от единицы для КТ (3,-1) близких к вырождению (Рис. 39).

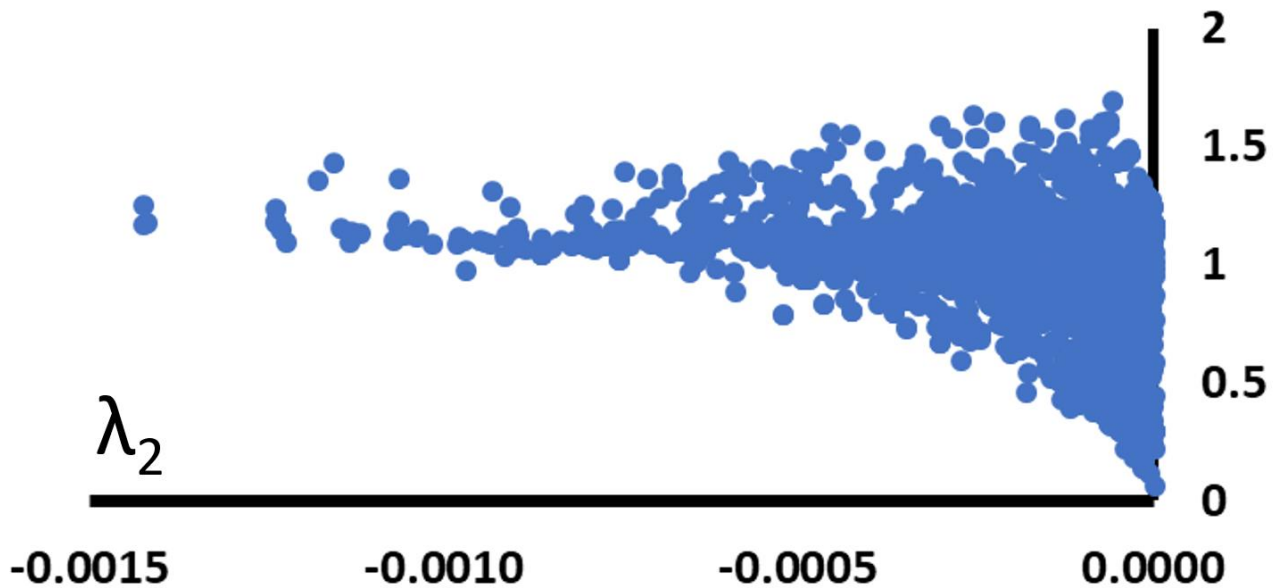


Рис. 39. Отношение истинного интеграла  $\oint_{\text{IAS}} \rho(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r})$  к его оценке на основе модели (60) в зависимости от промежуточного собственного значения Гессиана электронной плотности в КТ (3,-1) для SET\_T.

Таким образом, можно заключить, что во многих, даже неравновесных молекулярных системах прочность топологического связывания в терминах заселенности межатомной поверхности может быть неплохо аппроксимирована характеристиками в КТ (3,-1). В то же время, для сильно ненаправленных и многоцентровых взаимодействий – т.е. в ситуациях, когда распределение электронной плотности в межъядерной области отклоняется от цилиндрической симметрии, а сама функция  $\rho(\mathbf{r})$  ведет себя полого и соответствующие КТ близки к вырождению, – метрики оценки прочности на основании свойств в критических точках не обязаны быть достаточно точными. Обоснованием использования локальных характеристик в КТ, тем не менее, выступает возможность выражения (60) давать адекватные оценки при анализе статистики, продемонстрированная выше для неограниченных IAS.

#### 4.2. Проблемы двухцентрового приближения при описании неустойчивого графа связности

Разумеется, набор **SET\_T** имеет смысл только лишь как набор относительно репрезентативных данных и содержит весьма искусственные случаи «напряженных» межатомных поверхностей и соответствующих асимметричных распределений, характеризующихся близостью к вырождению. Однако в практике теоретико-химических исследований нередки случаи с пологим распределением электронной плотности и близкими к вырождению критическими точками  $\rho(\mathbf{r})$ , когда характеристический набор и, соответственно, граф связности атомов оказывается неустойчивым относительно любого малого шевеления потенциала и легко перестраивается при, например, вариации координат атомных ядер. Яркими примерами служат системы с ненаправленными/многоцентровыми взаимодействиями, такими как стекинг-взаимодействия [152–154], металл- $\pi$  взаимодействия [17,155,156], связи металл-металл в комплексах металлов содержащих мостиковые или полумостиковые лиганды [157–162], и многие другие.

Метрики степени вырождения КТ функции  $\rho(\mathbf{r})$ , очевидно, могут выступать дескрипторами ненаправленного и/или многоцентрового характера межатомных взаимодействий: чем ближе граф связности к ситуации катастрофы, тем более размытым является двухцентровой канал обменного взаимодействия [80] в реальном трехмерном пространстве. Однако, работа с соответствующими метриками характеризуется двумя проблемами, которые могут еще более усугубиться при рассмотрении множества функций  $\rho(\mathbf{r})$  и соответствующих графов связности при вариации управляющих параметров.

Во-первых, любая асимметрия распределения  $\rho(\mathbf{r})$  в окрестности КТ (3,-1), характерная для близких к бифуркациям графов, не только может давать информацию о вкладах в двухцентровое взаимодействие иных атомов, но и может быть интерпретирована как свойство конкретного двухцентрового взаимодействия. В этом смысле, необходимо использовать однозначные метрики степени вырождения КТ, не допускающие ложных выводов о связывании. Еще одна проблема кроется в алгоритмической сложности анализа пологих функций, коей является функция  $\rho(\mathbf{r})$  в ситуациях близких к катастрофическим. Так, например, даже наиболее простая задача по поиску критических точек в этом случае может быть решена не полностью (могут быть выявлены не все КТ), что, однако, сводится к простому увеличению числа итераций и верификации условий Морзе или Пуанкаре-Хопфа для характеристического набора КТ [163,164]. Более сложными являются задачи по поиску

межатомных поверхностей и связевых путей – последнее особенно важно для корректного описания взаимодействий в рамках двухцентрового формализма.

#### 4.2.1. Эллиптичность электронной плотности для ковалентных химических связей

Любые метрики степени вырождения КТ, так или иначе, основаны на анализе вторых производных функции. Например, в качестве таковых могут выступать промежуточное собственное значение Гессиана электронной плотности –  $\lambda_2(\mathbf{r})$ , упомянутое в п. 4.1.1, или сам детерминант Гессиана. Классической для ТАМ метрикой подобного рода также является величина эллиптичности  $\varepsilon(\mathbf{r})$  [165], одновременно описывающая и асимметрию распределения  $\rho(\mathbf{r})$  по межатомной поверхности и определяемая как

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \left| \frac{\lambda_1(\mathbf{r})}{\lambda_2(\mathbf{r})} \right| - 1, \quad (61)$$

где  $\lambda_1(\mathbf{r})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r})$  – два наименьших собственных значений Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$ , отсортированных в порядке возрастания так, что  $\lambda_1(\mathbf{r}) < \lambda_2(\mathbf{r})$ .

Действительно, как уже было упомянуто в п. 4.1.1, для близких к вырождению КТ значение  $\lambda_2(\mathbf{r})$  близко к нулю, что автоматически увеличивает значение  $\varepsilon(\mathbf{r})$ . С другой стороны,  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  являются главными кривизнами функции  $\rho(\mathbf{r})$  в окрестности КТ (3,-1) в плоскости, касательной к IAS. Это делает соотношение  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})/\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  и метрикой асимметрии распределения  $\rho(\mathbf{r})$ .

В литературе значение эллиптичности в КТ (3,-1) нередко используется для оценок кратности ковалентных химических связей [166–171], несмотря на то что модельный характер орбитальных представлений (см. Введение) делает подобные оценки в лучшем случае качественными. Разумность подобного рассмотрения может быть объяснена отклонением от цилиндрической симметрии для распределения  $\rho(\mathbf{r})$  в ковалентных связях с формальной кратностью больше единицы и меньше трех, образованных атомами второго периода (Рис. 40). Эта асимметрия, очевидно, должна проявляться в неэквивалентности значений  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  и, соответственно, ненулевом значении  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$ : например, в молекуле этилена эта величина равна приблизительно 0.3.

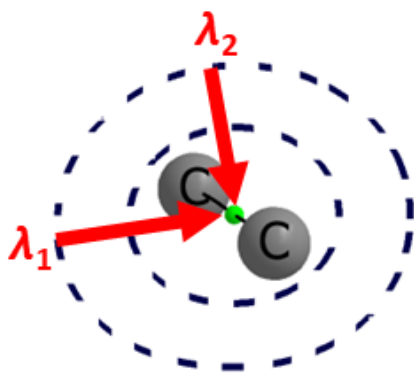


Рис. 40. Собственные вектора Гессiana  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) (зеленым) С-С связи в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_4$ , отвечающие собственным значениям  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$ , и изолинии  $\rho(\mathbf{r})$  на соответствующей межатомной поверхности.

Таким образом, в глазах исследователя величина эллиптичности может одновременно определяться и близостью графа связности к ситуации катастрофы, и асимметрией распределения электронной плотности, и кратностью химических связей, определяемых в рамках орбитальных представлений. Такой широкий набор трактуемых свойств может приводить к неверным интерпретациям и, поэтому, требует более детального обсуждения [172].

В первую очередь, необходимо помнить, что понижение симметрии распределения  $\rho(\mathbf{r})$  не является необходимым условием для вырождения ее критических точек: в сильно неравновесных системах вполне допустимы ситуации, когда значения  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  весьма близки друг к другу и, одновременно, близки к нулю. В то же время, для достаточно пологой функции электронной плотности в межъядерной области, задаваемой координатами ядер даже в окрестности положения равновесия, абсолютная разность  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})$  и  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  может быть мала по величине, что, тем не менее, не требует близости  $\lambda_1(\mathbf{r}_{3,-1})/\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$  к единице. Другими словами, для слабых межатомных взаимодействий асимметрия распределения  $\rho(\mathbf{r})$ , оцениваемая из  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$ , может действительно считаться и метрикой неустойчивости графа связности.

Более проблемной является трактовка значения  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  как метрики кратности ковалентной связи. Так, однозначного аналитического выражения для кратности связи на основании  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  не существует и не может существовать, поскольку сама по себе кратность связи а) является атрибутом весьма упрощенной орбитальной концепции



Льюисовского валентного штриха, б) не является однозначно определенной и может быть рассчитана на основе различных интерпретаций базисного пространства многоэлектронной волновой функции или матриц плотности (см., например, [173–181]). Это, в частности, означает, что для ковалентных связей одинаковой кратности, но образованных различными атомами или группами атомов значение  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  не обязано быть одним и тем же.

Попытка использования  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  в качестве метрики кратности связи легко объясняется в исторической ретроспективе: использование ТАМ было впервые поставлено на поток в работах специалистов по молекулярным соединениям и, в частности, химиков-органиков [167]. Однако даже для простейших молекулярных систем с менее распространенными типами ковалентных связей подобная трактовка эллиптичности нередко приводит к поистине удивительным результатам, полностью противоречащим классическим представлениям на основе МЛЮ.

Хорошей иллюстрацией этих противоречий являются равновесные малые многоатомные молекулы и молекулярные ионы из набора **SET\_E** (MP2/6-311++G(d,p)). Так, например, значение  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  равно 0.37 и 0.85 для формально одинарных связей В-Н и С-Ф в  $\text{BH}_3$  и  $\text{CF}_3^-$ , соответственно, – то есть значимо больше чем эта величина для связи С=С в  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Интересно, что значение эллиптичности также достаточно велико (0.18) и для связей В-Н в молекуле  $\text{H}_3\text{BNH}_3$ , обсуждавшейся в п. 1.2.2 в контексте значимого влияния атомов Н(В) на топологическое связывание В-Н. Таким образом, малая кривизна электронной плотности в КТ (3,-1), может говорить о многоцентровом (или, по крайней мере, ненаправленном) характере топологической связи.

Сравнение сил и давлений [182,183] (в смысле сил Эренфеста, см. (42) в п. 3.1.1), испытываемых атомами, образующими топологическую связь, показывает, что величина  $\varepsilon$  в КТ (3,-1) зависит от прочности взаимодействия (см. Таблица 2). По крайней мере, для систем с близкой природой атомов уменьшение значения интеграла в правой части выражения (42) приводит к увеличению значения  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$ . Другими словами, недостаточная работа сил, действующих на поверхность атома, приближает КТ (3,-1) к вырождению (стремлению к нулю  $\lambda_2$  и увеличению  $\varepsilon$ ), т.е. предполагает повышенную вероятность перестройки графа связности атомов. В то же время, компенсация сил Эренфеста в равновесном состоянии позволяет предложить и еще одно, более наглядное объяснение: чем меньше работа сил, действующих на поверхность центрального атома А от атомов В в некоторой молекуле АВ<sub>n</sub>,

тем больше вириал сил, действующих между атомами В, тем больше асимметрия функции  $\rho(\mathbf{r})$ , демонстрирующая повышенное давление электронов атомов В друг на друга.

Таблица 2. Значения эллиптичности  $\rho(\mathbf{r})$  и вириала сил Эренфеста, действующих на поверхность центрального атома, для некоторых малых молекул и молекулярных ионов.

Система	Связь	$\varepsilon$	$\sum_{\Omega'} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \vec{F}(\Omega \Omega')$
CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C-F	0.85	-4.181
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-F	0.05	-7.947
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-F	0.05	-7.947
BF <sub>3</sub>	B-F	0.06	-4.779
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-F	0.05	-7.947
CMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-C	0.06	-4.111
BF <sub>3</sub>	B-F	0.06	-4.779
BMe <sub>3</sub>	B-C	0.29	-3.617
CMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-C	0.06	-4.111
BMe <sub>3</sub>	B-C	0.29	-3.617
BF <sub>3</sub>	B-F	0.06	-4.779
BH <sub>3</sub>	B-H	0.37	-3.034

#### 4.2.2. Поиск атомных поверхностей и графа связности для сильно пологих функций

Для рассмотрения вариации графов связности атомов при изменении управляющих параметров требуется не только определить корректные метрики неустойчивости графа (см. п. 4.1.1), но и отработать алгоритмы, не допускающие ошибок при описании ненаправленных/многоцентровых взаимодействий в приближении размывания двухцентровых топологических связей.

Технически, граф связности атомов, присущий топологическому разбиению координатного пространства, определяется при помощи построения упоминавшихся в главе 1 связевых (или «линейных» [184]) путей – траекторий  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , берущих свое начало в КТ (3,-1) и оканчивающихся в КТ (3,-3) (атомном ядре или т.н. неядерном аттракторе  $\rho(\mathbf{r})$ ). С алгоритмической точки зрения поиск таких траекторий всегда начинается с определения собственного вектора Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1), отвечающего направлению наискорейшего возрастания функции – положительной главной кривизне  $\lambda_3(\mathbf{r}_{3,-1})$ . Вдоль направления этого вектора делаются два «нулевых» шага, а затем решается задача оптимизации, например, методом градиентного спуска (подъема) для поиска координат двух соответствующих аттракторов.

Однако более строгое определение связевого пути несколько отличается от такой алгоритмизации: две траектории, которые соединяют КТ (3,-1) и две КТ (3,-3) и характеризуются максимальным значением  $\rho(\mathbf{r})$  (и, соответственно,  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ ) в латеральных направлениях в каждой их точке (горный хребет). Такое определение требует, чтобы на всем протяжении траектории проверялись дополнительные условия: решалась задача на собственные значения Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$ .

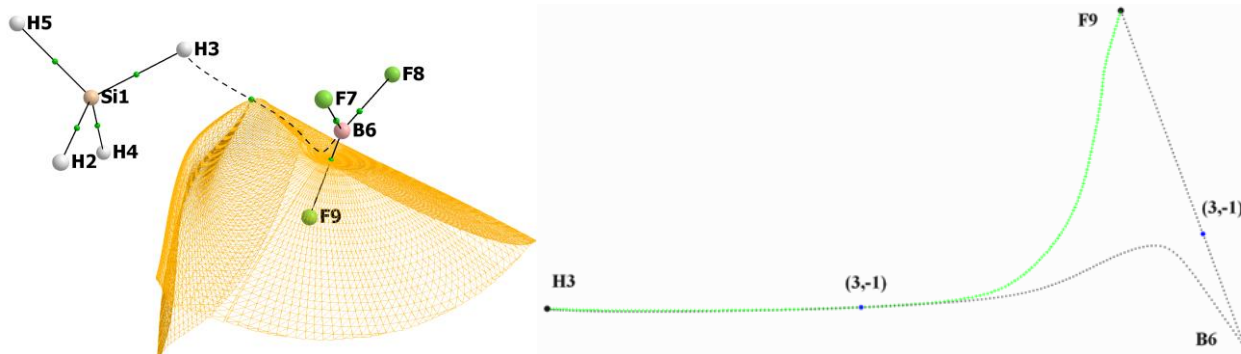


Рис. 41. Связевые пути, построенные для  $\text{SiH}_4\cdots\text{BF}_3$  из градиента  $\rho(\mathbf{r})$  (слева, вместе с поверхностью атома фтора) и при помощи анализа Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$  (справа, зеленым).

В большинстве случаев оба эти определения дают одинаковые результаты, однако для некоторых экстремально слабых ненаправленных взаимодействий ситуация оказывается противоречивой [185]. Например, в супрамолекулярном ассоциате  $\text{SiH}_4\cdots\text{BF}_3$  из набора SET\_N граф связности, получаемый как на уровне теории функционала плотности (B3LYP/aug-cc-pVQZ), так и в пост-хартрифовских методах (CCSD/cc-pVTZ), и построенный только из анализа  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , демонстрирует наличие топологической связи Н...В (Рис. 41, слева). При этом *in-situ* энергия взаимодействия этих двух топологических атомов (выражение (15)) оказывается положительной: атомы взаимодействуют репульсивно [186]. Можно, однако, заметить, что соответствующая КТ (3,-1) находится фактически на границе атома фтора, вдоль которой идет и градиентный связевой путь. В то же время, связевой путь, построенный с использованием вторых производных (идуший вдоль собственного вектора Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$ , отвечающего максимальному собственному значению) соединяет атом водорода с атомом фтора (Рис. 41, справа), причем соответствующее значение  $E_{in-situ}$  является отрицательным. Это свидетельствует о том, что в случаях экстремально слабых невалентных взаимодействий необходимо проводить дополнительную проверку графа связности как для определения возможно многоцентрового характера взаимодействия, так и

для проведения корректной интерпретации паттернов связывания в двухцентровом приближении.

Более существенную проблему представляет практическая задача поиска корректных поверхностей нулевого потока электронной плотности. Так, наиболее распространенный алгоритм генерации IAS основан на численном решении (например, методом наискорейшего градиентного спуска с коррекцией методом Рунге-Кутты) дифференциальных уравнений для градиентных траекторий электронной плотности [187].

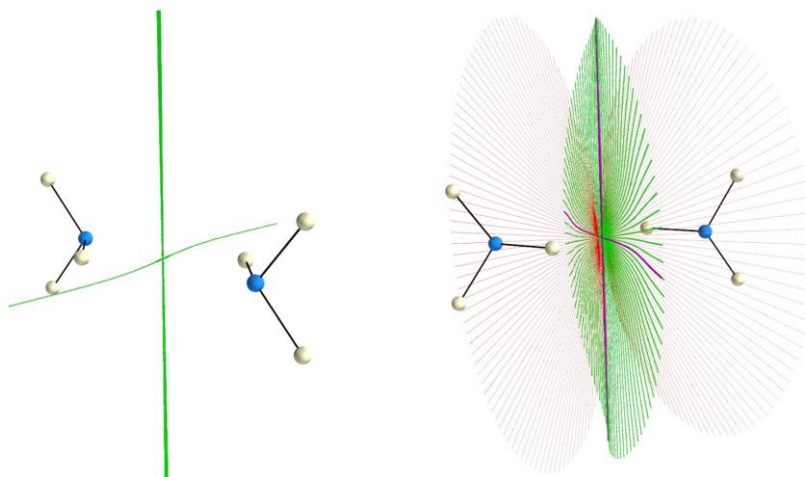


Рис. 42. Градиентные траектории поверхности нулевого потока функции  $\rho(\mathbf{r})$  в димере аммиака (слева, зеленым) и к предлагаемому комбинированному бисекционному методу в этой системе (справа, градиентные траектории фиолетовым, точки поверхностей конусов красным, точки межатомной поверхности зеленым).

Как уже упоминалось, в случае многоцентровых взаимодействий, коими зачастую оказываются невалентные связи, распределение электронной плотности в межъядерной области оказывается пологим и, что более важно, асимметричным – градиентные траектории заселяют межатомные поверхности неравномерно (Рис. 42, слева). Это осложняет численный поиск поверхностей нулевого потока и требует использования других подходов [188], таких как метод бисекции. Однако реализованные к моменту исследования бисекционные алгоритмы [189–192] поиска IAS построены на анализе лучей (заданных как регулярное множество точек), выходящих из ядра атома, и сводятся к определению всей атомной поверхности, а не конкретной IAS. Это существенно ограничивает мощь бисекционных алгоритмов, поскольку поиск конкретной IAS с повышенной точностью приводит к увеличению точности генерации всей поверхности атома и колоссальному увеличению времязатратности алгоритма. В качестве решения этой проблемы может быть предложен

комбинированный подход, включающий в себя 1) поиск КТ (3,-1), (3,+1) и (3,+3), генерацию градиентных траекторий IAS методом Рунге-Кутты из КТ (3,-1), генерацию градиентных траекторий из точек (3,+1), отвечающих граничным условиям IAS, 2) выделение фрагмента пространства, занимаемого конкретной IAS, при помощи генерации конусов (заданных как множество равномерных лучей, Рис. 42, справа), центрированных на КТ (3,-1) и с запасом ограничивающих полученные на первом шаге градиентные траектории, 3) метод бисекции для отрезков, соединяющих соответствующие точки конусов.

Отметим, что данный алгоритм оказывается работоспособен не только для модельных бимолекулярных ассоциатов, но и в более сложных случаях фрагментов упаковки молекулярных кристаллов и был использован, в частности, для получения результатов, изложенных в пп. 2.2.4 и 3.2.1. Рис. 43 демонстрирует преимущества предложенного алгоритма по сравнению с методом Рунге-Кутты второго порядка. Разумеется, генерация межатомной поверхности и последующее интегрирование все еще являются чрезвычайно ресурсозатратными для анализа вариации графа связности атомов – гораздо более предпочтительным остается подход соответствующих оценок из КТ (3,-1).

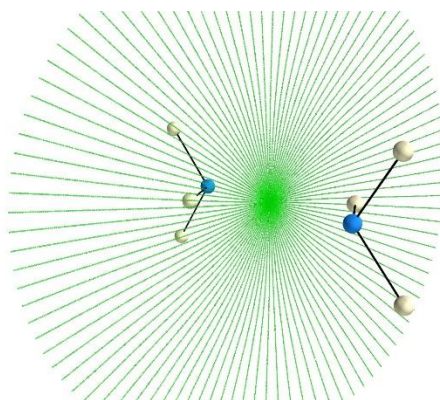


Рис. 43. Сравнение множества точек, принадлежащих межмолекулярной поверхности  $\rho(\mathbf{r})$  в димере аммиака: по данным комбинированного метода (слева) и классическим методом Рунге-Кутты (справа).

#### 4.3. «Облачный» подход к анализу графа атомной связности

Систематические исследования вариации графа атомной связности требует проведения статистического анализа распределений свойств и типов взаимодействий топологических атомов в двухцентровом приближении – т.е. статистического анализа топологии и свойств некоторым образом возмущенных функций  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$ :

$$\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{opt}) + o(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (62)$$

таких что координаты  $\{\mathbf{r}_0\}$  для критических точек функции  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{opt})$  с оптимальным набором управляющих параметров  $\mathbf{k}_{opt}$ , заданные в глобальной системе координат, не совпадают с координатами  $\{\mathbf{r}_{0,pt}\}$  критических точек  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$ .

При этом в качестве возмущения  $o(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ , приводящего к перестройке связности может быть рассмотрена любая функция, гладко зависящая от некоторых мало изменяющихся параметров  $\mathbf{k}$ . Как указывалось в начале этой главы в роли параметров могут выступать, например, заселенности орбиталей, весовые функции детерминантов Слейтера и т. д. В контексте настоящего исследования наиболее важными управляющими параметрами  $\mathbf{k}$  являются координаты атомных ядер  $\{\mathbf{R}\}$ , определяющие и ППЭ рассматриваемой системы. Соответствующие наборы  $\{\mathbf{R}_{pt}\}$  могут быть получены при помощи различных техник сканирования ППЭ. Среди теоретических методов, очевидно, можно выделить 1) методы сканирования фазового пространства (молекулярной динамики и Монте-Карло), 2) сканирование вдоль некоторых координат ППЭ. Возможно и эффективное сканирование ППЭ на основе экспериментальных данных: 1) изменение внешних условий в ходе экспериментальных структурных исследований, 2) генерация координат ядер внутри изоповерхностей функции плотности вероятности  $pdf(\mathbf{r})$ , заданной параметрами атомных смещений и при свертке с функцией электронной плотности дающей обратный Фурье-образ Брегговских интенсивностей, 3) перебор координат, депонированных в структурных базах данных.

Для достаточно малых изменений параметров относительно некоторого оптимального значения можно предположить, что каждая из функций  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$  вместе с ее особенностями, задаваемые конкретным значением  $\mathbf{k}_{pt}$ , будут сохранять смысл дескрипторов электронной структуры в координатном пространстве, пригодных для решения теоретико-химических задач по описанию конкретного межатомного взаимодействия в двухцентровом приближении. Анализ всей совокупности таких функций  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$ , в свою очередь, должен давать возможность изучать потенциально многоцентровый и ненаправленный характер взаимодействия. Таким образом, можно сформулировать следующий простой подход к анализу графа атомной связности, состоящий из а) накопления данных о КТ (в особенности, типа (3,-1)) функции  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$  для различных наборов  $\mathbf{k}_{pt}$ , б) генерации «облаков» КТ путем усреднения их координат в трехмерном пространстве, в) визуальном и статистическом анализе «облаков» КТ [193].

#### 4.3.1. Методы конструирования функции электронной плотности

Поскольку функция  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$  определяется функцией  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{opt})$ , основная задача такого «облачного» подхода сводится к конструированию функции электронной плотности с оптимальными значениями управляющих параметров. Естественно, это может быть сделано через интегрирование квадрата многоэлектронной волновой функции (см. выражение (1) для общего определения  $\rho(\mathbf{r})$ ), задаваемой для  $N$  электронов в основном электронном состоянии через приближение в конечном базисе:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_i c_i \det_i \left\{ \left( \sigma_1(s) \sum_{j\alpha}^M \chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) C_{j\alpha 1} \right), \left( \sigma_2(s) \sum_{j\alpha}^M \chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) C_{j\alpha 2} \right), \dots, \left( \sigma_N(s) \sum_{j\alpha}^M \chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) C_{j\alpha N} \right) \right\}, \quad (63)$$

где  $c_i$  – коэффициенты разложения многоэлектронной волновой функции по детерминантам Слейтера,  $\sigma_k(s)$  – спиновые функции,  $\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha)$  – базисные атомные орбитали (или их комбинации), центрированные на ядре  $\alpha$  в координате  $\mathbf{R}_\alpha$ ,  $C_{j\alpha k}$  – элементы матрицы коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по базису атомных,  $M$  – размер базиса атомных орбиталей. Соответственно, в случае  $\mathbf{k} \equiv \mathbf{R}$  функция  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{opt})$  определяется при помощи (1) с учетом, что координата каждого электрона зависит от множества центров базисных атомных функций  $\{\mathbf{R}\}$ :  $\mathbf{x}_k \equiv (\mathbf{r}_k, \{\mathbf{R}\}, s)$ .

Конструирование электронной плотности на основе (63) является классическим подходом квантовой химии и обычно проводится через вариационный подбор коэффициентов  $C_{jk}$  (и  $c_i$  для скоррелированных методов, отличных от теории Хартри-Фока и теории функционала плотности) при решении уравнений на собственные значения типа канонических уравнений Хартри-Фока или Кона-Шема. Очевидно, что этот метод достаточно ресурсозатратен для использования в рамках «облачного» подхода, поскольку предполагает вариационное решение дифференциальных уравнений для всех анализируемых наборов  $\{\mathbf{R}_{pt}\}$ .

Можно предложить более простой способ конструирования  $\rho(\mathbf{r})$  на основе аддитивных псевдоатомных вкладов, каждый из которых в рамках орбитального формализма (63) есть комбинация всех базисных атомных орбиталей, центрированных на одном ядре, с заранее известными коэффициентами  $C_{j\alpha k}$ , подобранными один раз для некоторого набора управляющих параметров  $\mathbf{k}$  (например, при  $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_{opt}\}$ ). В этом случае в

однодетерминантном приближении к многоэлектронной волновой функции выражение для возмущенной электронной плотности может быть записано следующим образом:

$$\rho_{pt}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_{pt}\}) = \sum_{\alpha} \left\{ \sum_{p \in \alpha} \sum_j^M P_{jp} \chi_p^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{\alpha, pt}) \chi_j(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_{pt}\}) \right\}, \quad (64)$$

где внешнее суммирование ведется по всем атомным орбиталям, центрированным на каждом из ядер  $\alpha$ , а  $P_{jp}$  – элементы т.н. матрицы порядков связей  $P_{jp} = \sum_{i=1}^M C_{ji} n_i C_{pi}^*$ , причем  $n_i$  – число заполнения  $i$ -ой молекулярной орбитали, а  $C_{ji}$  и  $C_{pi}^*$  вычисляются вариационно для  $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_{opt}\}$ . Отметим, что выражение (64) при вычислении  $C_{ji}$  и  $C_{pi}^*$  для любых заданных  $\{\mathbf{R}\}$  используется в классических методах расчета атомных зарядов, например, по Малликену [181].

Метод конструирования (64) является простой проекцией базисных функций (PRBF), а его основная проблема, очевидно, состоит в том, что получаемая функция электронной плотности не является вариационной. Коэффициенты разложения по атомным орбиталям в некоторых случаях (для недостаточно больших или, наоборот, линейно зависимых базисных наборов; для вырожденных или квазивырожденных многоэлектронных состояний) могут весьма сильно зависеть от параметров  $\{\mathbf{R}\}$ , что при прямом их переносе на новые ядерные конфигурации, даже близкие к положению равновесия, будет давать необоснованно большие изменения энергии электронной подсистемы.

Еще несколько упрощенных способов конструирования функции электронной плотности, концептуально похожих на PRBF, можно предложить на основе модели независимых атомов (independent atom model, IAM) [194]:

$$\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (65)$$

где  $\rho_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{\alpha})$  есть электронная плотность атома с ядром  $\alpha$ , уточнение общего функционального вида которой может быть проведено как теоретически – квантово-химическими расчетами изолированных атомов (или многоатомных фрагментов), так и экспериментально – уточнением методом наименьших квадратов по данным дифракционных экспериментов. Для модели (65) важным является параметризуемое выражение общего функционального вида псевдоатомной плотности.

Более распространенным является формализм сферически-симметричной распределения плотности, ширина которого задается показателем экспоненты в функции Слейтеровского



типа, подгоняемой по результатам квантово-химических расчетов [195]. Этот подход можно назвать моделью симметричных независимых атомов (symmetric independent atom model, SIAM), он является наиболее простым и стандартен для расчета кривых рассеяния, используемых в рутинных рентгенодифракционных исследованиях по установлению координат атомных ядер. В этом случае уточнение вида функции сводится просто к уточнению координат центров псевдоатомов, которые можно, в некотором смысле (за исключением координат ядер атомов водорода и без учета теплового расширения кристалла и эффектов разупорядочения), считать равновесными координатами ядер. Сферическая симметрия псевдоатомов подразумевает, что их вклад в функцию  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  независимо от существенности вариации  $\{\mathbf{R}\}$  определяется исключительно относительными межъядерными расстояниями, что, конечно, является достаточно грубым приближением.

Более точным является формализм Хансена-Коппенса [85], в рамках которого подразумевается асферическое распределение плотности псевдоатома, получаемое при мультипольном разложении  $\rho_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha)$ :

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = n_{\alpha,c} \rho_{\alpha,c}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) + (\kappa'_\alpha)^3 n_{\alpha,v} \rho_{\alpha,v}(\kappa'_\alpha \mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) + \sum_{l=0}^{l_{max}} (\kappa''_\alpha)^3 R_\alpha^l(\kappa''_\alpha \mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) \sum_{m=-l_{max}}^{+l_{max}} n_\alpha^{lm} Y_\alpha^{lm}(\theta, \varphi, \mathbf{R}_\alpha). \quad (66)$$

В выражении (66)  $n_{\alpha,c}$ ,  $n_{\alpha,v}$  и  $n_\alpha^{lm}$  – уточняемые для псевдоатома с ядром  $\alpha$  заселенности вкладов от остовных электронов (в приближении сферически-симметричного распределения), валентных электронов в приближении сферической симметрии (монопольный вклад) и валентных электронов, описываемых старшими мультиполями, соответственно. Уточняемые параметры  $\kappa'_\alpha$  и  $\kappa''_\alpha$  имеют смысл т.н. коэффициентов «растяжения-сжатия», описывающих относительные вклады сферической и асферической плотности валентных электронов. Наконец,  $R_\alpha^l$  и  $Y_\alpha^{lm}$  – радиальные Слейтеровские функции и сферические гармоники, соответственно.

С принципиальной точки зрения параметры мультипольной модели (66) также могут быть получены из рентгенодифракционных данных (здесь и далее – метод MULREF), что, однако, нередко осложняется высокими требованиями к отражающей способности изучаемого кристаллического объекта, размеру обратного пространства, избыточности массива Брегговских интенсивностей и/или качеству профильного анализа, корректности учета поглощения, теплового диффузного рассеяния и других сателлитных процессов [196].

Несмотря на эти сложности, результаты подобного мультипольного уточнения (с учетом (65)) позволяют получать функцию электронной плотности для кристаллов экспериментальным образом – т.е., в некотором смысле получить доступ к экспериментально наблюдаемому реперу для описания электронной структуры. Здесь чрезвычайно важно отметить, однако, что сложность и вариабельность процедуры мультипольного уточнения нередко позволяет для одного и того же массива рентгенодифракционных данных при весьма близких значениях статистических метрик достоверности получать самые различные функции электронной плотности, в том числе и характеризующиеся графами связности атомов полностью противоречащими даже базовым теоретико-химическим представлениям.

Наконец, еще одним способом конструирования функции электронной плотности на основе (65) и (66) является табулирование асферических факторов атомного рассеяния в виде параметров мультипольной модели для функциональных групп и атомов в заданном окружении – т.н. модель «инвариомов» [197,198] (MULINV). Соответствующие параметры могут быть как получены из экспериментальных данных (см. абзац выше), так и из квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями для структурных факторов многоатомной системы, помещенного в достаточно большую сверхъячейку, с последующим мультипольным уточнением по оним.

Здесь важно, что ориентация  $Y_{\alpha}^{lm}$  в пространстве может быть задана в локальной системе координат, наиболее удобной для описания наиболее важных межатомных взаимодействий (например, ковалентных химических связей), вносящих наибольший вклад в асимметрию распределения электронной плотности. Таким образом, формализм мультипольного разложения позволяет в рамках методов MULREF или MULINV получать функции  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , зависящие не только от расстояния между центрами псевдоатомов (как в случае SIAM), но и от взаимной ориентации соответствующих распределений. При корректно определенных локальных системах координат это позволяет до некоторой степени учитывать продуцируемые вариацией  $\{\mathbf{R}\}$  наиболее существенные возмущения функции электронной плотности, связанные с перераспределением заряда в области наиболее прочных межатомных взаимодействий.

#### 4.3.2. Верификация псевдоатомных методов

С учетом сказанного выше, можно предположить, что основные особенности  $\rho(\mathbf{r})$  в области валентных электронов для слабых и ненаправленных взаимодействий действительно

могут быть получены без существенных потерь путем простого проецирования псевдоатомных вкладов на новые координаты атомных ядер, если возмущение последних проводится в окрестности равновесия  $\mathbf{R}_{opt}$ . Сама по себе процедура проецирования при этом зависит от способа конструирования функции электронной плотности: в случае теоретических расчетов переносятся центры базисных функций в глобальной системе координат, тогда как для мультипольного разложения  $\rho(\mathbf{r})$  переносятся центры функции атомного рассеяния в локальной системе координат. Тем не менее, работоспособность упрощенных моделей требует отдельного рассмотрения, поскольку полученная таким образом функция  $\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{pt})$  фактически является нерелаксированной (как минимум не отвечающей основному электронному состоянию).

При этом, с учетом невариационного характера проекций (64) в методе PRBF его использование должно давать менее гладко зависящие от  $\{\mathbf{R}\}$  функции электронной плотности по сравнению с MULINV и MULREF, основанными на простой аддитивной схеме (65). Другими словами, работоспособность псевдоатомных методов конструирования  $\rho(\mathbf{r})$  для «облачного» подхода может быть продемонстрирована сравнением результатов PRBF и стандартных вариационных квантово-химических методов.

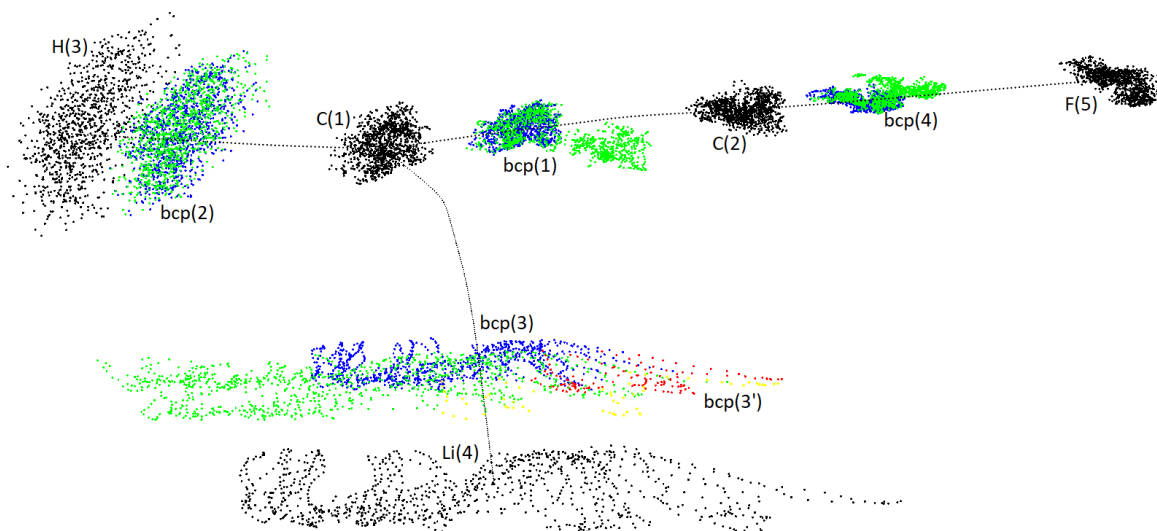


Рис. 44. «Облака» ядер (черный) и КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  (обозначенных как «bcp»), полученные для  $\text{Li}^+(\text{C}_2\text{HF})$ . Для всех «облаков» КТ за исключением Li(4)-C(2) синим цветом показаны КТ точной функции  $\rho(\mathbf{r})$ , зеленым – КТ функции, спроецированной методом PRBF. Для Li(4)-C(2), соответственно, красным и желтым.

Результаты расчетов Борн-Оппенгеймеровской молекулярной динамикой (PBE0/aug-cc-pVTZ, время релаксации 200 фс, шаг 0.01 фс, равномерный начальный разогрев для всех мод нормальных колебаний на 1 ккал·моль<sup>-1</sup>, SET\_MD1) для модельного комплекса Li<sup>+</sup> с фторацетиленом показывают, что проецирование релаксированной функции  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{opt})$ , полученной в равновесном состоянии, на новые координаты ядер, в целом, неплохо описывают связывание, определяемое из точной функции (Рис. 44).

Так, граф связности в области литий...л взаимодействия в системе изменяется для обеих методов получения функций – вариационного и PRBF. Так, в равновесном состоянии атом лития связан с атомом углерода C(1) (bcp(3) на Рис. 44), тогда как при сдвигах атомных ядер возникали также и критические точки, отвечающие взаимодействию Li(4)-C(2) (bcp(3')). При этом ни для одного набора координат ядер не было обнаружено бифуркатного взаимодействия, а среди всех графов, содержащих взаимодействие Li(4)-C(2), ни один не отвечал минимуму на ППЭ. Для расчетов типа exact атом лития связывается с атомом C(2) в 13.7% случаев, для расчетов типа project – всего в 5.7% случаев.

Как видно из Рис. 44, в расчетах типа PRBF «облака» критических точек связи явно характеризуются двумя областями накоплений для взаимодействий C-F, C-C и Li-C, что может большую «лабильность» функций PRBF по отношению к перестройке графа связности и возникновению взаимодействия Li(4)-C(2). При этом исходя из среднего и максимального значений сдвига критических точек, рассчитываемых как, соответственно, среднее и максимум расстояний между КТ, наибольшее различие между «облаками» критических точек, получаемых в рамках двух методов, наблюдается для взаимодействий Li-C, а наименьшее – для связи C-H (см. Таблица 3). Появление двух накоплений в «облаках» критических точек влияет и на свойства в КТ (3,-1), приводя для них к бимодальным распределениям (см., например, Рис. 45).

Таблица 3. Значение среднего и максимального сдвига (Å) между соответствующими критическими точками в комплексе катиона лития с фторацетиленом, полученными при помощи вариационных расчетов и в методе PRBF.

	C(1)-C(2)	C(2)-F(5)	H(3)-C(1)	Li(4)-C(1)	Li(4)-C(2)
Средний сдвиг	0.319	0.169	0.073	0.991	0.731
Максимальный сдвиг	0.729	0.388	0.243	2.529	1.475

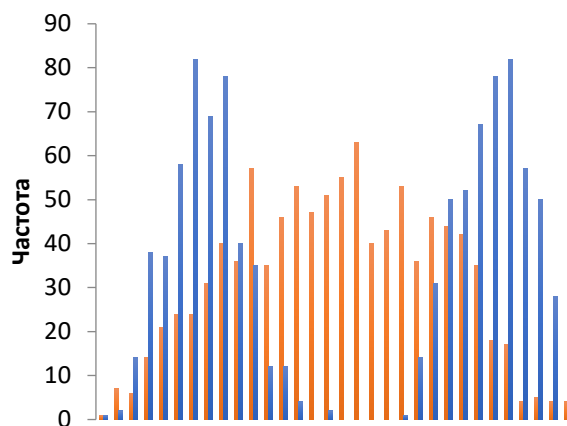


Рис. 45. Распределение значения функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1), отвечающей связи С-С в комплексе катиона лития с фторацетиленом для двух типов расчетов функции электронной плотности – вариационного (оранжевым) и PRBF (синим).

Размывание характеристик взаимодействия при вариации координат атомных ядер рассчитывалось как обратное отношение математического ожидания величины для распределения, полученного в двух типах расчетов, к равновесному значению (далее – точность или точность воспроизведения). Очевидно, что для достаточно большого времени релаксации молекулярной динамики среднее ожидаемое значение должно совпадать с равновесным. Так, значение  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) для расчетов вариационным методом мало отклоняется от равновесного для всех типов взаимодействий, тогда как для расчетов PRBF наибольшая точность наблюдается для полярных взаимодействий Li(4)-C(1) и С-F, а наименьшая – для взаимодействия С-Н (см. Таблица 4).

Таблица 4. Точность воспроизведения величины  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3,-1) в равновесном состоянии для комплекса катиона лития с фторацетиленом.

	C(1)-C(2)	C(2)-F(5)	H(3)-C(1)	Li(4)-C(1)	Li(4)-C(2)
Равновесное значение (а.е.)	0.3990	0.3356	0.2873	0.0231	-
Мат. ожидание вар. методов (а.е.)	0.3959	0.3309	0.2820	0.0217	0.0125
Точность вар. методов	0.9921	0.9860	0.9816	0.9393	-
Мат. ожидание PRBF (а.е.)	0.2977	0.3044	0.2010	0.0222	0.0174
Точность PRBF	0.7460	0.9072	0.6997	0.9601	-

Точность воспроизведения значения  $\varepsilon(\mathbf{r}_{3,-1})$  существенно различается для двух типов расчетов. Если для вариационного метода эллиптичность в равновесном состоянии воспроизводится весьма неплохо (точность  $> 80\%$ , наибольшая точность для полярной связи C-F) для всех типов связей, то для PRBF точность для любого типа взаимодействия оказывается меньше  $60\%$ , хотя наибольшие значения и наблюдаются также для полярных связей (C-F и C-Li). Аналогичная ситуация наблюдается и для величины  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ , обычно используемой в ТАМ для описания природы взаимодействия в терминах электростатического и ковалентного вкладов: математическое ожидание из вариационных расчетов для всех связей оказывается весьма близко к равновесному состоянию ( $>90\%$ ), тогда как расчеты PRBF оказываются хороши только для воспроизведения значения взаимодействия Li(4)-C(1). Отметим, что качественная картина (знак лапласиана в равновесном состоянии) воспроизводится со  $100\%$ -ой точностью во всех типах расчетов.

Значительно меньшее различие наблюдается при анализе величины  $\lambda_2(\mathbf{r}_{3,-1})$ . Так, если в вариационных расчетах точность воспроизведения  $\lambda_2$  близка к  $100\%$  для всех типов взаимодействий, для расчетов PRBF точность также высока ( $>60\%$ , для полярных связей C-F и C-Li  $> 80\%$ ). При этом среднее ожидаемое значение в расчетах PRBG оказывается несколько ближе к нулю для всех взаимодействий. Исключение является, опять же, взаимодействие Li(4)-C(2), для которого математическое ожидание величины  $\lambda_2$  для расчетов обоих типов фактически эквивалентно и очень мало по абсолютной величине ( $<0.02$  а.е.). Иными словами, при анализе вариации топологии функции возмущенной функции электронной плотности необходимо помнить, что использование проектированной равновесной функции может приводить к более пологим (по сравнению с точной вариационной функцией) распределениям электронной плотности в окрестности КТ (3,-1).

Из проведенных расчетов следует, что характеристики полярных и ненаправленных взаимодействий (с формальной точки зрения и с точки зрения характеристик в равновесном состоянии) неплохо воспроизводятся расчетами типа PRBF, несмотря на то что средний сдвиг критических точек, рассчитываемый для «облаков» КТ, оказывается для таких взаимодействий наибольшим. Это позволяет утверждать, что сдвиги атомных ядер для полярных и ненаправленных взаимодействий различной природы всегда приводят лишь к незначительной перестройке электронной структуры в терминах топологии следа 1-МП.

## 5. Некоторые следствия разработанных методов и их верификация

Предлагаемые новые методы представляют ценность не только сами по себе (как демонстрация широкого потенциала МКП на основании 1-МП для описания электронной структуры и анализа характеристик ППЭ), но и с точки зрения возможных применений для решения задач физической химии и, в частности, кристаллохимии и структурной химии. В целях апробации разработанных методов были проведены систематические исследования широкого круга вопросов, затрагивающих строение и свойства молекулярных соединений, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов. Изложению соответствующих результатов посвящены две последующие главы настоящей рукописи (главы 5 и 6).

Поскольку оценки прочности межатомных взаимодействий играют особенную роль при решении подобных задач, важной является продемонстрированная допустимость оценок свойств некоторых случаев топологического связывания из характеристик в критических точках, в некотором смысле доказывающая работоспособность таких более простых в вычислениях оценок, широко применяемых в настоящее время. Тем не менее, во всех рассмотренных в главах 5 и 6 случаях использования топологического анализа  $\rho(\mathbf{r})$  для оценки прочности межатомных взаимодействий предпочтение отдавалось интегральным метрикам – выражения (26), (43) и (46). До некоторой степени исключение составляют разделы 5.1 и 5.4, в которых изложение не требует систематического привлечения подобных оценок в силу специального характера вопросов, обсуждаемых в главе 5.

В частности, ряд обсуждавшихся выше предположений требует дополнительных подтверждений, которые и приводятся в настоящей главе на основании данных, полученных в ходе систематического применения МКП для исследований разнообразных классов соединений, их структурных особенностей и свойств. А именно, представляют интерес следующие четыре направления, теоретическая база которых следует из продемонстрированных выше результатов: 1) исследование взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий (см. п. 2.2.4), 2) исследование феномена насыщаемости прочности топологического связывания (см. п. 2.2.1), 3) исследования теплового движения и теплового расширения кристаллов в терминах топологического связывания (см. п. 3.2.1), 4) исследования усредненного топологического связывания для получения информации о характеристиках межатомных взаимодействий (см. раздел 4.3).

Важно отметить, что предложенные в главах 1-4 методы опираются на квантово-химические расчеты, тогда как для конкретных их приложений требуется информация о реальной структуре химического соединения. Именно поэтому, в главах 5 и 6 представляются результаты комбинированных, экспериментально-теоретических исследований, где экспериментальные рентгенодифракционные данные используются как для восстановления функции электронной плотности, так и для получения информации о структурах соединений. Тогда как получаемая из теоретических расчетов функция электронной плотности является строго статической в приближении Борна-Оппенгеймера, основная (обратная) задача рентгеновской дифракции фактически сводится к восстановлению псевдостатической  $\rho(\mathbf{r})$ , свернутой с функцией плотности вероятности  $pdf(\mathbf{r})$ , путем уточнения параметров ее разложения (промолекулярного или мультипольного, см. раздел 4.3) по измеренным квадратам структурных амплитуд, содержащих информацию, в том числе, и о динамике атомов. Псевдостатическая  $\rho(\mathbf{r})$  так же, как и теоретически рассчитанная, содержит в себе как информацию о структуре соединения (максимумы функции), так и о тонких особенностях химического связывания (при доступности высокоугловых рентгенодифракционных данных). В свою очередь, работоспособность предложенных методов оценки прочности межатомных взаимодействий для случая кластеров молекул позволяет предположить их особую значимость для случаев, когда экспериментальная информация доступна только для пространственной структуры кристалла. Разумеется, наиболее корректным способом получения теоретических данных об электронной структуре кристалла являются квантово-химические расчеты с периодическими граничными условиями, однако ни один из опубликованных программных пакетов такого типа не позволяет а) проводить расчеты на высоких уровнях теории и б) получать 1-МП (и, тем более, 2-МП). Другими словами, отработка методов оценки прочности межатомных взаимодействий по типу предложенных выше для периодических расчетов на данный момент невозможна. Альтернативой выступает использование предложенных выше методов, отработанных на высоких уровнях теории в кластерном приближении и требующих расчета фрагментов кристалла (молекулярных кластеров) с геометрией, полученной из экспериментальных данных. Дополнительной верификацией такого подхода должна быть его согласованность с кристаллохимическими данными другого характера (распространенность взаимодействий, плотность кристаллов, энергия кристаллической решетки, особенности теплового расширения и т.д.).



## 5.1. Взаимосвязь энергетических и геометрических характеристик невалентных взаимодействий

*При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [142, 172, 185, 193, 279]<sup>5</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Базовым дескриптором прочности невалентных взаимодействий являются не энергетические, а геометрические характеристики, напрямую получаемые из дифракционных данных для молекулярных кристаллов. Очевидно, что подавляющее большинство геометрических подходов (принципы «плотной» и «плотнейшей» упаковки [199,200], поиск укороченных межатомных контактов [201,202] и т.п.) сами по себе интересны уже исключительно в исторической ретроспективе. Тем не менее, некоторые из них развиваются и в настоящее время (см., например, [203]) и вполне успешно используются не только для рутинного описания кристаллической упаковки, но и для объяснения структуры и свойств некоторых классов соединений.

Весьма важным и формально геометрически обусловленным свойством кристалла является его массовая плотность  $d_{cryst}$ , определяющая не только относительную жесткость кристаллической решетки, но и целый ряд физико-химических свойств, включая скорость детонации и чувствительность к удару кристаллов высокоэнергетических соединений [204,205]. Вместе с тем результаты анализа значений  $d_{cryst}$  нередко противоречат трендам в

---

<sup>5</sup> [206] Анисимов А.А., Ананьев И.В. Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы // Изв. АН. Сер. хим. — 2021. — Т. 70, № 8. — С. 1429–1437. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 60%.

[217] Larin A.A., Pivkina A.N., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazolyl) furoxan salts with balanced performance // Front. Chem. — 2022. — Vol. 10. — P. 1012605-1–1012605-12. 0.75 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

[218] Zhilin E.S., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Renaissance of dinitroazetidine: novel hybrid energetic boosters and oxidizers // Dalton Trans. — 2022. — Vol. 51, no. 37. — P. 14088–14096. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 25%.

[219] Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Anisimov A.A., Monogarov K.A., Fershtat L.L. Impact of regiochemistry in energetic materials science: a case of (nitratomethyl-1,2,3-triazolyl)furazans // Dalton Trans. — 2023. — Vol. 52, no. 22. — P. 7673–7683. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

[220] Larin A.A., Degtyarev D.D., Ananyev I.V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Linear furoxan assemblies incorporating nitrobifuroxan scaffold: en route to new high-performance energetic materials // Chem. Eng. J. — 2023. — Vol. 470. — P. 144144-1–144144-11. 0.7 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

энергетических характеристиках. Так, например, энергия кристаллической решетки может оказаться ниже для полиморфной модификации с большей плотностью [117]. Это противоречие, однако, может быть устранено при более внимательном сравнении энергетического и геометрического подходов [206].

### 5.1.1. Особенности разложения плотности молекулярного кристалла

Одним из наиболее интересных примеров развития классических геометрических подходов является разложение плотности кристаллов  $d_{cryst}$  на вклады  $d_{mol}$ , рассчитываемые в газовой фазе и обусловленные самой природой составляющих кристалл молекул/молекулярных ионов/функциональных групп, и вклады  $\Delta_{OED}$ , отвечающие т.н. «уплотнению» этих фрагментов при переходе из газовой фазы в кристалл и обусловленные, в основном, особенностями кристаллической упаковки [207].

$$d_{cryst} = d_{mol} + \Delta_{OED} = M_{mol}/V_{mol}^{iso} + \left( M_{mol}/V_{mol}^{IAS} - M_{mol}/V_{mol}^{iso} \right), \quad (67)$$

где  $M_{mol}$  – масса молекулы,  $V_{mol}^{IAS}$  – объем молекулы в связанном состоянии (например, в кристалле), вычисляемый как свойство объединения топологических атомов,  $V_{mol}^{iso}$  – объем молекулы в изолированном состоянии, вычисляемый как объем, ограниченный некоторой изоповерхностью функции электронной плотности. Подобное разложение (здесь и далее,  $\Delta_{OED}$ -подход), впервые предложенное К.Ю. Супоницким, [207] неоднократно применялось [208–210] для оценки влияния состава нитроорганических соединений на плотность их кристаллов и чувствительность к удару.

Успех геометрического  $\Delta_{OED}$ -подхода в описании кристаллических структур и, в частности, согласованность распределения «уплотнений»  $\Delta_{OED}$  с распределением энергий взаимодействия пар молекул в кристаллической решетке [211,212] позволяют предположить, что у разложения интенсивной величины  $d_{cryst} = \sum(d_{mol} + \Delta_{OED})$  может быть более глубокий физический базис. Действительно, разложение (69) во многом перекликается с классическим разделением внутренней энергии многочастичной системы на энергию самих частиц (молекул, молекулярных фрагментов и т.п. в случае кристалла) и энергию взаимодействия между ними. Поскольку в (67) для вычисления объема молекулы в связанном состоянии используются границы топологических атомов, для сравнения заданных таким образом геометрических характеристик и энергетических свойств очевидным выбором среди множества схем разложения энергии является подход Взаимодействующих Квантовых Атомов (см. выражения (14) и (24)) в применении к энергии кристаллической решетки ((40)

или (41)). Напомним, что в рамках IQA энергия кристаллической решетки молекулярного кристалла раскладывается на in-situ энергию взаимодействия молекул, составленных из топологических атомов, и энергию деформации молекул при переходе из кристалла в газовую фазу. Однако для проведения корректного сравнения разложения энергии IQA и разложения плотности  $\Delta_{OED}$  необходимо обсудить ряд технических особенностей, присущих последнему.

Использование IAS для описания формы молекулы в кристалле является одним из немногих физически обоснованных способов выделения ее объема (за исключением, быть может, поверхностей Хиршфельда [213,214]). Действительно, объем, ограниченный некоторой заданной изоповерхностью  $\rho(\mathbf{r})$  всегда будет больше в кристалле, нежели в изолированной молекуле, благодаря притоку электронного заряда от молекул окружения. С этой точки зрения, использование изоповерхностей имеет смысл только, если молекула или какая-то из ее областей не имеет связанного с ней соседа и является «открытой». В то же время, по сравнению с IAS, используемое в  $\Delta_{OED}$ -подходе ограничение изолированной молекулы изоповерхностями  $\rho(\mathbf{r})$  оказывается нестрогим. Здесь важно отметить, что конкретное значение *iso* функции  $\rho(\mathbf{r})$  для построения изоповерхности носит исключительно случайный характер и обычно в рамках  $\Delta_{OED}$ -подхода берется равным *iso*=0.0004 а.е. С одной стороны, последняя величина представляется достаточно малой, для того чтобы объем молекулы в газовой фазе был заведомо больше, чем объем молекулы в кристалле (т.е., чтобы молекула всегда «уплотнялась» при переходе из газовой фазы в кристалл). Однако нельзя исключать, что, например, в соединениях включения типа «металлоорганический каркас – атом благородного газа» и подобных, величина  $\rho(\mathbf{r})$  на IAS, ограничивающей атом «гостя», будет даже меньше и, таким образом, молекула будет увеличивать свой объем при переходе в кристалл, что будет нарушать принцип «плотной упаковки», лежащий в основе  $\Delta_{OED}$ -подхода.

Проблема выбора величины *iso* вместе с несогласованностью методов расчета объема молекулы в газовой фазе и кристалле (см. выражение (67)) в значительной степени представляет собой «серую зону»  $\Delta_{OED}$ -подхода и, с учетом отмеченных особенностей IAS для изолированных фрагментов, затрудняет сравнение разложения плотности кристаллов с вкладом в их энергию. Вместе с тем, некоторые выводы могут быть сделаны при рассмотрении модельных супрамолекулярных ассоциатов А-В, для которых плотность

связанного состояния может быть оценена через объемы, ограниченные изоповерхностью  $\rho(\mathbf{r})$ , а не поверхностями IAS:

$$d_{A-B} = d_{A+B} + \Delta_{OED} = \frac{M_{mol,A+B}}{V_{mol,A+B}^{iso}} + \left( \frac{M_{mol,A-B}}{V_{mol,A-B}^{iso}} - \frac{M_{mol,A+B}}{V_{mol,A+B}^{iso}} \right). \quad (68)$$

Переписывая (68) относительно изменения объема  $\Delta V = V_{mol,A-B}^{iso} - V_{mol,A+B}^{iso}$  с учетом  $M_{mol,A+B} = M_{mol,A-B}$ , можно получить очевидную зависимость плотности ассоциата от изменения объема:

$$d_{A-B} = d_{A+B} \left( 1 - \frac{\Delta V}{V_{mol,A-B}^{iso}} \right). \quad (69)$$

Таким образом, физический смысл величины  $\Delta_{OED}$  как «уплотнения» фрагментов фактически отвечает деформации системы при образовании нового взаимодействия.

### 5.1.2. Изменение объема и энергия деформации

Расчеты для набора **SET\_N** ( $iso=0.0004$  а.е.) действительно показывают, что с увеличением величины энергии деформации, затрачиваемой на перераспределение электронной плотности при образовании межмолекулярного взаимодействия, модуль изменения объема также увеличивается (Рис. 46). При этом распределение точек хуже описывается линейным законом при больших значениях  $E_{def}$ , что может быть объяснено наличием существенного переноса заряда и большого электростатического вклада для взаимодействий, приводящих к значительной деформации молекул (например, водородные связи).

Зависимость  $E_{def}$  от изменений объемов также наблюдается и для конкретных фрагментов А и В (Рис. 47), однако в этом случае достоверность корреляции ухудшается. Такое поведение, по всей видимости, определяется некорректностью описания объемов различных по природе изолированных молекул изоповерхностью  $\rho(\mathbf{r})$  с одинаковым значением  $iso$  (см., также ниже). Наконец, неплохое согласие наблюдается и для самой величины  $\Delta_{OED}$ : последняя возрастает при увеличении значения  $E_{def}$  (Рис. 48). Таким образом, «уплотнение» молекул при образовании ассоциата ожидаемо описывается энергией деформации – одним из вкладов в энергию кристаллической решетки.

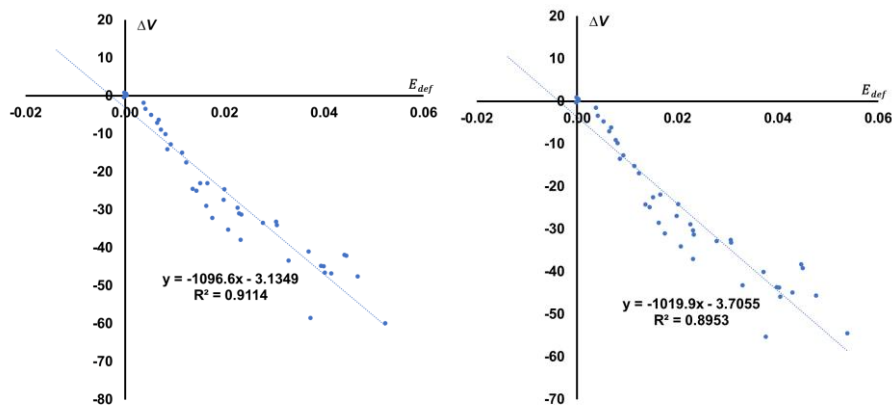


Рис. 46. Зависимости изменения объема системы при образовании межмолекулярного взаимодействия  $\Delta V = V_{mol,A-B}^{iso} - V_{mol,A+B}^{iso}$  ( $iso=0.0004$  а.е.) от энергии деформации, рассчитанные для модельных супрамолекулярных ассоциатов **SET\_N** без учета (слева) и с учетом (справа) релаксации ядерного остова. Все величины даны в атомных единицах.

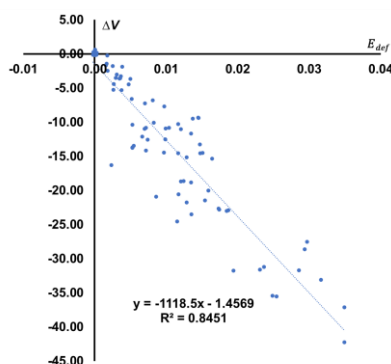


Рис. 47. Зависимость изменения объема  $\Delta V$  для фрагментов ( $iso=0.0004$  а.е.) при образовании межмолекулярного взаимодействия в **SET\_N** от энергии деформации, рассчитанной для модельных супрамолекулярных ассоциатов без учета релаксации ядерного остова. Все величины даны в атомных единицах.

Несмотря на невысокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  при аппроксимации полученных распределений линейными зависимостями (рис. 1-3), в целом можно считать получаемые зависимости корректными, по крайней мере на полуколичественном уровне. Важно отметить, что описание распределений гладкими законами (линейными и полиномами более высокого порядка) оказывается более достоверным для энергии деформации, рассчитанной без учета релаксации ядерного остова. Вместе с тем, описанные зависимости нарушаются при увеличении значения  $iso$ . Так, из анализа графиков зависимости  $\Delta V$  от  $E_{def}$

для  $iso=0.0004$ ,  $0.001$  и  $0.002$  а.е. (Рис. 49) следует, что линейная аппроксимация тем лучше, чем меньше величина  $iso$ , а с увеличением  $iso$  все большее количество систем попадают в первый квадрант (объем двух изолированных молекул становится меньше, чем объем ассоциата).

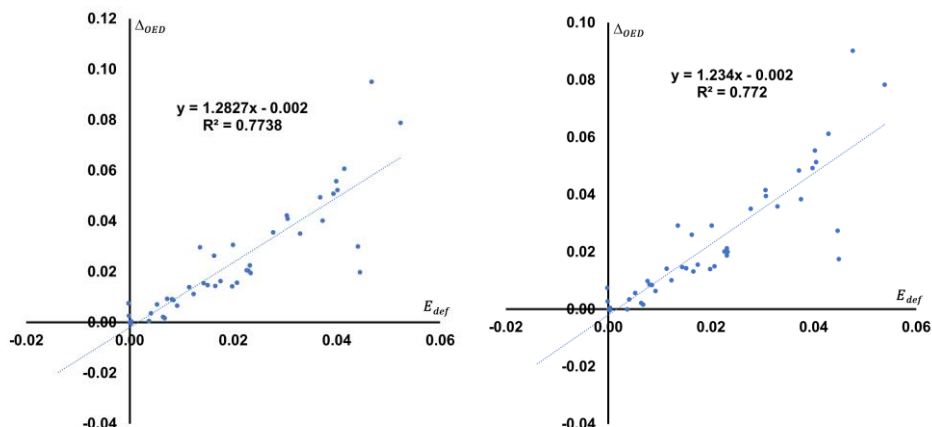


Рис. 48. Зависимости изменения плотности системы  $\Delta_{OED}$  ( $iso=0.0004$  а.е.) при образовании межмолекулярного взаимодействия в **SET\_N** от энергии деформации, рассчитанные для модельных супрамолекулярных ассоциатов без учета (слева) и с учетом (справа) релаксации ядерного остова. Все величины даны в атомных единицах.

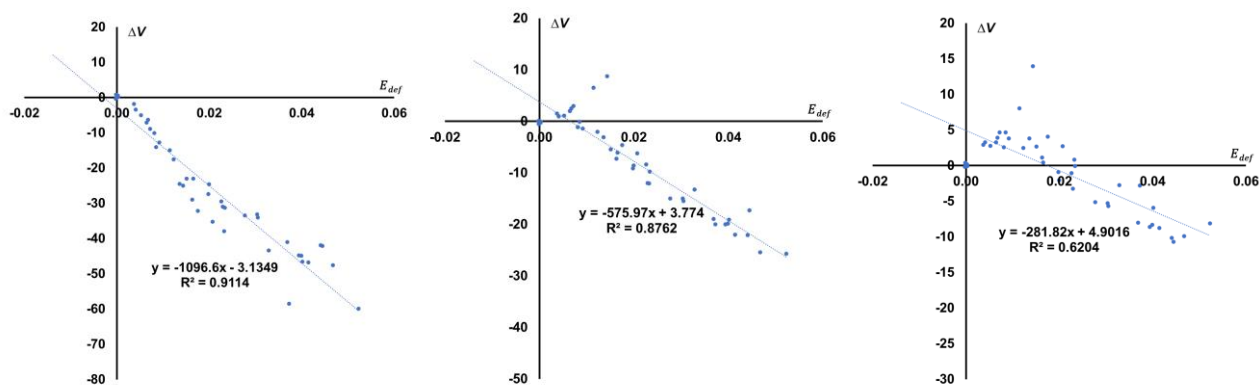


Рис. 49. Зависимости изменения объема системы при образовании межмолекулярного взаимодействия  $\Delta V = V_{mol,A-B}^{iso} - V_{mol,A+B}^{iso}$  (слева направо  $iso=0.0004$ ,  $0.001$  и  $0.002$  а.е.) от энергии деформации, рассчитанные для модельных супрамолекулярных ассоциатов без учета релаксации ядерного остова. Все величины даны в атомных единицах.

Хотя такое поведение и делает неочевидным выбор изоповерхности функции  $\rho(\mathbf{r})$  в газовой фазе, наличие линейных трендов, тем не менее, демонстрирует наличие явной взаимосвязи между геометрическими характеристиками супрамолекулярной ассоциации

(кристаллической упаковки) и энергией деформации. Необходимо, однако, помнить, что определяющий вклад в полную энергию взаимодействия (а значит и в полную энергию кристаллической решетки) вносит электростатический вклад в *in-situ* энергию взаимодействия топологических атомов  $V_C^{AB}$ , который мал для слабых невалентных взаимодействий с незначительным влиянием кулоновских сил на деформацию атомных бассейнов. Таким образом, для решеток, образованных подобными взаимодействиями, уплотнение молекулы (или сама плотность кристалла, если рассматривать случай полиморфных модификаций) должно коррелировать с энергией кристаллической решетки так же, как энергия деформации коррелирует с величиной  $E_{in-situ}$  и, соответственно,  $E_{int}$ . Напротив, для взаимодействий с большим электростатическим вкладом (обычно весьма прочных) взаимосвязь изменения объема молекулы при переходе в кристалл (а, значит, и изменения ее плотности) и энергии взаимодействия может нарушаться.

### 5.1.3. Плотность и чувствительность к удару высокоэнергетических соединений

Наличие зависимости между энергией деформации и величиной уплотнения при образовании слабых взаимодействий, тем не менее, оказывается чрезвычайно важным с точки зрения кристаллохимических исследований высокоэнергетических соединений, поскольку фактически обосновывает использование анализа плотности молекул и их фрагментов для изучения детонационных свойств и, в частности, для предсказания одного из самых важных и, в то же время, неочевидных свойств – чувствительности к удару. Действительно, внешнее механическое напряжение, передаваемое через изменение характеристик межмолекулярных взаимодействий, должно по-разному влиять на функциональные группы, отличные по своей деформированности в (псевдо)равновесном состоянии без приложения внешних сил [215,216]. До конца этого раздела приводятся данные по уплотнениям  $\Delta_{OED}$ , пересчитанным через разность объемов центральной молекулы в изолированном фрагменте кристалла и молекулы в газовой фазе в той же геометрии (PBE0/6-311++G\*\*).

Так, например, при сравнении кристаллов аммонийных солей триазолил-, нитро- и азидо-тетразолилфуроксанов [217] (соединения **1**, **2** и **3**, соответственно Рис. 50) удается объяснить различие в чувствительности этих соединений на основе анализа распределения уплотнений их функциональных групп при переходе из газовой фазы в кристалл: плохо чувствительное к удару триазолилпроизводное **1** (12 Дж) характеризуется большим значением дисперсии распределения уплотнения функциональных групп ( $0.010 \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-6}$ ), тогда как соответствующее значение одинаково ( $0.007 \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-6}$ ) для близких по высокому значению

чувствительности (2.0 и 2.2 Дж) нитро- и азидо-производных **2** и **3**. Другими словами, увеличение анизотропии в распределении уплотнений фрагментов молекулы (иона) в кристалле приводит к понижению чувствительности к удару: появляется больше каналов гашения внешнего механического напряжения.

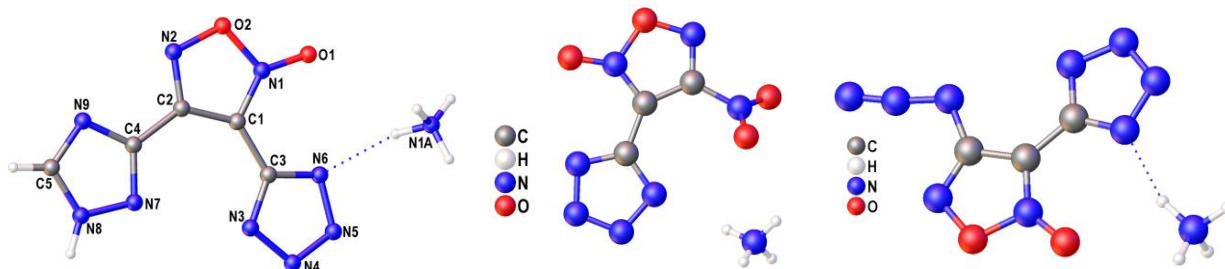


Рис. 50. Независимые части элементарных ячеек аммонийных солей **1** (слева), **2** (в центре) и **3** (справа).

Аналогичный эффект обнаруживается и для кристаллов замещенных динитроазетидинов **4-6** [218]: наличие в качестве заместителей групп отличающихся по своей плотности и супрамолекулярной активности положительно сказывается на анизотропии кристаллической упаковки и снижает чувствительность к внешнему механическому воздействию. Например, замена N-заместителя в динитроазетидине с нитрогруппы (**6**) или тринитроэтила (**5**) на нитрофуроксанильную функцию (**4**, Рис. 51) равносильно введению супрамолекулярно неактивного заместителя (т.е. плохо уплотненного) с достаточно высокой плотностью в газовой фазе. Это, с учетом существенного уплотнения динитроазетидинового фрагмента, делает окружение молекулы более анизотропным с точки зрения отклика на механические силы. Действительно, для нитрофуроксанового производного **4** чувствительность к удару оказывается значимо ниже (8 Дж), чем для нитро- или тринитроэтильного соединения (4.6 и 4.1 Дж, соответственно).

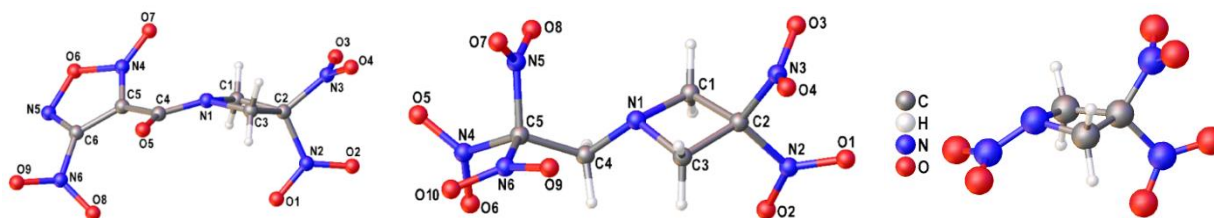


Рис. 51. Независимые части элементарной ячейки изученных динитроазетидинов **4** (слева), **5** (в центре) и **6** (справа).



При этом оказывается важна и плотность функциональных групп в газовой фазе [219]. Так, например, в ряду близких соединений 4-нитратометил-триазолил-нитрофуразан **7**, 5-нитратометил-триазолил-нитрофуразан **8**, и 4,5-бис(нитратометил)-триазолил-нитрофуразан **9** (Рис. 52) чувствительность к удару падает (1, 3.2 и 10 Дж, соответственно), что хорошо согласуется с вариацией значения плотности нитрогруппы при фуроксановом ядре в изолированном состоянии. Наиболее плотная нитрогруппа обнаруживается в наиболее чувствительном 4-нитратометил-триазолил-нитрофураксане, а наименее плотная – в наименее чувствительном 4,5-бис(нитратометил)-триазолил-нитрофураксане. Это особенно интересно с учетом важной роли нитрогруппы при фуроксановом цикле в процессе фрагментации схожих соединений под действием электронного удара, до некоторой степени моделирующего детонационные процессы но в газовой фазе [220].

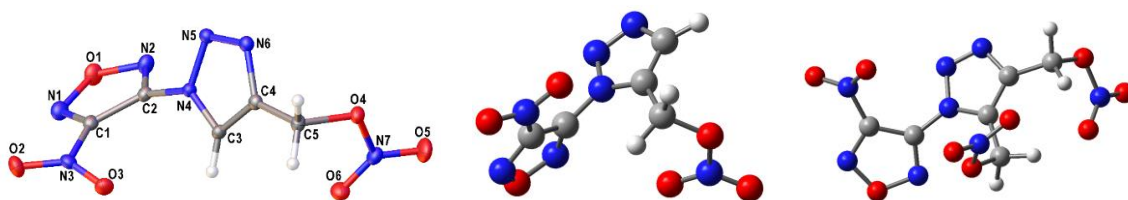


Рис. 52. Общий вид изученных триазол-нитрофуразанов (слева направо: 4-нитратометил-триазолил-нитрофуразан **7**, 5-нитратометил-триазолил-нитрофуразан **8**, 4,5-бис(нитратометил)-триазолил-нитрофуразан **9**).

В частности, при сравнении азобиснитрофураксанилфураксана **10** и динитродифураксана **11** [220] (Рис. 53), для которых в обоих случаях по данным масс-спектрометрии фрагментация в газовой фазе при ионизации методом электронного удара на уровне 70 кэВ стартует с терминальных нитрогрупп, обнаруживаются существенные различия в распределении уплотнений функциональных групп при переходе в кристалл, несмотря на близкую плотность этих соединений. Так, значения плотности всех нитро- и фураксановых фрагментов в обоих соединениях в газовой фазе варьируются в достаточно узком диапазоне ( $1.592 - 1.630 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ), причем плотность всей молекулы в газовой фазе / уплотнение  $\Delta_{OED}$  составляет  $1.605 / 0.374$  и  $1.621 / 0.394 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  для **10** и **11**, соответственно. Распределение уплотнений  $\Delta_{OED}$  оказывается более анизотропным для динитродифураксана: для двух нитрогрупп  $\Delta_{OED}$  равно  $0.484$  и  $0.250 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , а для двух фураксанильных функций –  $0.497$  и  $0.340 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Для **10** наблюдается более симметричная картина:  $0.372$  и  $0.316$ ,  $0.413$  и  $0.456$ ,  $0.380$  и  $0.348 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  для двух нитро-групп, двух терминальных фураксановых гетероциклов и двух фураксановых фрагментов при азо-группе, соответственно. При этом

важно, что уплотнение терминальных нитрофуроксанных заместителей ( $0.398$  и  $0.403$  г·см<sup>-3</sup>), равно как и  $\Delta_{OED}$  для их фуроксанильных фрагментов ( $0.413$  и  $0.456$  г·см<sup>-3</sup>), оказывается значимо больше, чем для «внутренних» фуроксанов ( $0.380$  и  $0.348$  г·см<sup>-3</sup>), и больше, чем для нитрогрупп в динитродифуроксане (среднее между  $0.484$  и  $0.250$  составляет  $0.367$  г·см<sup>-3</sup>). Таким образом, терминальные заместители в **10** являются более деформированными по сравнению с таковыми в динитродифуроксане, для которых наблюдается анизотропия уплотнений. С учетом роли терминальных заместителей в процессе фрагментации это хорошо согласуется с различием в чувствительности соединений к удару:  $1.6$  и  $3.4$  Дж для азобиснитрофуроксанилфуроксана **10** и динитродифуроксана **11**, соответственно.

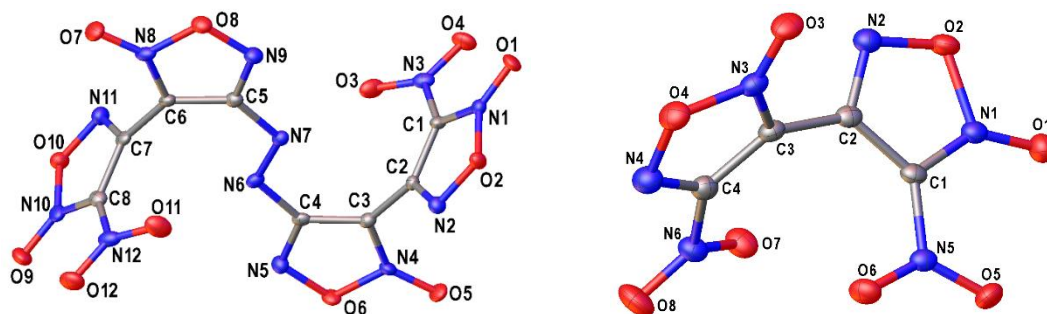


Рис. 53. Общий вид азобиснитрофуроксанилфуроксана **10** (слева) и динитродифуроксана **11** (справа) в кристалле.

## 5.2. Насыщаемость прочности топологического связывания

*При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [222, 223]<sup>6</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Как было предположено в п. 2.2.1, прочность топологического связывания должна иметь тенденцию к насыщению до некоторой величины, отвечающей компенсации максимальной возможной для данного состояния атома деформации. С учетом того, что под деформацией подразумевается изменение объема топологического атома, это эквивалентно

<sup>6</sup> [222] Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Корлюков А.А., Барзилович П.Ю., Антипин М.Ю., Алдошин С.М., Лысенко К.А. Природа химической связи в нитрамите // Изв. АН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60, № 11. — С. 2120–2133. 0.8 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

[223] Ананьев И.В., Лысенко К.А. Эффекты сопряжения в молекуле пара-нитроанилина и его структурная нежесткость // Изв. АН. Сер. хим. — 2014. — Т. 63, № 6. — Р. 1270–1282. 0.75 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

описанию феномена насыщаемости в терминах геометрических характеристик [199]. Так, например, из раздела 5.1 следует, что принцип плотнейшей упаковки для молекулярных кристаллов (то есть упаковки с максимально возможным в заданном внешнем потенциале уплотнением) фактически тождественен хорошо известному правилу о средней энергии их кристаллической решетки ( $-22$  —  $-28$  ккал·моль<sup>-1</sup>) [221]. Отметим, что проявление подобной дуальности как и, в принципе, самой насыщаемости взаимодействий возможно только при малом влиянии электростатических сил на деформацию бассейнов, т.е. в отсутствие изменения состояния атома при замене взаимодействия (при изменении прочности одного и того же типа взаимодействия со значительным электростатическим вкладом форма атома и его заселенность также изменяются [222,223]). Другими словами, взаимодействия одного типа меняются на взаимодействия такого же типа (или, по крайней мере, соизмеримой прочности). Для ряда систем было действительно обнаружено, что сумма энергий взаимодействий некоторого заданного фрагмента, оцениваемых из свойств топологического связывания (см. выражение (26) а также аппроксимирующие его (27) и более простое (39)), оказывается, в хорошем приближении, постоянной при вариации природы взаимодействий с близким электростатическим вкладом.

Здесь необходимо отметить, что с точки зрения прикладных задач кристаллохимии и структурной химии феномен насыщаемости топологических связей приводит к конкуренции взаимодействий и характеризуется двумя предельными случаями: системы, стабилизированные только (или в основном) прочными взаимодействиями и множеством слабых взаимодействий. В первом случае формальная замена взаимодействий (т.е. замена образующих взаимодействия фрагментов) оказывается работоспособным методом предсказания новых устойчивых ассоциатов и их геометрии и фактически является эквивалентом классического ретросинтетического анализа и подхода супрамолекулярных синтонов [109]. В то же время замена слабых взаимодействий на другие слабые взаимодействия не имеет предсказательной силы: изменение вкладов в энергию стабилизации (энергию кристаллической решетки молекулярных кристаллов, энергию когезии супрамолекулярных ассоциатов, энергию стабилизации конформаций и т.п.) оказывается соизмеримо с колебательными поправками в энергию. Более того, эффективно низкий вклад обменной энергии в слабые взаимодействия приводит к отсутствию для них выраженных структурных предпочтений: геометрия ассоциата может весьма сильно

отличаться даже при замене взаимодействий с полным сохранением насыщенной прочности топологических связей.

### 5.2.1. Конкуренция невалентных взаимодействий друг с другом

*При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [224-226]<sup>7</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Хорошим примером непредсказуемости структур ассоциатов при вариации топологических связей является случай невалентных взаимодействий. Так, например, для кристаллических структур тетракис-фуразано[3,4-с:3',4'-g:3'',4'''-o][1,2,5,6,9,10,13,14]-октаазациклогексадецина (**12**, Рис. 54) и его сокристаллов с дихлорэтаном (**13**) и ацетонитрилом (**14**) было обнаружено [224], что значение энергии взаимодействия молекулы макроцикла с ее супрамолекулярным окружением находится в достаточно узком диапазоне (PBE0/def2TZVP;  $-39.5$ ,  $-36.9$  и  $-40.1$  ккал·моль<sup>-1</sup> из оценок прочностей топологических связей для изолированных молекулярных кластеров,  $-35.2$ ,  $-34.7$  и  $-41.9$  ккал·моль<sup>-1</sup> из вариационных расчетов в рамках приближения (41), соответственно).

---

<sup>7</sup> [224] Suponitsky K.Yu., Lyssenko K.A., Ananyev I.V., Kozeev A.M., Sheremetev A.B. Role of Weak Intermolecular Interactions in the Crystal Structure of Tetrakis-furazano[3,4-с:3',4'-g:3'',4'''-o][1,2,5,6,9,10,13,14]octaazacyclohexadecine and Its Solvates // Cryst. Growth Des. — 2014. — Vol. 14, no. 9. — P. 4439–4449. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 40%.

[225] Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Yu.  $\pi$ -Hole···dz<sup>2</sup> [Pt II] Interactions with Electron-Deficient Arenes Enhance the Phosphorescence of Pt<sup>II</sup>-Based Luminophores // Inorg. Chem. — 2020. — Vol. 59, no. 13. P. 9308–9314. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

[226] Panova M.V., Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Lyssenko K.A. Supramolecular stereoelectronic effect in hemiketals // Mendeleev Commun. — 2017. — Vol. 27, no. 6. — P. 595–598. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

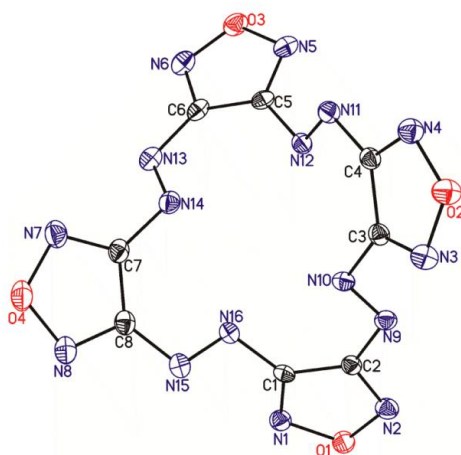


Рис. 54. Общий вид молекулы **12** в кристалле в представлении атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

На первый взгляд близкие значения энергий хорошо согласуются с мотивами кристаллической упаковки. Во всех трех объектах макроциклические фрагменты упаковываются в колонны, характеризующиеся наличием пустот в чистом **12** и заполненные молекулами растворителя в **13** и **14** (Рис. 55). В свою очередь, колонны во всех случаях агрегируют в слои за счет взаимодействий между молекулами макроцикла.

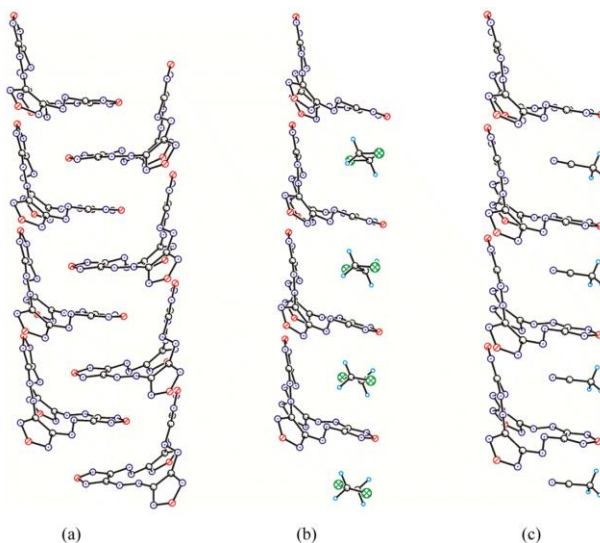


Рис. 55. Фрагменты колонн, образующихся в упаковках кристаллов **12**, **13** и **14**.

При этом кристаллы **12** и **13** оказываются практически изоструктурны: пространственная группа  $C2/c$ , основное отличие для параметра  $a$  ( $25.5408(3)$  и  $30.4180(5)$  Å, соответственно) и угла моноклинности ( $95.3730(10)^\circ$  и  $108.6860(10)^\circ$ , соответственно). Более того, колонны стабилизируются достаточно прочными взаимодействиями типа  $N\dots\pi$  и  $\pi\dots\pi$  стекинг взаимодействиями между молекулами макроцикла в **12** (см. Рис. 56) и,

дополнительно, взаимодействиями  $Cl...л$  и достаточно прочными  $C-H...N$  в **13**. Внедрение в пустоты кристалла **12** молекул дихлорэтана приводит к уменьшению вклада взаимодействий между молекулами макроцикла (на  $7.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), что компенсируется взаимодействиями макроцикл...сольват ( $-7.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Другими словами, насыщенность взаимодействий макроцикла (с учетом близкого объемом молекул дихлорэтана и пустот в чистом **12**) действительно позволяет на качественном уровне предсказать как устойчивость, так и геометрию сокристалла **13**.

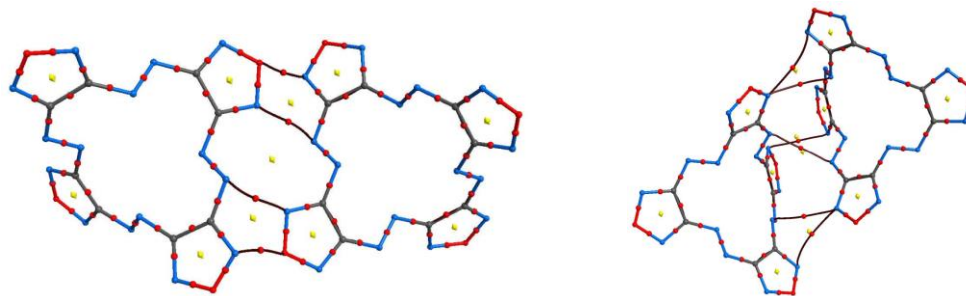


Рис. 56. Графы связности атомов в рамках ТАМ, полученные на основании топологического анализа экспериментальной функции электронной плотности для **12** и демонстрирующие наличие топологически связывающих взаимодействий между молекулами макроцикла в колоннах (слева,  $\pi...л$  стекинг взаимодействия) и между колоннами (справа,  $N...л$  и  $\pi...л$  стекинг взаимодействия).

В то же время, в структуре **14** молекулы макроцикла внутри слоев упакованы с совершенно другой взаимной ориентацией, что приводит к другой пространственной группе ( $P2_1/c$ ). Так, в **12** и **13** колонны связаны друг с другом плоскостью симметрии, тогда как в **14** – осью  $2_1$  (Рис. 57). Изменение относительного расположения колонн полностью перераспределяет систему топологических связей между ними (хотя их формальная природа остается той же –  $N...л$  и  $\pi...л$ ), однако и в данном случае проигрыш в энергии за счет ослабления взаимодействий между молекулами макроцикла (на  $9.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) также с лихвой компенсируется взаимодействиями макроцикл...сольват ( $-11.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). По-видимому, такие значительные структурные изменения за счет изменения относительно слабых (с точки зрения вклада в энергию решетки) взаимодействий должны определяться кинетикой процесса кристаллизации.

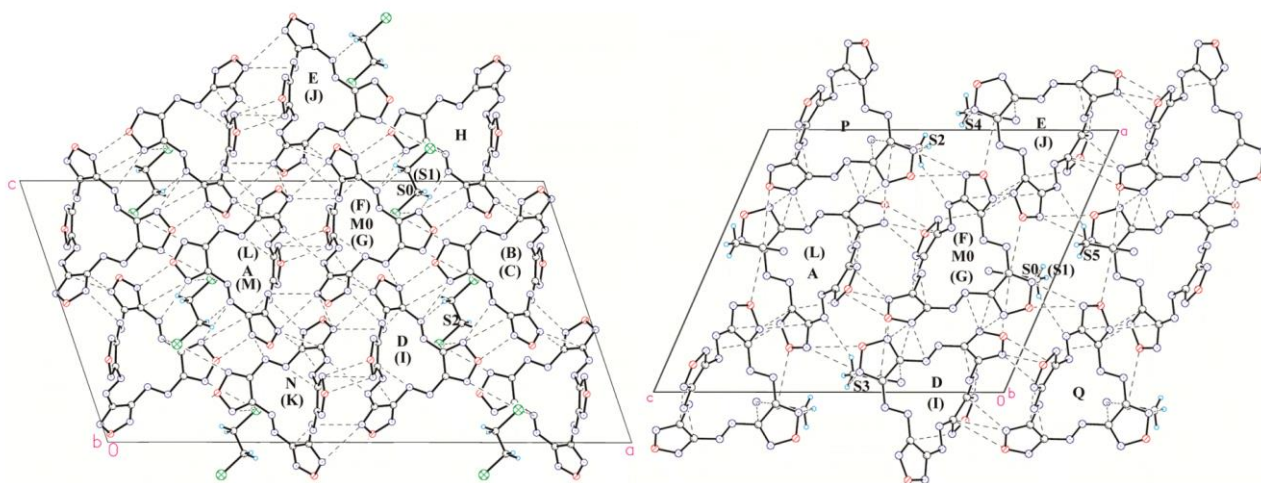


Рис. 57. Фрагменты кристаллической упаковки **13** (слева) и **14** (справа), демонстрирующие различную агрегацию колонн внутри слоев, параллельных кристаллографической плоскости *ab* в **13** и плоскости *bc* в **14**.

Примером более предсказуемых изменений в топологическом связывании, диктуемых его насыщенностью, является конкуренция взаимодействий в сокристаллах комплексов [PtL(асас)] (L = 2-фенилпиридин, 2-фенилбензотиазол) с различными фторированными аренами: с перфторнафталином (**15**, **16**), перфторбензолом (**17**), перфтортолуолом (**18**), перфторпиридином (**19**) и пентафторбензолом (**20**) [225]. Важно, что также как и для **12** в данном случае речь также идет о ненаправленных взаимодействиях типа стекинг-взаимодействий, вклад которых в общую энергию стабилизации, однако, в данном случае оказывается существенно больше.

Кристаллические упаковки всех этих объектов характеризуются наличием стекинг-взаимодействий между молекулой фторарена и [PtL(асас)] (Рис. 58), причем в качестве донора в зависимости от структуры может выступать как ацетилацетонат-анион, так и лиганд L и даже атом переходного металла (Рис. 59). Энергия взаимодействия молекулы [PtL(асас)] со всем окружением, включая и другие молекулы [PtL(асас)], по данным анализа прочности топологических связей для изолированных ассоциатов (PBE0/def2tzvp) ожидаемо в рамках концепции насыщенности лежит в достаточно узком диапазоне  $-35.4$  —  $-40.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>. При этом вариация энергии стекинг-взаимодействий [PtL(асас)]...фторарен оказывается гораздо существенней: от  $-18.2$  ккал·моль<sup>-1</sup> в сокристалле [Pt(2-фенилпиридин)(асас)] с пентафторбензолом до  $-34.4$  ккал·моль<sup>-1</sup> в сокристалле [Pt(2-фенилбензотиазол)(асас)] с перфторнафталином. При этом важно, что одним из основных

вкладов в энергию взаимодействия [PtL(асас)]...фторарен (до 50%) всегда выступает невалентное связывание атома металла.

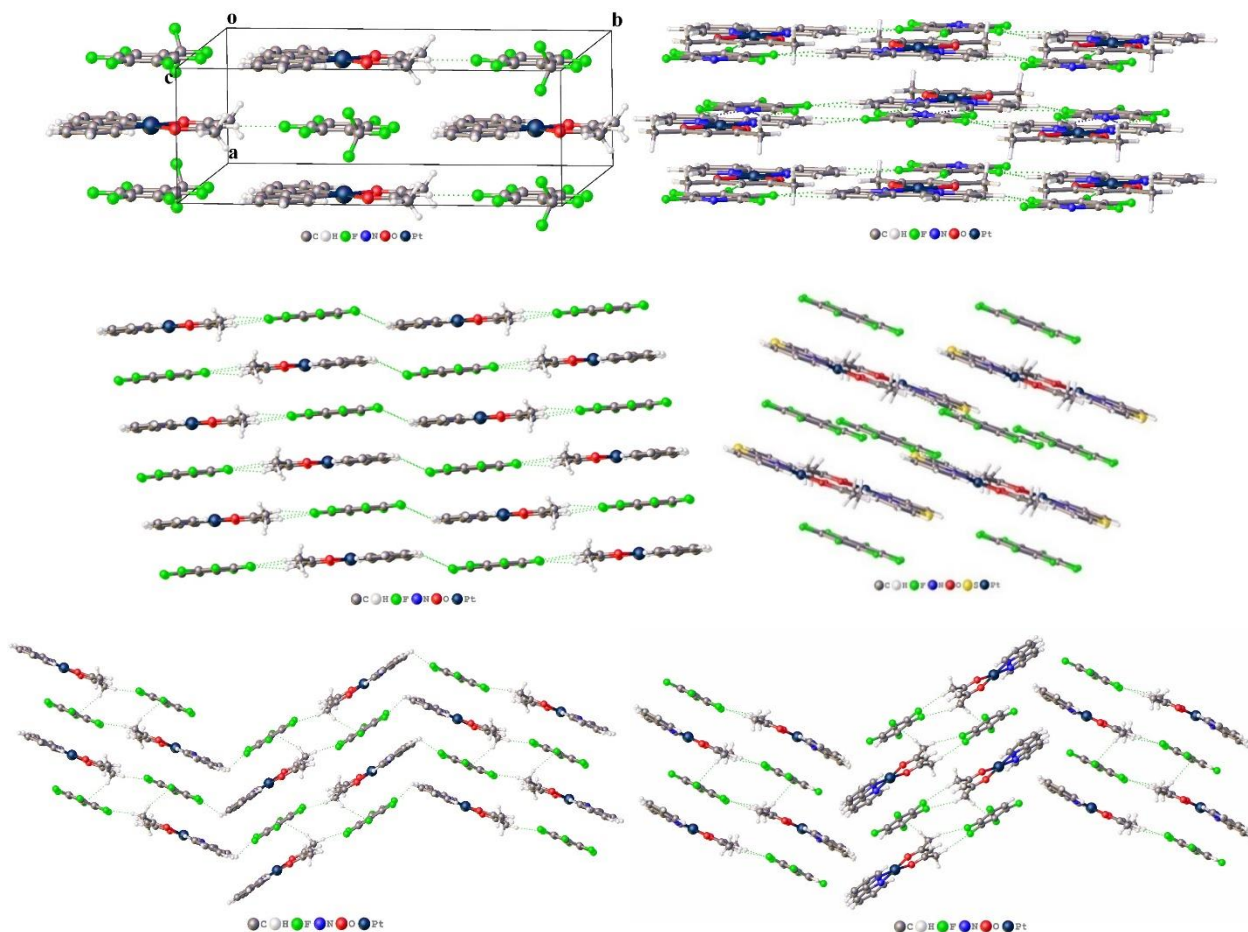


Рис. 58. Фрагменты кристаллических упаковок сокристаллов **15-20** [PtL(асас)] с различными фтораренами.

Распределение значений энергии стекинг-взаимодействий хорошо согласуется с относительным расположением комплекса переходного металла и фторарена (Рис. 60): так, например, атом металла находится почти над центром фторарена в сокристаллах [Pt(2-фенилпиридин)(асас)] с перфторпиридином и перфтортолуолом ( $-24.1$  и  $-26.9$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно) и сильно смещен в сторону одного из атомов углерода в сокристаллах с перфторбензолом и пентафторбензолом ( $-20.6$  и  $-18.2$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно). Разумное предположение о повышении вклада стекинг-взаимодействий при сокристаллизации [PtL(асас)] с перфторнафталином, имеющим более протяженную  $\pi$ -систему, также оправдывается: энергия взаимодействий [PtL(асас)] с двумя молекулами фторарена в данном случае составляют  $-31.5$  и  $-34.4$  ккал·моль $^{-1}$  для L=2-фенилпиридин и L= 2-фенилбензотиазол, соответственно. При этом важно, что прочность стекинг-взаимодействий



растет с увеличением симметрии супрамолекулярного окружения атома металла: так, для сокристаллов **15** и **16** с перфторнафталином атом платины образует укороченные контакты с каждым атомом углерода по крайней мере одного  $C_6$  кольца, что может быть описано как результат слабой координационной связи  $Pt \dots \pi$  типа.

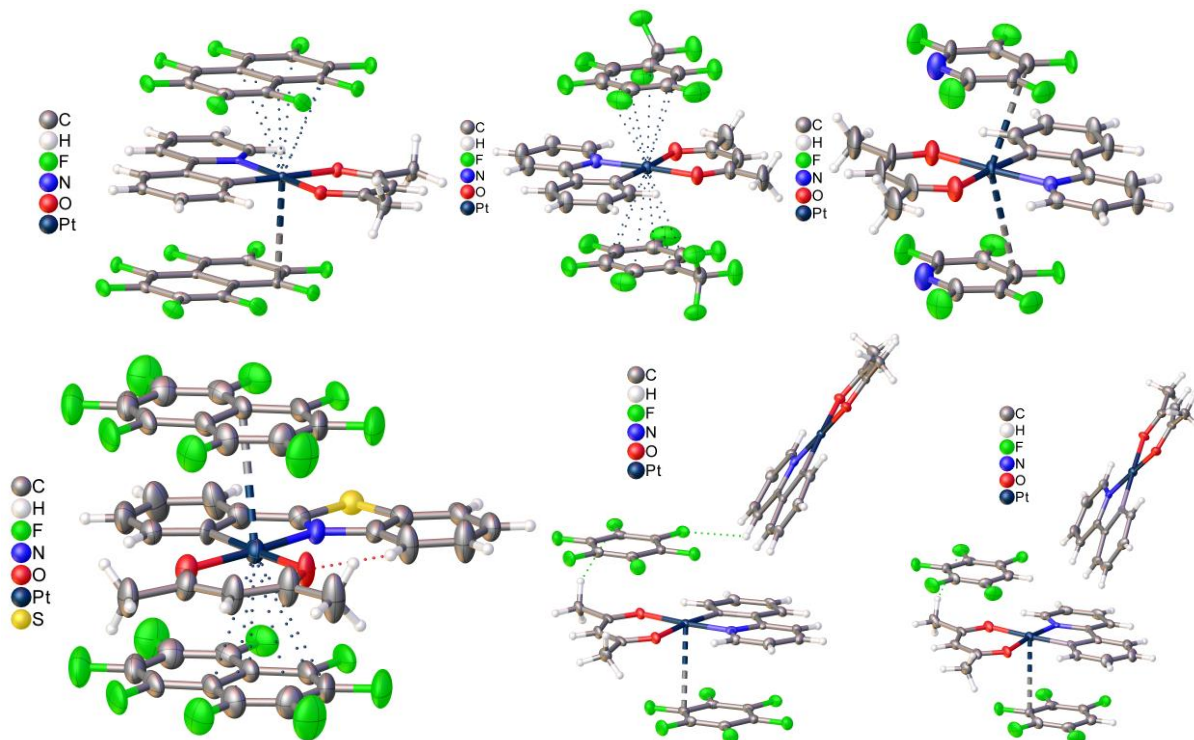


Рис. 59. Ближайшее супрамолекулярное окружение атома металла в изученных сокристаллах **15-20**  $[PtL(acac)]$  с различными фтораренами.

Таким образом, замена одного прочного (в том числе в смысле вклада в энергию стабилизации упаковки) стекинг-взаимодействия на другое более прочное для этих сокристаллов проходит с сохранением насыщенного значения полной энергии межмолекулярных взаимодействий  $[PtL(acac)]$ , что приводит к ослаблению вторичных взаимодействий молекулы  $[PtL(acac)]$  и соответствующим структурным изменениям. При этом важно, что геометрия стекинг-взаимодействий (а следовательно, и особенности кристаллической упаковки конкретного сокристалла) согласуется с их энергетическим вкладом.

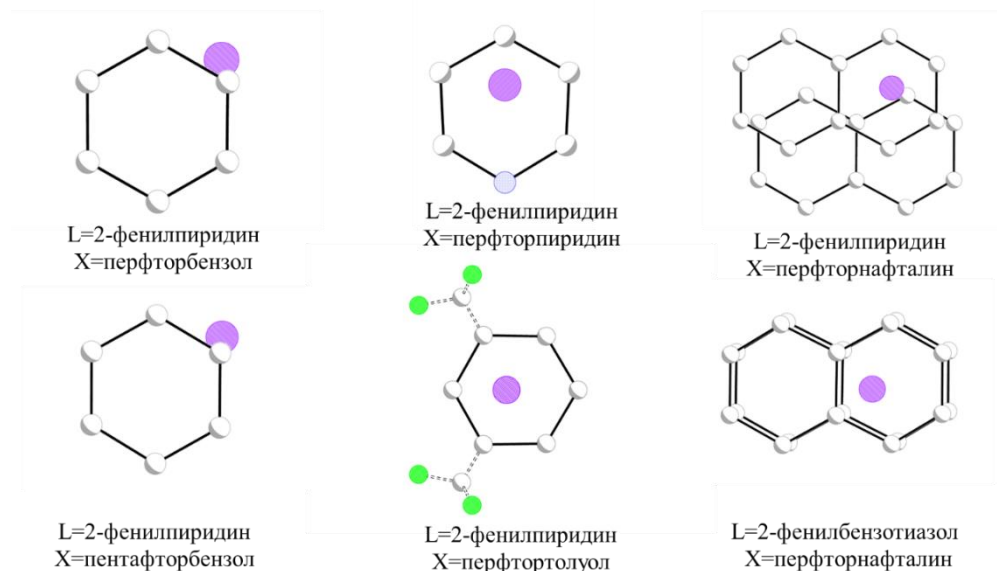
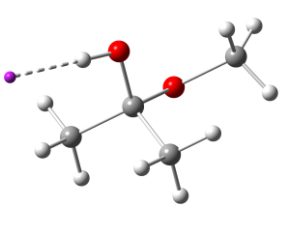
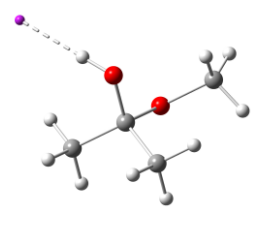
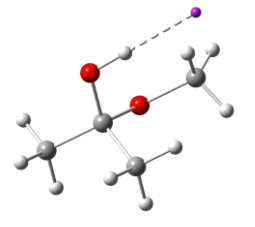


Рис. 60. Проекция атома платины (сиреневым) на среднеквадратические плоскости ближайшего кольца фторарена X в изученных сокристаллах [PtL(асас)] **15-20**. Для случая перфтортолуола показаны два возможных положения CF<sub>3</sub> групп, возникающие вследствие обусловленного симметрией разупорядочения.

Интересно, что вариация кристаллической упаковки [PtL(асас)] приводит к изменению люминесцентных свойств. Во-первых, увеличение энергетического вклада взаимодействий [PtL(асас)]...фторарен, ослабляющее взаимодействия между молекулами [PtL(асас)], приводит к увеличению жесткости структуры и, одновременно, препятствует образованию эксимерных состояний, что понижает вероятность безизлучательных переходов. Во-вторых, соответствующие изменения супрамолекулярного окружения атома платины приводят к изменению структуры уровней и формированию новых каналов переноса заряда, в том числе MLCT типа (metal-to-ligand charge transfer). Ожидается, наибольший рост квантового выхода флуоресценции и времени жизни возбужденного состояния по сравнению с чистым твердофазным [PtL(асас)] наблюдается для сокристаллов с перфторнафталином.

Таблица 5. Относительные свободные энергии и энергии невалентных взаимодействий для различных конформеров ассоциатов 2-метоксипропан-2-ола с основными анионами **21-23**.

				
<b>Ассоциат 21</b> CN <sup>-a)</sup>	$E_{Gibbs}^{б)}$	0.9	0.2	0.0
	$E_{int}(O-H...X)$	-13.7	-14.8	-13.4
	$E_{int}(C-H...X)$	-1.3	-0.0	-1.4
	$\sum E_{int}^{в)}$	-15.0	-14.8	-14.8
<b>Ассоциат 22</b> NCO <sup>-a)</sup>	$E_{Gibbs}^{б)}$	0.9	0.8	0.0
	$E_{int}(O-H...X)$	-17.5	-19.6	-17.1
	$E_{int}(C-H...X)$	-2.7	-1.3	-3.3
	$\sum E_{int}^{в)}$	-20.2	-20.9	-20.4
<b>Ассоциат 23</b> MeCOO <sup>-a)</sup>	$E_{Gibbs}^{б)}$	1.5	0.9	0.0
	$E_{int}(O-H...X)$	-21.3	-23.4	-23.1
	$E_{int}(C-H...X)$	-3.3	-1.5	-0.0
	$\sum E_{int}^{в)}$	-24.6	-24.9	-23.1

а) – жирным выделены донорные атомы анионов X, вовлеченные в невалентные взаимодействия (сиреневая сфера на рисунках), б) – относительная энергия конформеров при заданном основании, в) – сумма энергий взаимодействий O-H...X и C-H...X.

Конкуренция невалентных взаимодействий, проявляющаяся как следствие феномена насыщенности, может приводить не только к изменениям сети межмолекулярных взаимодействий и вариации конформации супрамолекулярных ассоциатов, но и к стабилизации определенных конформаций ковалентно-связанных (молекулярных) фрагментов. Соответствующие структурные изменения, однако, требуют наличия гораздо более прочных и направленных невалентных взаимодействий. Например, относительная стабильность конформера модельного гемикетала – 2-метоксипропан-2-ола – по связи Me<sub>2</sub>(MeO)C–OH в его ассоциатах с основными анионами CN<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, MeCOO<sup>-</sup> (**21-23**, соответственно) определяется прочностью O-H...X водородной связи, образованной гидроксильной группой гемикетала и донорным атомом аниона (Таблица 5) [226]. Так, чем больше энергия этого невалентного взаимодействия, тем больше различие в относительных энергиях конформаций гемикетала. В свою очередь, прочность водородной связи O-H...X определяется конкуренцией с более слабым взаимодействием C-H...X, образованным

донорным атомом основания и метильными группами гемикетала. Суммарная энергия взаимодействий С-Н...Х и О-Н...Х – единственных невалентных взаимодействий между конформерами – при этом остается фактически одинаковой для всех конформеров гемикетала при заданном основании.

Таким образом, продуцируемая насыщенностью топологического связывания конкуренция невалентных взаимодействий друг с другом может приводить к предсказуемым структурным переходам, причем чем больше вклад взаимодействия в суммарную энергию, тем больше предсказательная сила: от слабых и ненаправленных взаимодействий в сокристаллах **12-14**, конкуренция которых неконтролируемо изменяет кристаллическую упаковку, к более прочным стекинг-взаимодействиям в сокристаллах [PtL(асас)] и водородным связям в супрамолекулярных ассоциатах 2-метоксипропан-2-ола, оказывающим значительное влияние на супрамолекулярную и молекулярную конформации, соответственно.

#### 5.2.2. Конкуренция невалентных взаимодействий с ковалентными связями

*При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [227,229]<sup>8</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Роль относительной прочности взаимодействий в стабилизации определенной геометрии еще более убедительно демонстрируется при конкуренции невалентных взаимодействий и ковалентных связей.

Например, для кристаллов иодовисмутатов полиэдр атома висмута (III) полностью определяется конкуренцией ковалентных связей Bi-I, тогда как состав и геометрия всего аниона  $[Bi_xI_y]^{z-}$  зависит от гораздо более слабых, невалентных взаимодействий, природа и геометрия которых определяется сочетанием огромного числа факторов и потому не может

---

<sup>8</sup> [227] Kotov V.Yu., Buikin P.A., Plyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I.V., Gavrikov A.V., Medvedev M.G. Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions // Mendeleev Commun. — 2021. — Vol. 31, no. 2. — P. 166–169. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 14%.

[229] Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. From Coordination Polyhedra to Molecular Environment and Back – Interplay between Coordinate and Hydrogen Bonds in Two Polymorphs of a Cobalt Complex // Eur. J. Inorg. Chem. — 2013. — Vol. 2013, no. 15. — P. 2736–2743. 0.45 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 90%.

быть использована для направленного дизайна соответствующих кристаллических структур [227].

Так, при описании зависимости значений энергии 72 независимых топологических связей Bi-I, рассчитанных для кристалла  $[(\text{PyPy})_2(\text{PyPyH})_2][\text{Bi}_6\text{I}_{26}]$  (**24**) на уровне РВЕ с потенциалами вида проекторно присоединенных волн для остовных электронов и базисом плоских волн (супремум кинетической энергии 900 eV) для валентных электронов, от соответствующих расстояний Bi-I экспоненциальным трендом вида  $-E_{\text{int}}(\text{Bi} - \text{I}) \approx 40352 \exp(-2.683 R(\text{Bi} - \text{I}))$  (Рис. 61) с последующим анализом 229 известных кристаллических структур иодовисмутатов, депонированных в Кембриджском Банке Структурных Данных (КБСД) [228] и содержащих 262 аниона  $[\text{Bi}_x\text{I}_y]^{z-}$ , обнаруживается, что энергия взаимодействий для одного атома висмута составляет примерно  $-64.4(16)$  ккал·моль<sup>-1</sup> и очень слабо зависит от геометрии полиэдра и, более того, координационного числа (Рис. 62). Так, для тетрагонально-пирамидального и тригонально-бипирамидального полиэдра  $\text{BiI}_5^{2-}$  в структурах с рефкодами КБСД QEPXIS и SOXXUZ, соответственно, энергия стабилизации полиэдра составляет  $-66.3$  и  $-61.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Характерно, при этом, что энергия двух топологических связей Bi-I, находящихся в транс-положении друг к другу в искаженных октаэдрических и тригонально-бипирамидальных полиэдрах, составляет  $-21.5(11)$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Другими словами, структурные вариации полиэдра атома висмута подчиняются явлению насыщаемости топологического связывания: ослабление одной из связей Bi-I сопровождается увеличением прочности связи, находящейся в транс-положении.

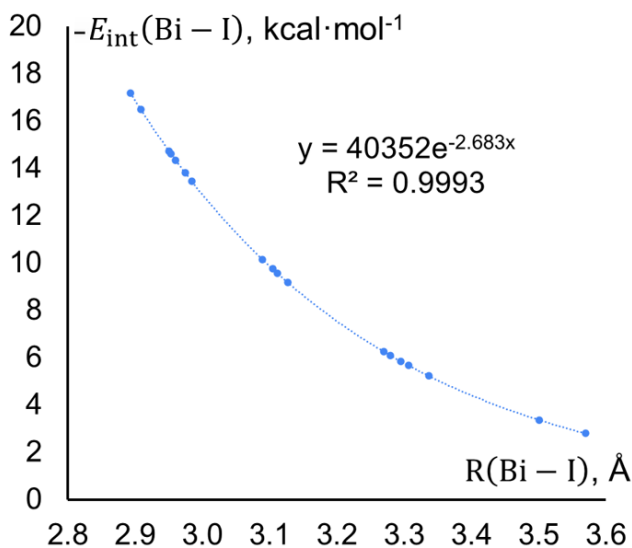


Рис. 61. Зависимость энергии топологической связи Bi-I от соответствующего расстояния для  $[(\text{PyPy})_2(\text{PyPyH})_2][\text{Bi}_6\text{I}_{26}]$ .

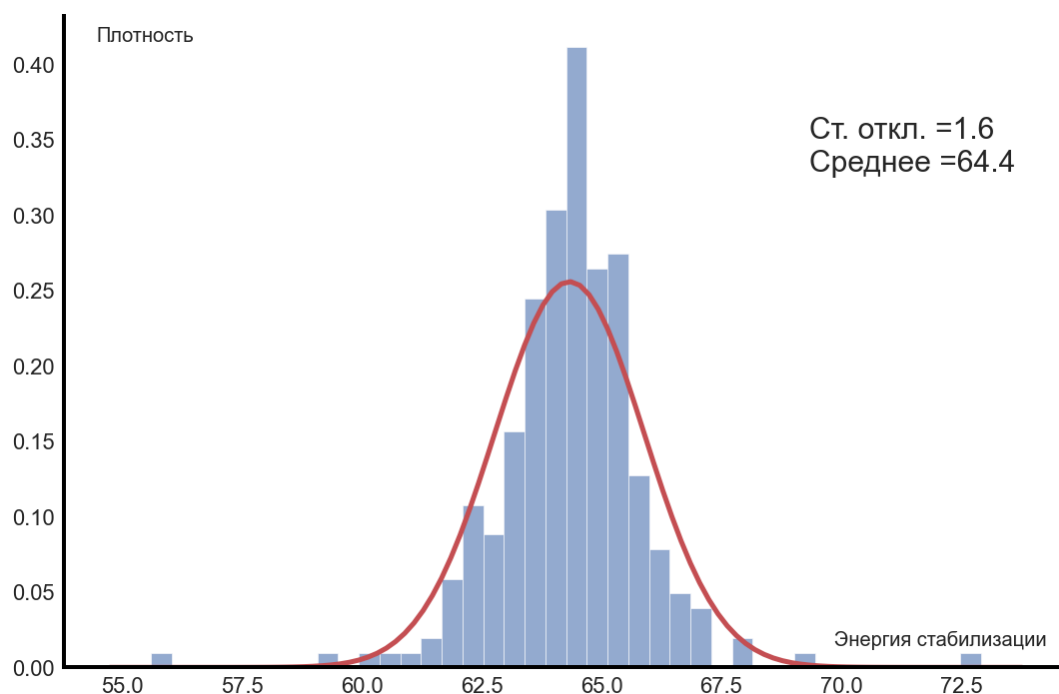


Рис. 62. Гистограмма распределения энергии стабилизации ( $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) полиэдра атома висмута в известных структурно охарактеризованных иодовисмутатах (синим) и аппроксимирующая ее плотность вероятности нормального закона (красным).

Важно подчеркнуть, что в анализируемом набор кристаллов содержит как различные анионы  $[\text{Bi}_x\text{I}_y]^{z-}$  ( $[\text{BiI}_4]_z^{z-}$  – 33 шт.,  $[\text{BiI}_6]^{3-}$  – 31 шт.,  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  – 53 шт.,  $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$  – 25 шт.,  $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  – 24 шт.,  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$  – 23 шт.), так и различные катионы и, соответственно, различные по природе межионные (невалентные) взаимодействия. Предполагая работоспособность насыщаемости для совокупности всех невалентных взаимодействий в кристаллах иодовисмутатов и, соответственно, их вклада в энергию кристаллической решетки, можно заключить, что незначительные отклонения от энергии стабилизации полиэдра атома висмута (лишь 1% анионов характеризуется энергиями стабилизации больше  $-59.6$  и меньше  $-69.2$   $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) обуславливаются вариацией прочности достаточно слабых невалентных взаимодействий. Таким образом, состав аниона  $[\text{Bi}_x\text{I}_y]^{z-}$  и его супрамолекулярное окружение не зависят от особенностей ковалентного связывания, а определяются взаимодействиями с гораздо менее предсказуемыми структурными предпочтениями.

Как было продемонстрировано в п. 5.2.1, только конкуренция прочных межмолекулярных невалентных взаимодействий друг с другом может гарантированно приводить к предсказуемым изменениям супрамолекулярной организации (см. результаты для сокристаллов  $[\text{PtL}(\text{асас})]$ ). При этом очевидно, что прочные взаимодействия, такие как

водородные связи, могут существенно влиять на молекулярную конформацию (см. ассоциаты гемикеталей в п. 5.2.1), а конкуренция ковалентных связей за вклад в насыщенную прочность взаимодействий является важнейшим фактором стабилизации искажения окружения атома (см. результаты для иодовисмутатов).

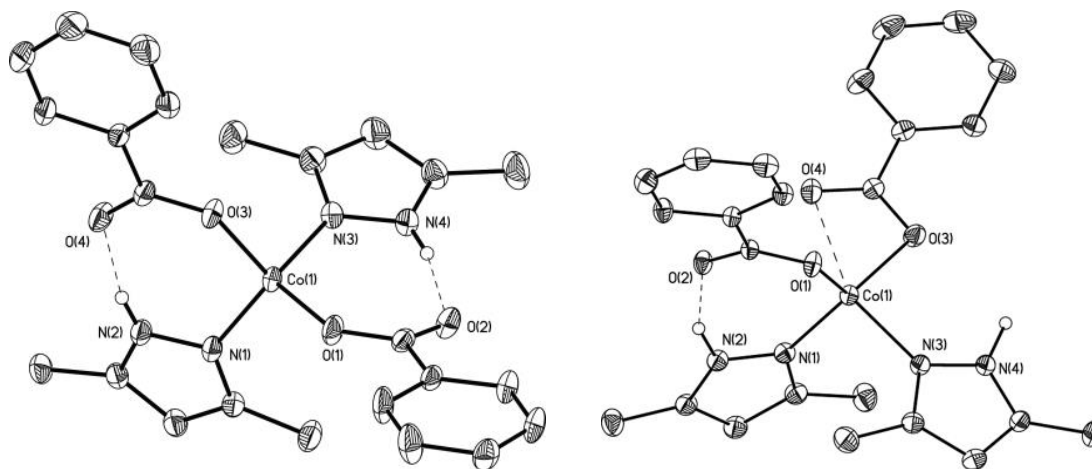


Рис. 63. Общий вид молекулы  $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$  в кристалле триклинной (**25**, слева) и моноклинной (**26**, справа) полиморфной модификаций в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ). Водородные связи и слабая координационная связь показаны пунктиром. Показаны только атомы водорода, вовлеченные в Н-связи.

Примером сочетания всех этих эффектов является случай полиморфизма бензоатного комплекса кобальта (II) с 3,5-диметилпиразолом ( $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$ ) [229]. Так, триклинная полиморфная модификация **25** этого соединения характеризуется островным типом кристаллической упаковки молекул, в которых координационный полиэдр атома металла является искаженным тетраэдрическим и составлен двумя пиридиновыми атомами азота двух молекул Hdmpz и двумя атомами кислорода двух бензоат-анионов (Рис. 63, слева). Во втором, моноклинном полиморфе (**26**) координационное число атома кобальта в молекуле  $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$  равно пяти: в качестве пятой вершины уже искаженного тригонально-бипирамидального полиэдра выступает карбонильный атом кислорода одного из бензоат-анионов (Рис. 63, справа и Рис. 64). При этом, если в первом случае конформация комплекса дополнительно стабилизируется двумя внутримолекулярными водородными связями N-H...O типа между NH группами Hdmpz и карбонильными атомами кислорода бензоат-анионов, то во втором одна из этих водородных связей «переключается» в межмолекулярный режим, что приводит к образованию бесконечных Н-связанных цепей молекул комплекса в кристалле

(Рис. 65). Таким образом, в стабилизации конформации молекулы  $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$  участвуют четыре ковалентные связи (Co-O и Co-N) и две внутримолекулярные Н-связи в триклинном полиморфе **25** и четыре ковалентные связи, одна слабая координационная связь, одна внутримолекулярная Н-связь и две межмолекулярные Н-связи в моноклинном полиморфе **26**.

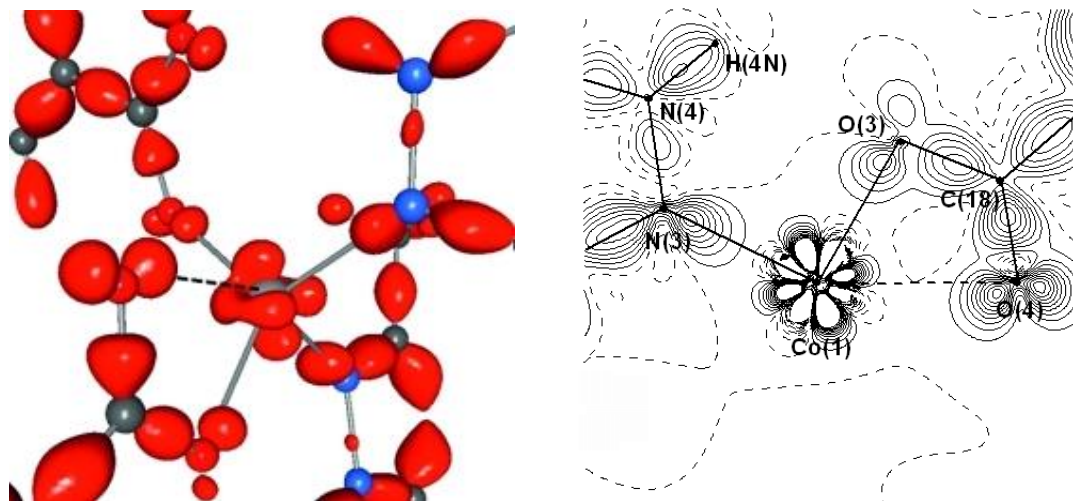


Рис. 64. Карты деформационной электронной плотности (экспериментальная электронная плотность, восстановленная мультипольным уточнением, за вычетом промолекулярной электронной плотности, значение  $0.4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  для изоповерхности на 3D изображении, см. раздел 4.3) в области координационного полиэдра атома кобальта в **26**.

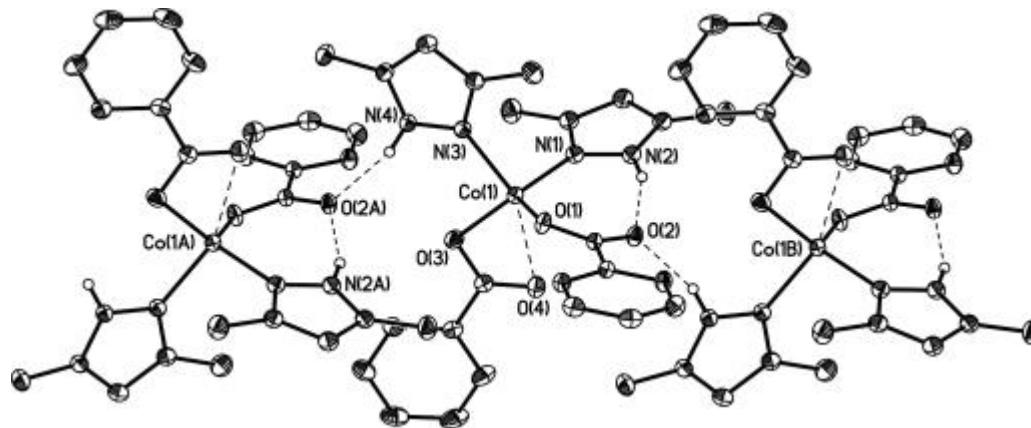


Рис. 65. Фрагмент бесконечной Н-связанной цепи молекул  $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$  в кристаллической упаковке моноклинной полиморфной модификации **26**.

По данным топологического анализа экспериментальной функции электронной плотности суммарная прочность топологических связей атома кобальта оказывается практически одинаковой для двух полиморфных модификаций ( $-172.1$  и  $-172.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  в



моноклинном и триклинном случае, соответственно), что в очередной раз демонстрирует работоспособность предположения о насыщаемости топологического связывания. Более того, весьма близким оказывается интегральный вклад водородных связей в стабилизацию полиэдра:  $-26.1$  ккал·моль<sup>-1</sup> для **25** и  $-29.2$  ккал·моль<sup>-1</sup> для **26**. Общая энергия стабилизации, таким образом, составляет  $-198.3$  и  $-201.3$  ккал·моль<sup>-1</sup> (для триклинного и моноклинного, соответственно), что хорошо согласуется с различием в плотности кристаллов при 100К ( $1.362$  и  $1.349$  г·см<sup>-3</sup>), указывающей на несколько меньший вклад слабых невалентных межмолекулярных взаимодействий в энергию решетки **26** в силу цепочечного характера его кристаллической упаковки. Важно отметить, что моделирование молекулы комплекса из **25** (полная оптимизация геометрии) и тримера молекул из **26** (см. рис. 65, оптимизация только атомов водорода) на уровне RVE0/6-311G\*\* с последующим анализом в рамках ТАМ дает весьма близкое распределение прочности взаимодействий.

Таким образом, при переходе из триклинного в моноклинный полиморф внутримолекулярные водородные связи начинают конкурировать как между собой для двух соседних молекул (что приводит к смене типа упаковки), так и с координационными связями (что приводит к стабилизации молекулярной конформации невыгодной в изолированном состоянии).

### 5.2.3. Насыщаемость взаимодействий электроположительных металлов

*При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации:* [230,234-242]<sup>9</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о

---

<sup>9</sup> [230] Ananyev I.V., Bushmarinov I.S., Ushakov I.E., Aitkulova A.I., Lyssenko K.A. Tuning of the double-well potential of short strong hydrogen bonds by ionic interactions in alkali metal hydrodicarboxylates // RSC Adv. — 2015. — Vol. 5, no. 118. — P. 97495–97502. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

[234] Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I.V., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // Dalton Trans. — 2015. — Vol. 44, no. 28. — P. 12660–12669. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 13%.

[235] Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A., Nelyubina Y. V., Anan'ev I.V., Nifant'ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N. Di- and Triphenylacetates of Lanthanum and Neodymium. Synthesis, Structural Diversity, and Application in Diene Polymerization // Organometallics. — 2013. — Vol. 32, no. 5. — P. 1272–1286. 0.9 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 11%.

[236] Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Пунтус Л.Н., Лысенко К.А., Еременко И.Л. Особенности связывания металл-лиганд в тринитратных комплексах европия с точки зрения сравнительного анализа распределения электронной плотности в кристаллах // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — Т. 65, № 5. — С. 1178–1188. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

*присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Феномен насыщенности топологического связывания по своей сути весьма близок к классическим геометрическим принципам образования кристаллов – принципам плотной и плотнейшей упаковки и правилам Полинга, хотя и характеризуется весьма важным отличием – возможностью оценивать энергию взаимодействия, необходимую для достижения насыщенного состояния. В этом смысле неудивительно, что насыщенность наблюдается и для формально ионных связей – объектах-родоначальниках упомянутых геометрических подходов. В отличие от молекулярных кристаллов в данном случае, однако, энергетические характеристики топологического связывания не могут быть однозначно связаны с энергией кристаллической решетки, а описывают только стабилизацию того или иного полиэдра атома.

Так, например [230], аппроксимация зависимости энергии топологических связей К-О (по данным топологического анализа экспериментальной функции электронной плотности) от соответствующих расстояний в кристалле гидрофумарата калия **27** степенной

---

[237] Matveev P.I., Huang P.-W., Kirsanova A.A., Ananyev I.V., Sumyanova T.B., Kharcheva A.V., Khvorostinin E.Yu., Petrov V.G., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Borisova N.E. Way to Enforce Selectivity via Steric Hindrance: Improvement of Am(III)/Eu(III) Solvent Extraction by Loaded Diphosphonic Acid Esters // *Inorg Chem.* — 2021. — Vol. 60, no. 19. — P. 14563–14581. 1.1 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 9%.

[238] Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Eremenko I.L., Volz D., Röncke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y. V., Kuzmina N.P., Bräse S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // *Chemistry – A European Journal.* — 2015. — Vol. 21, no. 49. — P. 17921–17932. 0.7 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 10%.

[239] Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.A., Zaitsev K.V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.V., Churakov A.V., Kuzmina N.P. Luminescence Enhancement by *p*-Substituent Variation // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2017. — Vol. 2017, no. 1. — P. 107–114. 0.45 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 11%.

[240] Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Ananyev I.V., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Aleksandrov G.G., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. Synthesis, structure and photoluminescence properties of {Zn<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>} heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands // *Inorganica Chim. Acta.* — 2018. — Vol. 477. — P. 15–23. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 9%.

[241] Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A., Starikova A.A., Efimov N.N., Khoroshilov A.V., Bogomyakov A.S., Ananyev I.V., Voronina J.K., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Ferromagnetically Coupled Molecular Complexes with a Co<sup>II</sup>Gd<sup>III</sup> Pivalate Core: Synthesis, Structure, Magnetic Properties and Thermal Stability // *ChemistrySelect.* — 2019. — Vol. 4, no. 48. — P. 14261–14270. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 8%.

[242] Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolavskii S.A., Ananyev I.V., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn<sub>2</sub>Ln (Ln = Eu, Tb) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions // *New J. Chem.* — 2021. — Vol. 45, no. 30. — P. 13349–13359. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 10%.

зависимостью вида  $-E_{\text{int}}(\text{K} - \text{O}) \approx 35321 R(\text{K} - \text{O})^{-9.149}$  с последующим анализом ранее опубликованных структур гидрофталата калия **28** [231] и гидродиформиата калия **29** [232] на основании этой зависимости показывает, что суммарная прочность энергии взаимодействий иона калия в солях дикарбоновых кислот не только не зависит от природы противоиона, но и сохраняется при вариации формального координационного числа иона калия. Так, в **27** эта величина составляет  $-21.7$  ккал·моль $^{-1}$  (координационное число равно 7, Рис. 66а), тогда как в **28** и **29** (КЧ=8) —  $-20.5$  и  $-20.0$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно. Независимость насыщенности прочности для ионных взаимодействий от координационного числа подтверждается и расчетом модельного изолированного аниона  $\text{KO}^-$  (CCSD/aug-cc-pVTZ, см. SET\_D), в котором энергия топологической связи по аналогичным оценкам из схемы (26) лишь немногим меньше по абсолютной величине и составляет  $-18.9$  ккал·моль $^{-1}$ .

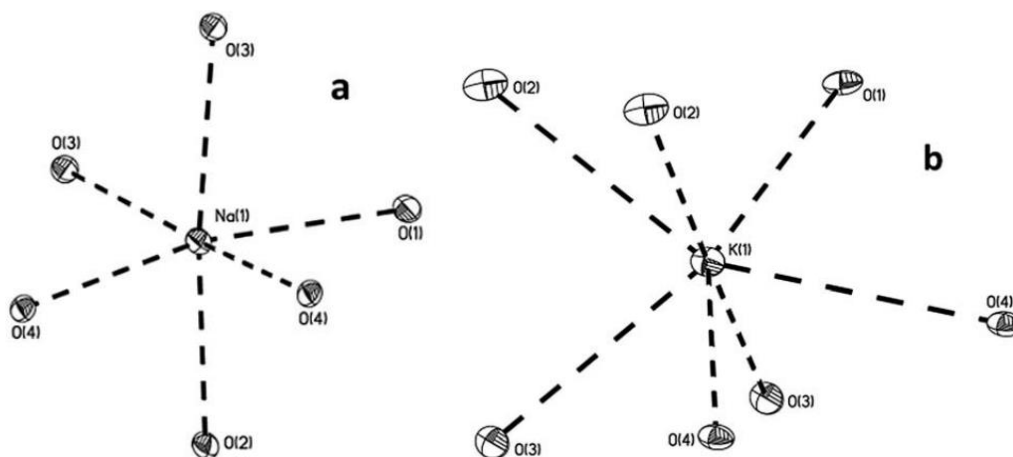


Рис. 66. Координационные полиэдры атомов натрия (а) и калия (б) в кристаллах соответствующих гидрофумаратов **30** и **27**. Атомы представлены вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

Интересно, что практически такое же значение обнаруживается и для иона натрия с координационным числом шесть в кристалле соответствующего гидрофумарата (**30**, Рис. 66б,  $-23.1$  ккал·моль $^{-1}$  по данным топологического анализа экспериментальной функции электронной плотности). При этом прочность конкретной топологической связи Na-O также может быть аппроксимирована степенной зависимостью:  $-E_{\text{int}}(\text{Na} - \text{O}) \approx 18670 R(\text{Na} - \text{O})^{-9.656}$ . Анализ близкой опубликованной структуры транс-1-пропен-1,3-гидродикарбоксилата натрия **31** [233] на основании этой зависимости также дает близкую величину ( $-19.7$  ккал·моль $^{-1}$ ). Другими словами, при сохранении природы аниона энергия

стабилизации полиэдра металла весьма слабо зависит не только от его координационного числа, но и от самой природы иона металла.

Более детальный анализ прочности топологических связей в кристаллах гидрофумаратов натрия **30** и калия **27** показывает, что суммарная энергия взаимодействий М-О всегда больше по модулю для формально отрицательно заряженной карбоксилатной группы  $\text{COO}^-$ , причем различие оказывается меньше для калиевой соли ( $3.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  против  $5.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в соли натрия). Аналогичный эффект обнаруживается и для конкретных атомов кислорода: например, формально отрицательно заряженный атом кислорода группы  $\text{COO}^-$  (с более длинной связью С-О) вовлечен в более прочные связи, чем атом кислорода, формально соединенный с атомом водорода в группе  $\text{COOH}$ , причем это различие в соли калия меньше на  $-0.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Как будет показано в разделе 5.3, такое распределение прочности связывания также отражает насыщенность взаимодействий, но уже для атомов кислорода, поскольку играет важную роль в тепловом движении атома водорода вдоль линии прочной водородной связи, образуемой между анионами в обоих кристаллах (Рис. 67).

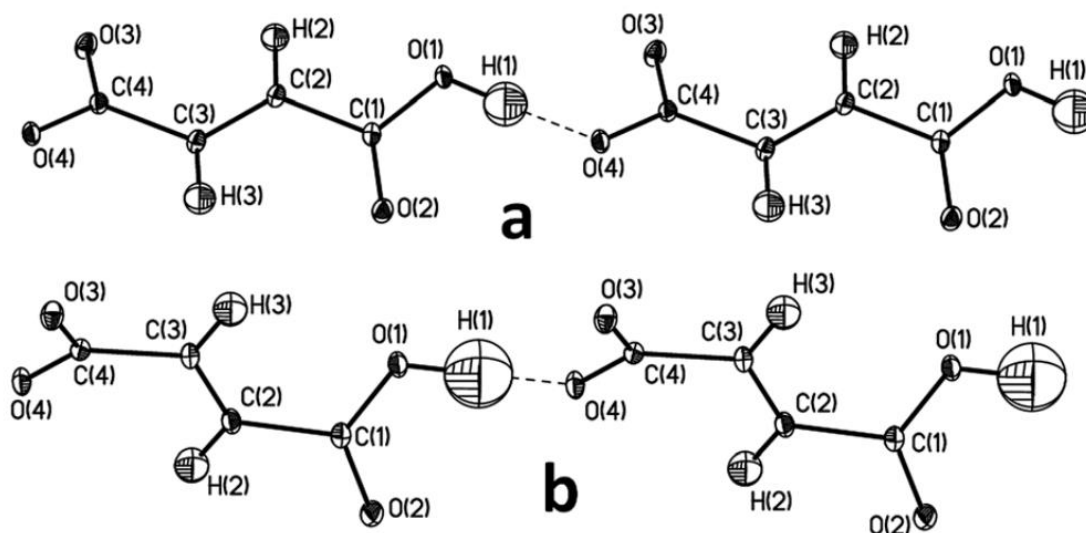


Рис. 67. Фрагменты бесконечных Н-связанных цепей анионов в кристаллах гидрофумаратов натрия (**30**, а) и калия (**27**, b) в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений и водородных атомов в изотропном приближении ( $p=0.5$ ).

Таким образом, можно заключить, что классические геометрические правила упаковки анионов и катионов в бинарных солях щелочных (и, следовательно, щелочноземельных) металлов эквивалентны явлению насыщенности прочности топологического связывания,

которое, очевидно, может быть переформулировано в геометрических терминах и должно работать и в случае более сложных анионов. Это убедительно демонстрируется кристаллической структурой водной калиевой соли 2-(тозиламино)бензилидене-N-бензоилгидразона (**32**, Рис. 68) [234], в кристаллографически независимой части которой находятся четыре иона калия – два в искаженном тригонально-призматическом окружении, составленном молекулой воды и четырьмя атомами кислорода и одним атомом азота аниона, и два в искаженном тетрагонально-призматическом окружении, составленном молекулой воды, двумя атомами азота и пятью атомами кислорода аниона (Рис. 69, Таблица 6). Катионы с меньшим координационным числом образуют 1) одно достаточно прочное взаимодействия К-О с сульфонильной группой лиганда (2.625(4) и 2.633(4) Å), 2) три средних по силе взаимодействия с карбонильными атомами кислорода и молекулой воды (2.784(5)-2.834(5) и 2.774(4)-2.883(5) Å), 3) еще одно но уже слабое взаимодействие с сульфонильной группой (2.962(4) и 3.085(4) Å) и 4) предельно слабое взаимодействие с атомом азота (3.317(5) и 3.325(5) Å). В то же время, для катионов с  $kч=8$  прочные взаимодействия отсутствуют, что компенсируется большим количеством взаимодействий К-О средней силы и наличием достаточно прочного взаимодействия с атомом азота. Как и в первом случае, наиболее слабыми оказываются взаимодействия с сульфонильной группой и одним из атомов азота аниона.

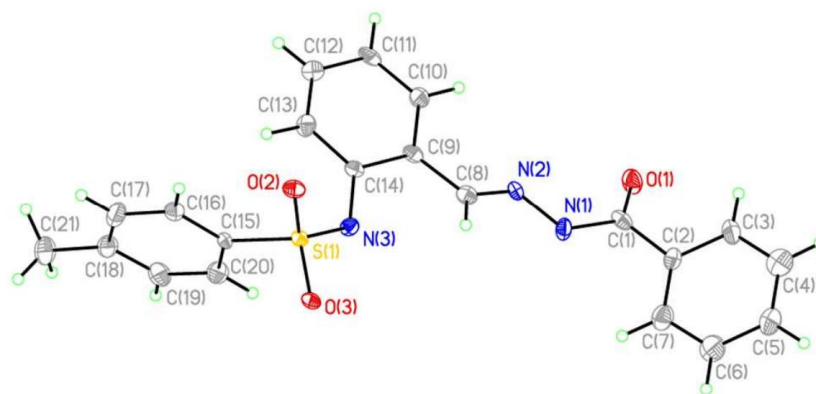


Рис. 68. Общий вид аниона 2-(тозиламино)бензилидене-N-бензоилгидразона в кристалле водной калиевой соли **32** в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

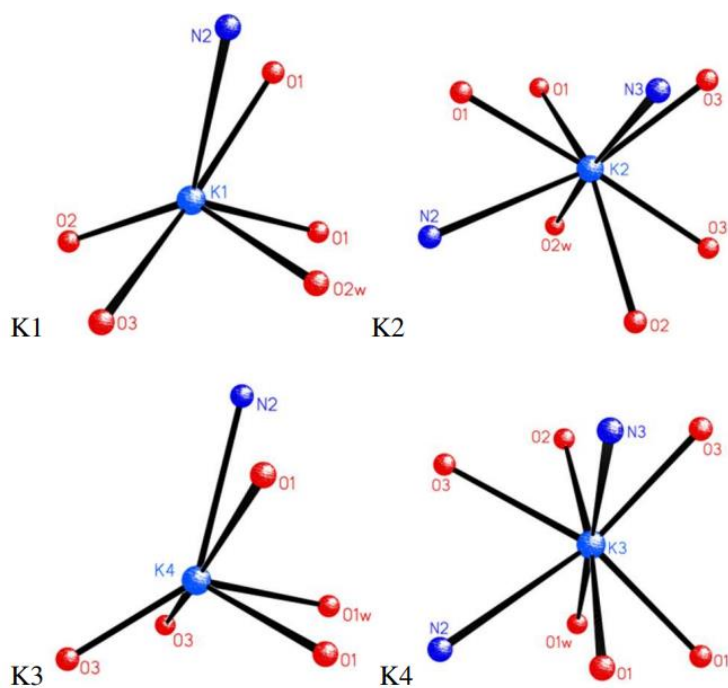


Рис. 69. Координационное окружение кристаллографически независимых ионов калия в водной калиевой соли **32**. Индекс 'w' обозначает атомы кислорода молекулы воды.

Таблица 6. Геометрические особенности взаимодействий ионов калия в водной соли **32**.

	K1	K4	K2	K3
O1	2.784(5), 2.834(5)	2.814(5), 2.883(5)	2.783(4), 2.964(5)	2.732(4), 2.876(5)
O2	2.625(4)	-	3.030(4)	2.712(4)
O3	2.962(4)	2.633(4), 3.085(4)	2.713(4), 2.747(4)	2.763(4), 3.155(4)
O1w	-	2.774(4)	-	2.763(4)
O2w	2.787(5)	-	2.737(4)	-
N2	3.317(5)	3.325(5)	-	3.288(5)
N3	-	-	2.945(5), 3.340(5)	2.925(5)
Полиэдр	Искаженная тригональная призма		Искаженная тетрагональная антипризма	

Тренды зависимости энергии топологической связи определенного типа от соответствующего межъядерного расстояния, являющиеся прямым следствием согласия энергетического и геометрического подходов к описанию взаимодействий и, таким образом, следствием согласия насыщенности прочности топологического связывания и принципа плотной упаковки, обнаруживаются и для соединений электроположительных элементов другого типа – молекулярных комплексов.

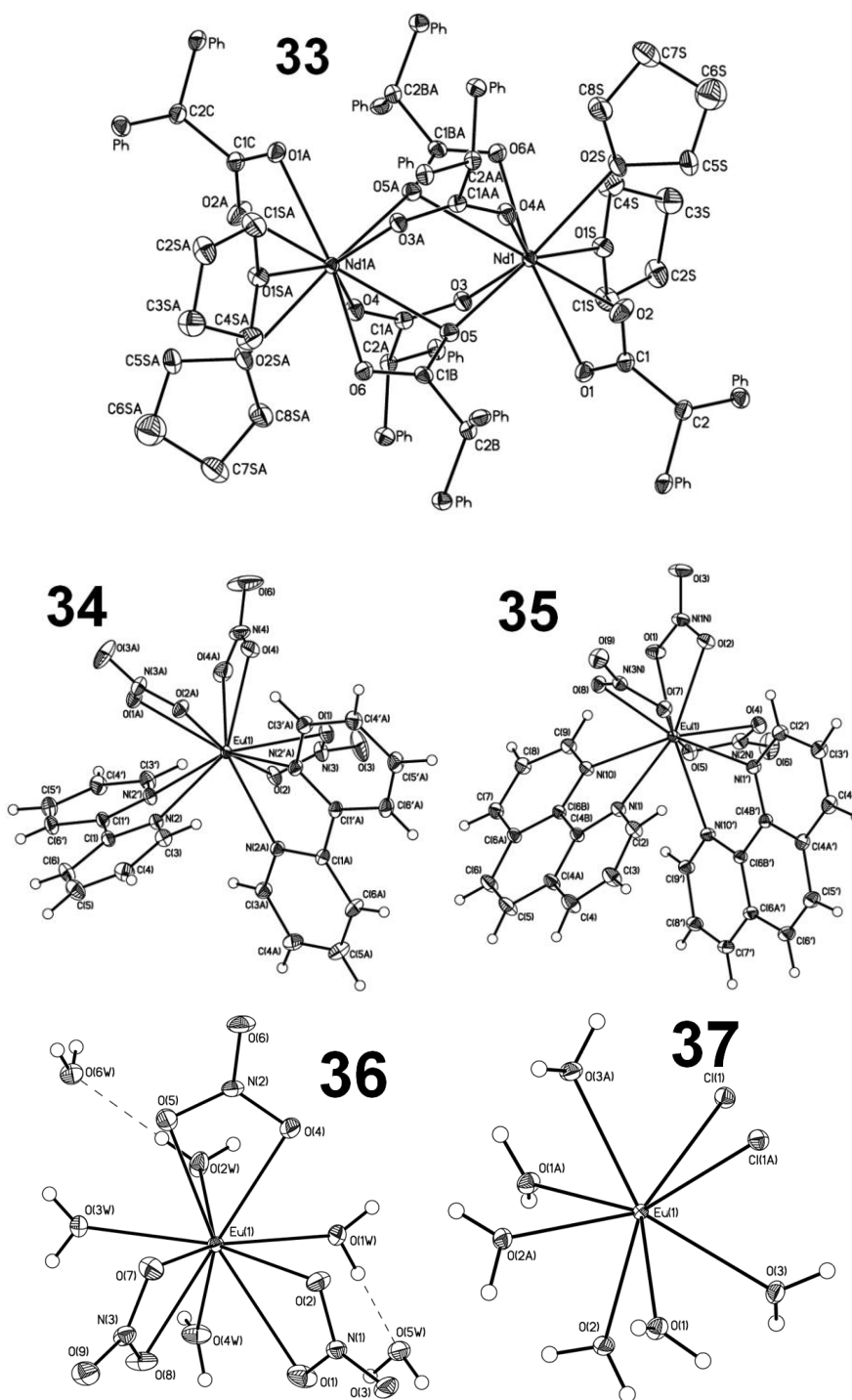


Рис. 70. Общий вид комплексов лантанидов **33-37** для которых в ходе работы проведены прецизионные рентгенодифракционные исследования.

Так, согласно топологическому анализу экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  для ряда кристаллов комплексов Ln(III) (Рис. 70) энергия стабилизации полиэдра металла практически не зависит ни от природы координированных лигандов, ни от координационного числа

металла, ни от его природы (Таблица 7) [235,236]. Интересно, при этом что насыщаемой оказывается не только полная энергия взаимодействия иона лантанида, но и энергия взаимодействия некоторых лигандов. Так, для  $[\text{Nd}(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_3(\text{THF})_2]_2$  (соединение **33**) энергия взаимодействий Ln-O для  $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^2$  (полумостиковых) и  $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$  (мостиковых) координированных дифенилацетатных лигандов составляет, соответственно,  $-42.0$  и  $-40.0$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Достаточно узкий диапазон наблюдается и для взаимодействий Eu-O<sub>2</sub>NO:  $-23.6$  –  $-26.8$  ккал·моль<sup>-1</sup> в  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$  и  $-16.0$  —  $-23.1$  ккал·моль<sup>-1</sup> в  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ . Более того, средняя энергия взаимодействия иона неодима с одним дифенилацетат-анионом оказывается близка к таковой для взаимодействий иона европия с нитрат-анионом:  $-27.8$  и  $-23.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно. Разница между этими значениями компенсируется различием в прочности взаимодействия иона лантанида с нейтральными молекулами: близкие друг к другу энергии взаимодействия иона европия с фенантролином и бипиридином ( $-25.7$ ,  $-24.5$  и  $-26.3$ ,  $-26.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно) лишь немногим ниже энергии взаимодействия иона неодима с двумя молекулами тетрагидрофурана ( $-20.7$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Последнее значение, в свою очередь, примерно равно энергии взаимодействия Eu-OH<sub>2</sub> (в среднем,  $-18.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>).

Таблица 7. Значения энергии стабилизации полиэдра металла, рассчитанные как сумма энергий топологических связей, для некоторых комплексов лантанидов.

Комплекс	Координационное число	Энергия стабилизации (ккал·моль <sup>-1</sup> )
$[\text{Nd}(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_3(\text{THF})_2]_2$ <b>33</b>	9	-131.9
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$ <b>34</b>	10	-126.7
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$ <b>35</b>	10	-124.5
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ <b>36</b>	10	-130.9
$[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ <b>37</b>	8	-128.7

Аппроксимация энергии взаимодействий Eu-O зависимостью от соответствующего расстояния вида  $-E_{\text{int}}(\text{Eu} - \text{O}) \approx 37746 R(\text{Eu} - \text{O})^{-8.722}$  (Рис. 71) с последующим анализом ранее опубликованных структур, содержащих полиэдры  $\{\text{EuO}_8\}$  и  $\{\text{EuO}_{10}\}$ , демонстрирует проявление насыщаемости связывания для самых различных комплексов европия. Так, средняя энергия стабилизации полиэдра, оцененная из геометрических данных, составляет  $-145$  и  $-137$  ккал·моль<sup>-1</sup> для  $\text{кч}=8$  и  $\text{кч}=10$ , соответственно. В то же время оба распределения являются мультимодальными (Рис. 72), что особенно хорошо видно для структур с  $\text{кч}=10$ :



даже визуальный анализ последнего показывает наличие бимодального распределения. При этом мода левого плеча, в котором в основном содержатся тринитратные структуры с двумя бидентатными или четырьмя монодентатными О-донорными дополнительными лигандами, составляет  $\sim -129$  ккал·моль<sup>-1</sup>, что является хорошим приближением к полученным значениям для описанных выше комплексов. Правое плечо является более интенсивным (примерно в три раза) и описывает структуры с одним  $\kappa^4$  лигандом или с одним  $\kappa^3$  лигандом и с одним  $\kappa^1$  лигандом, а его мода составляет  $\sim -137$  ккал·моль<sup>-1</sup>.

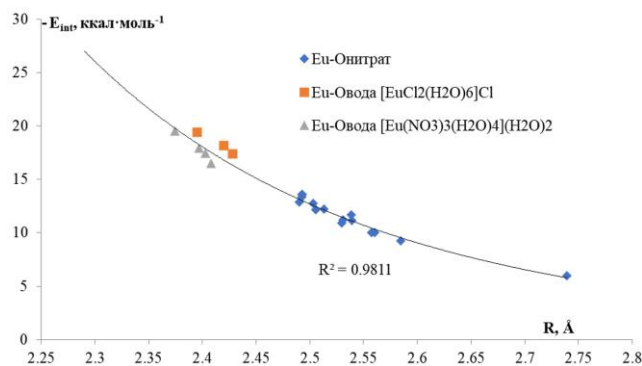


Рис. 71. Зависимость энергии топологической связи Eu-O от соответствующих межъядерных расстояний.

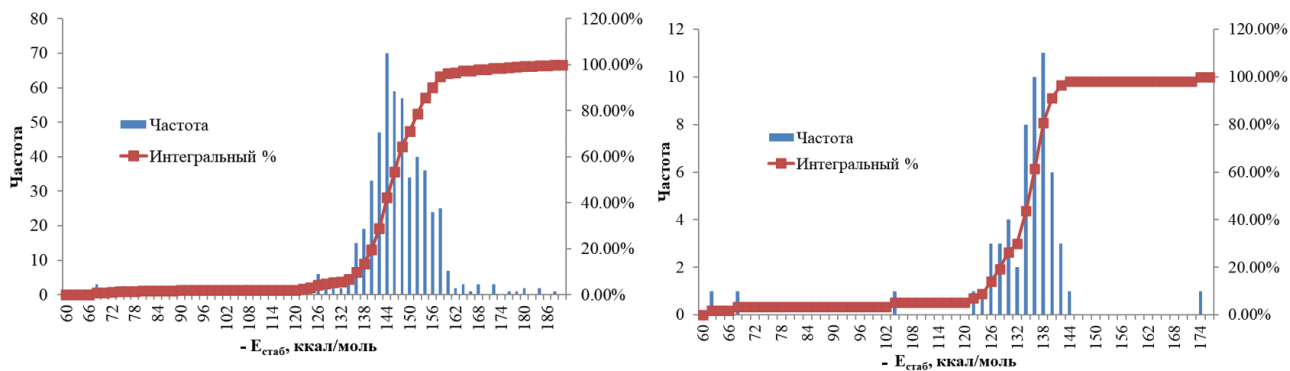


Рис. 72. Гистограммы распределения энергии стабилизации полиэдра иона европия для опубликованных структур, содержащих координационные узлы {EuO<sub>8</sub>} (слева) и {EuO<sub>10</sub>} (справа).

Наконец, по данным анализа КБСД насыщенность обнаруживается и для тринитратных фрагментов, часто появляющихся в комплексах лантанидов в силу синтетической доступности исходных водных нитратов. Так, в структурах тринитратных комплексов с  $\kappa^4=10$  и О-донорными дополнительными лигандами (29 структур) суммарная энергия

взаимодействий Eu-O<sub>2</sub>NO варьируется в широком диапазоне от ~ -58 до -90 ккал·моль<sup>-1</sup>, причем значение максимума (~ -76 ккал·моль<sup>-1</sup>) согласуется с приведенными выше результатами. Наконец, анализ 18 неповторяющихся опубликованных в КБСД комплексов европия с κ<sup>2</sup>=10, в которых шесть координированных атомов являются кислородами, а четыре – азотами, показывает, что суммарная энергия взаимодействия Eu-O варьируется в чуть более узком диапазоне от -64 до -84 ккал·моль<sup>-1</sup>. При этом более чем в 10 структурах, содержащих два κ<sup>2</sup> N-донорных лиганда или один κ<sup>4</sup> N-донорный лиганд, эта величина лежит в интервале -74 — -78 ккал·моль<sup>-1</sup>. Близкое значение суммарной энергии взаимодействий Eu-O<sub>2</sub>NO наблюдается и для комплекса Eu(Phen-PO-iPr)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, содержащего κ<sup>4</sup>-координированную молекулу бис(диизопропилфосфиноксид)фенантролина (**38**, Рис. 73, 76.4 ккал·моль<sup>-1</sup>) [237]. Интересно, что уменьшение ионного радиуса лантанида приводит к отрыву одного из изопропильных заместителей и формированию димерного комплекса [Lu(μ<sup>2</sup>,κ<sup>4</sup>-phen-PO-iPr)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> с мостиковыми Phen-PO-iPr лигандами (**39**, Рис. 74), причем суммарная энергия взаимодействий Lu-O с формально отрицательно заряженными лигандами (два нитрат-аниона и phen-P(=O)(O<sup>i</sup>Pr)O<sup>-</sup> группа, при использовании трендов для европия) лишь незначительно превышает по модулю среднее значение для Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> фрагмента (-79.1 ккал·моль<sup>-1</sup>).

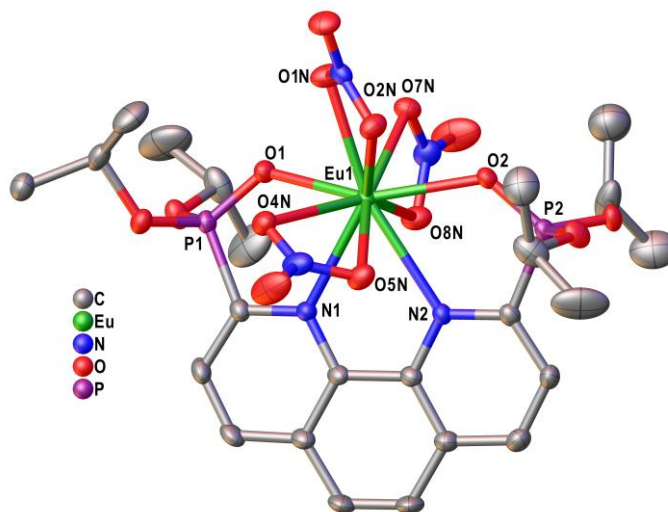


Рис. 73. Общий вид комплекса Eu(Phen-PO-iPr)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в кристалле **38**.

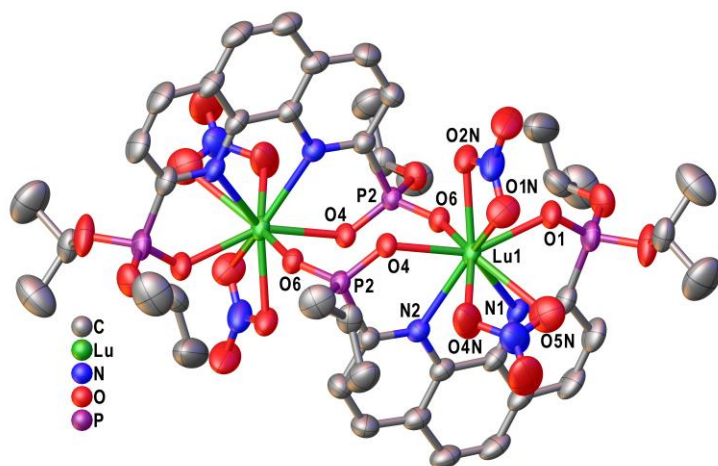


Рис. 74. Общий вид комплекса  $[\text{Lu}(\mu^2, \kappa^4\text{-phen-PO-iPr})(\text{NO}_3)_2]_2$  в кристалле **39**.

Приведенные результаты для взаимодействий с электроположительными металлами позволяют утверждать, что полиэдры этих элементов в комплексных молекулярных соединениях, по аналогии с кристаллами ионных солей, должны определяться конкуренцией различных лигандов за вклады в насыщенную энергию стабилизации. Действительно, это подтверждается систематическими структурными исследованиями карбоксилатов соединений редкоземельных элементов – перспективных люминесцентных маркеров и молекулярных магнитов, для которых упомянутая конкуренция наблюдается даже на качественном уровне при сравнении сходных соединений различных металлов или различных сольватных форм одного соединения.

Так, например, для водных перфторбензоатов лантанидов [238] обнаруживается конкуренция  $\kappa^2$  и  $\kappa^1$  способов координации карбоксилат-аниона и координационных возможностей молекулы воды, что приводит к наличию большого числа полиморфных и сольватоморфных модификаций этих соединений (**40-53**). При этом с уменьшением радиуса иона лантанида хелатная  $\kappa^2$  координация оказывается менее выгодной и в окружение атома металла легко входят молекулы воды (Рис. 75). Интересно, что предпочтительность хелатирующей координации в начале ряда может приводить к образованию как мономерных комплексов с  $\kappa^2$  и  $\kappa^1$  координационными модами, так и димеров с полумостиковыми лигандами (Рис. 76), причем эта особенность также наблюдается и для водных тетрафтораминобензоатов и тетрафторазидобензоатов соответствующих элементов **54-56** [239] и даже для гетеробиметаллических комплексов **57-61** с N-донорными терминальными лигандами, содержащих фрагменты  $\text{M}_2\text{Ln}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}$ ) [240–242]. Для гетерометаллических комплексов при этом также подтверждается наличие конкуренции нитрат-анионов и

карбоксилат-анионов за насыщение координационной сферы иона лантанида [240] и конкуренции N-донорных лигандов и карбоксилат-анионов за насыщение координационной сферы атома переходного металла [241,242].

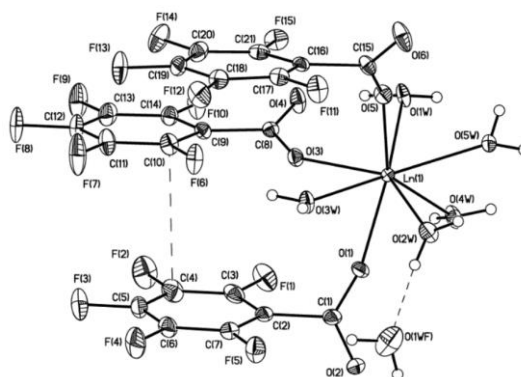


Рис. 75. Общий вид водных перфторбензоатов лантанидов тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и туллия в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

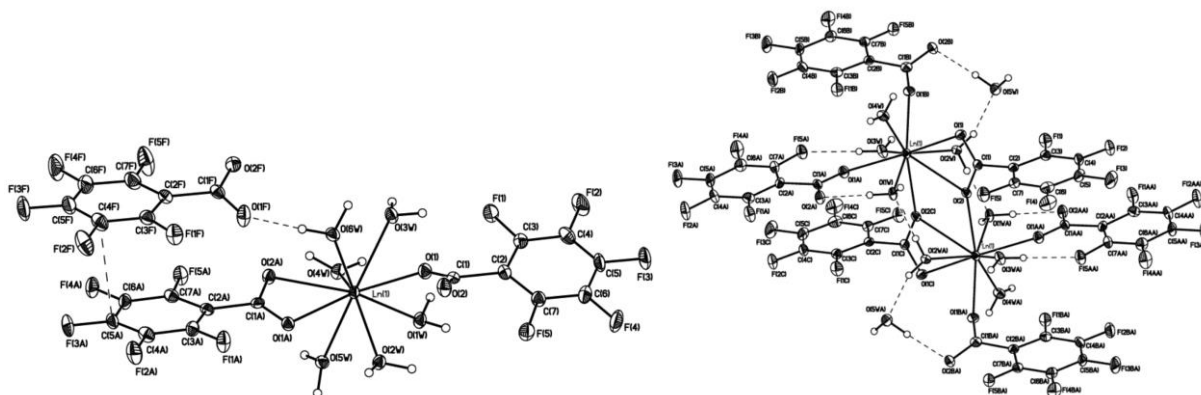


Рис. 76. Общий вид структур водных перфторбензоатов самария, гадолиния, тербия (слева) и неодима, самария, европия, гадолиния, тербия (справа). Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

Важность конкуренции с донорными молекулами растворителя демонстрируют структуры кристаллов водных перфторбензоатов лантанидов [238], полученных выпариванием на воздухе, – при наличии только минимального количества воды практически для всех металлов 4f ряда формируются 1D координационные полимеры с мостиковыми, полумостиковыми и  $\kappa^2$ -координированными терминальными карбоксилат-анионами (Рис. 77). В то же время, для всех других кристаллов, выращенных из растворов, упаковка молекул друг относительно друга стабилизируется множеством водородных связей с

координированными и/или сольватными молекулами воды (см., например, Рис. 78), что в очередной раз указывает на конкуренцию нейтрального и анионного лигандов за стабилизацию полиэдра. Интересно, что для некоторого среднего размера иона лантанида (тербий) наблюдается образование всех перечисленных структур.

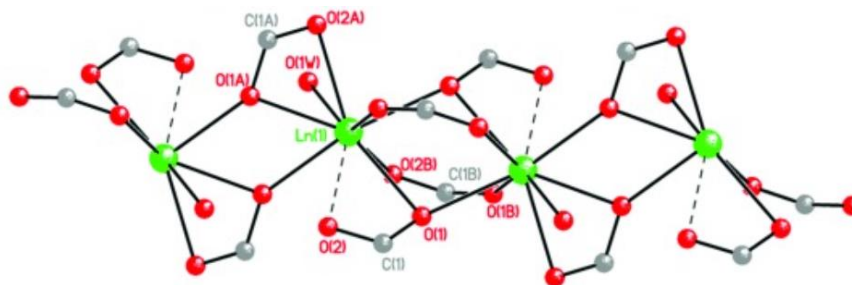


Рис. 77. Схематичное изображение фрагмента структуры 1D полимера для водных перфторбензоатов самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия.

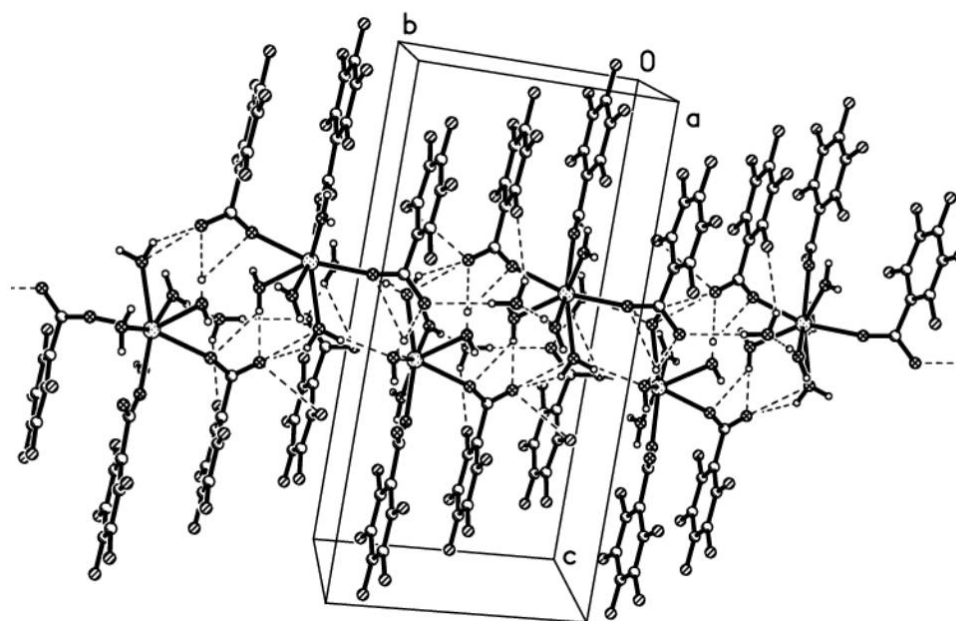


Рис. 78. Фрагмент бесконечной Н-связанной цепи в кристаллах водных перфторбензоатов тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и туллия.

### 5.3. Тепловое движение и тепловое расширение кристаллов в терминах топологического связывания

Исходя из результатов, полученных в главе 3, можно предположить, что оценки прочности топологического связывания в терминах плотности потенциальной энергии могут быть полезны для выявления вкладов связывающих взаимодействий в динамические свойства многоатомных систем, в частности, кристаллов. Действительно, именно силовые постоянные

взаимодействий конкретного атома должны определять его среднеквадратические амплитуды смещений, измеряемые при помощи анализа дифракционных данных [243,244]. В то же время вариация внешних условий дифракционного эксперимента (например, изменение температуры [245]) должно в первую очередь оказывать влияние на прочность взаимодействий, наибольшим образом подверженных колебательным изменениям (с малым модулем упругости). Ряд проведенных нами исследований кристаллов органических и элементоорганических соединений подтверждают эти тезисы.

Однако, прежде чем переходить к изложению этих результатов, имеет смысл напомнить основные особенности методов изучения динамики атомов в кристаллах: очевидно, что детальные исследования теплового расширения могут быть проведены только при наличии информации о колебаниях атомов и молекул и их изменениях при вариации внешних условий.

С точки зрения решения прямой задачи наиболее полное рассмотрение движений атомов в кристаллах предоставляет теория динамика решетки [246], позволяющая рассчитать фононный спектр кристалла и, тем самым, определить возможную дисперсию вкладов симметрически эквивалентных атомов в наблюдаемые динамические свойства. К сожалению, использование этого подхода существенно ограничивается вычислительными возможностями исследователя, определяющих степень корректности описания структуры и ее динамики: в подавляющем большинстве случаев расчеты в рамках теории динамики решетки сводятся к сканированию обратного пространства в окрестности нуля первой зоны Бриллюэна простыми методами типа чистой теории функционала плотности или даже молекулярной механики [247]. Для молекулярных кристаллов, однако, зачастую работоспособным оказываются и более простое приближение Эйнштейна о колебании молекул в среднем поле их окружения [132,133]. Соответствующие расчеты могут быть проведены в кластерном приближении, что существенно увеличивает доступность высокоуровневых методов описания электронной структуры. Здесь, однако, важно подчеркнуть, что для колебаний с большой амплитудой, коими зачастую являются колебания ковалентно-связанного ассоциата из атомов в поле слабых невалентных взаимодействий, весьма существенным может быть учет ангармонического характера ППЭ [248–251].

Экспериментальные методы изучения динамики атомов в кристаллах разделяются на энергетические (спектральные) подходы, типа ИК, КР и терагерцовой-спектроскопии, и дифракционные методы, дающие возможность восстанавливать функцию плотности

вероятности  $pdf(\mathbf{r})$  координат атомных ядер в окрестности равновесного (точнее, среднего для заданных внешних условий) положения. Вторая группа методов характеризуется весомым преимуществом при изучении низкочастотных колебаний, характеризующихся относительно большими амплитудами смещений, тогда как спектральные методы в этой области не предоставляют точной информации о природе (координате) колебания с соответствующей частотой.

Дифракционные методы, однако, основываются на усреднении во времени (экспозиция на один фрейм и полное время эксперимента) и по всем симметрически эквивалентным позициям. Другими словами, даже с учетом весьма точной шкалы времени дифракции (например, взаимодействие рентгеновского фотона с веществом составляет, примерно,  $10^{-18}$  с) получаемые данные о динамике атомов являются сложной суперпозицией, корректное моделирование которой (обычно путем уточнения методом наименьших квадратов) является одной из наиболее значительных проблем не только подобного анализа колебаний атомов, но и экспериментальных исследований электронной структуры в координатном пространстве (см. раздел 4.3). Так, с точки зрения методологии применения МКП для анализа кристаллических структур особенно важными являются вопросы, связанные с корректным разделением статических (электронная структура) и динамических (колебания) вкладов в измеряемые интенсивности брегговских отражений рентгеновских лучей [252]. Качество разделения статических и динамических вкладов зависит не только от процедуры и параметров уточнения, но также определяется как параметрами эксперимента (разрешение съемки, полнота и избыточность массива, длина волны излучения и т.п.), так и характеристиками исследуемого кристалла (поглощение рентгеновских фотонов, тепловое диффузное рассеяние, флюоресценция и т.д.). В принципе, некорректный учет любого из этих факторов может приводить к ложным выводам об электронном строении при анализе экспериментальной  $\rho(\mathbf{r})$  в рамках ТАМ. Однако наиболее значительным, в том числе и с фундаментальной точки зрения при изучении структурной нежесткости в кристаллах, нередко проявляющейся для многих практически значимых систем типа сегнетоэлектриков [253,254] и магнитоактивных материалов [255,256], является влияние процедуры моделирования функции  $pdf(\mathbf{r})$ , которое в подавляющем большинстве случаев при интерпретации экспериментальных данных проводится уточнением в рамках гармонического приближения элементами тензоров второго ранга – анизотропными параметрами атомных

смещений. Здесь важно отметить, что для атома водорода рентгенодифракционные данные позволяют описать амплитуды смещений только в изотропном, скалярном приближении.

Корректное разделение статических и динамических вкладов в измеряемые интенсивности позволяет, с одной стороны, изучать движение атомов в кристалле в терминах амплитуд атомных смещений (матрица ковариации координат центра масс атома), а с другой – анализировать электронное строение в терминах разложенной по некоторым параметрам псевдостатической функции электронной плотности. Максимумы последней, отвечающие атомным ядрам, фактически позволяют определить расположение атомов в симметрически независимой части кристалла – структуру химического соединения. При этом последняя является средним по а) всему объему реального кристалла, б) времени эксперимента, в) колебательным сдвигам атомов. Последнее особенно важно, поскольку колебательно-усредненная структура не обязана отвечать минимуму на поверхности потенциальной энергии. Именно поэтому для анализа электронного строения кристаллов в терминах функции электронной плотности и основанных на ней корреляционных зависимостей (см. разделы 1-4) важным является проведение рентгенодифракционных экспериментов при как можно более низких температурах. Разумеется, при пониженных температурах и само разделение статических и динамических вкладов удастся провести корректнее за счет более качественного измерения интенсивностей брегговских отражений.

Вместе с тем, при изменении внешних условий (и, в частности, при изменении температуры эксперимента) колебательно-усредненная структура также меняется. Так, при повышении температуры увеличиваются амплитуды атомных колебаний и растет их ангармонический характер, что особенно проявляется для тех колебаний в молекулярных кристаллах, которые формально отвечают изменениям геометрии межмолекулярных контактов и, соответственно, тепловому расширению кристалла. Естественно, колебательно-усредненная структура при высоких температурах (например, при комнатной температуре) в еще меньшей степени отвечает минимуму на ППЭ. Однако, изменение структуры при вариации температуры фактически позволяет проводить эффективное сканирование ППЭ. В то же время, особенности подобных изменения должны диктоваться спецификой межатомных взаимодействий и, в частности, их прочностью, которая может быть оценена на основании предложенных в главах 2 и 3 корреляционных зависимостей, работоспособных для равновесных структур (т.е. для структур, изученных при пониженных температурах).



Важно, что систематические исследования взаимосвязи теплового расширения молекулярных кристаллов и характеристик межатомных взаимодействий ранее не проводились.

### 5.3.1. Прочные водородные связи и перенос атома водорода

*При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [230,261]<sup>10</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Объекты с прочными водородными связями являются особенно интересными с точки зрения исследований динамических процессов в кристаллах, поскольку могут характеризоваться наличием обусловленного изменением внешнего потенциала переноса протона вдоль линии Н-связи [257–259]. Среди факторов, влияющих на этот процесс, следует выделить величину барьера в двухъямном потенциале водородной связи и длину «пути» атома водорода. Оба фактора являются следствием природы водородной связи (типа донора/акцептора протона, влияния молекулярного и супрамолекулярного окружения и т.д.) и, в свою очередь, определяют как классический, так и квантовый (туннелирование) вклады в наблюдаемую динамику.

Тогда как влияние природы электроотрицательных атомов, вовлеченных в Н-связь, и образованных ими ковалентных связей на потенциал переноса протона хорошо известны [260], гораздо менее очевидной представляется роль супрамолекулярного окружения. В этом смысле анализ последнего в терминах свойств топологических связей представляется чрезвычайно важным, особенно с учетом возможности определения соответствующих силовых постоянных и продемонстрированного феномена насыщенности прочности. Важно заметить, что для прочных водородных связей оценки энергии взаимодействия на основании свойств топологического связывания могут иметь меньшую точность (и, таким образом, меньшую предсказательную способность) по сравнению с взаимодействиями, характеризующимися меньшим электростатическим вкладом (см. раздел 2.2).

---

<sup>10</sup> [230] Ananyev I.V., Bushmarinov I.S., Ushakov I.E., Aitkulova A.I., Lyssenko K.A. Tuning of the double-well potential of short strong hydrogen bonds by ionic interactions in alkali metal hydrodicarboxylates // RSC Adv. — 2015. — Vol. 5, no. 118. — P. 97495–97502. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

[261] Ananyev I.V., Barzilovich P.Yu., Lyssenko K.A. Evidence for the Zundel-like Character of Oxoethylidenediphosphonic Acid Hydrate // Mendeleev Commun. — 2012. — Vol. 22, no. 5. — P. 242–244. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 90%.

Одним из таких примеров является кристаллогидрат оксоэтилендифосфоновой кислоты **62** [261] (точнее – изотополога, дейтерированного для снятия вопросов об эффектах туннелирования, Рис. 79), который претерпевает изосимметричный фазовый переход при температуре 155К, сопровождающийся переносом атома водорода вдоль линии весьма прочной O(1W)-H(1WA)...O(5) водородной связи (O...O 2.4877(13) Å при 85К,  $-19.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Наличие настолько прочной Н-связи и процесса переноса протона позволяет считать это соединение ассоциатом, подобным Цундель-иону H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Дальнейшая кристаллическая упаковка этого ассоциата (см., например, Рис. 80) также определяется водородными связями, хотя и более слабыми: их энергии, оцененные из свойств топологического связывания по данным прецизионного рентгенодифракционного исследования при 85К, лежат в интервале  $-11.3$  —  $-18.9$  ккал·моль<sup>-1</sup>, а соответствующие расстояния O...O – в интервале 2.4922(13) – 2.6307(13) Å (углы ОНО с учетом нормированных на нейтронографические значения расстояний О-Н больше 175°). Анализ структурных изменений этих взаимодействий, возникающих при вариации температуры, демонстрирует их ключевую роль в специфике указанного фазового перехода, причем эти изменения не могут быть прогнозированы только исходя из рассмотрения метрики оценки энергии взаимодействия (см. Таблица 8).

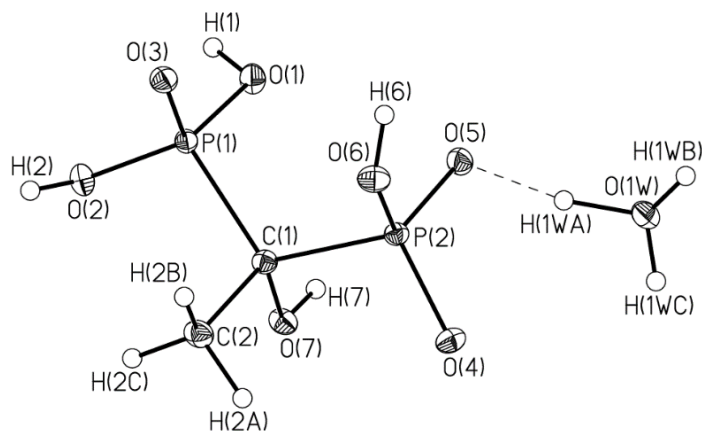


Рис. 79. Общий вид Цундель-подобного ассоциата в дейтерированном кристаллогидрате оксоэтилендифосфоновой кислоты **62** при 85К в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

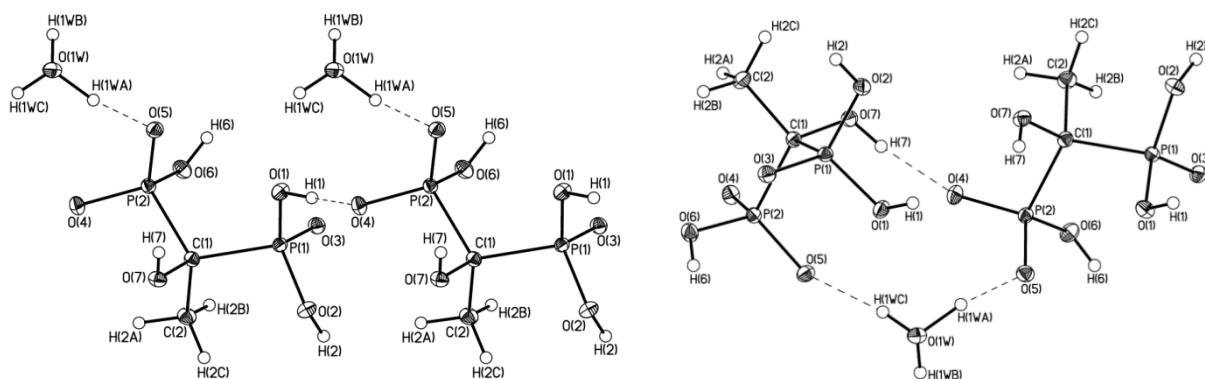


Рис. 80. Фрагменты кристаллической упаковки **62** при 85K.

Таблица 8. Метрики прочности водородных связей в **62**.

Н-связь <sup>а)</sup>	Противеый изотополог			Дейтерированный изотополог			
	R(O...O) при 85K, Å	$E_{int}^{(6)}$ ккал·моль <sup>-1</sup>	eFC, <sup>(6)</sup> а.е.	R(O...O) при 85K, Å	$E_{int}^{(6)}$ ккал·моль <sup>-1</sup>	eFC, <sup>(6)</sup> а.е.	R(O...O) при 298K, Å
O(1W)-H(1WA)...O(5)	2.4559(14)	-20.6	0.135	2.4877(13)	-19.1	0.121	2.451
O(1W)-H(1WB)...O(7)#1	2.6014(14)	-12.3	0.062	2.5834(14)	-13.7	0.066	2.721
O(1W)-H(1WC)...O(5)#2	2.6901(13)	-9.2	0.049	2.6307(13)	-11.3	0.051	2.937
O(1)-H(1)...O(4)#3	2.4771(13)	-19.5	0.103	2.4922(13)	-18.9	0.099	2.501
O(2)-H(2)...O(3)#4	2.5918(13)	-12.9	0.089	2.5990(13)	-12.5	0.087	2.626
O(6)-H(6)...O(3)#5	2.6158(13)	-12.4	0.093	2.6293(13)	-11.6	0.09	2.636
O(7)-H(7)...O(4)#6	2.6308(13)	-11.2	0.077	2.6223(13)	-11.8	0.075	2.707

а) преобразования симметрии для получения симметрически эквивалентных позиций атомов: #1  $x+1, y, z$  #2  $x, -y+3/2, z-1/2$  #3  $x, y, z+1$  #4  $-x, -y+1, -z+1$  #5  $-x+1, -y+1, -z+1$  #6  $x, -y+3/2, z+1/2$ , б) оценки по данным топологического анализа экспериментальной функции электронной плотности.

Например, хотя наиболее слабая с точки зрения энергии взаимодействия водородная связь O(1W)-H(1WC)...O(5) (-11.3 ккал·моль<sup>-1</sup>, 2.6307(13) Å) при нагревании от 85K до комнатной температуры действительно удлиняется в наибольшей степени (Рис. 81), близкая к ней по геометрическим характеристикам и значению  $E_{int}$  Н-связь O(6)-H(6)...O(3) (-11.6 ккал·моль<sup>-1</sup>, 2.6293(13) Å) при нагревании фактически не изменяется. В то же время, несколько более прочные Н-связи O(1W)-H(1WB)...O(7) и O(7)-H(7)...O(4) (-13.7 ккал·моль<sup>-1</sup>, 2.5834(14) Å и -11.8 ккал·моль<sup>-1</sup>, 2.6223(13) Å, соответственно) при повышении температуры удлиняются. Эти особенности, тем не менее, хорошо согласуются с метриками прочности взаимодействий относительно удлинений/сокращений – эффективными силовыми постоянными, также оцениваемыми из свойств топологического связывания: в ряду взаимодействий O(1W)-H(1WC)...O(5), O(1W)-H(1WB)...O(7), O(7)-H(7)...O(4) и O(6)-

H(6)...O(3) соответствующие значения увеличиваются (0.051, 0.066, 0.075 и 0.090 а.е., соответственно). Такая несогласованность метрик прочности взаимодействия в терминах энергии и силовых постоянных может быть следствием двух причин: во-первых, это уже упомянутая погрешность определения энергии прочного взаимодействия на основе свойств топологического связывания, во-вторых, – строго говоря, глубина минимума на ППЭ не обязана хорошо коррелировать с его шириной в случае если минимум имеет достаточно ангармонический характер, что справедливо для любых межмолекулярных взаимодействий.

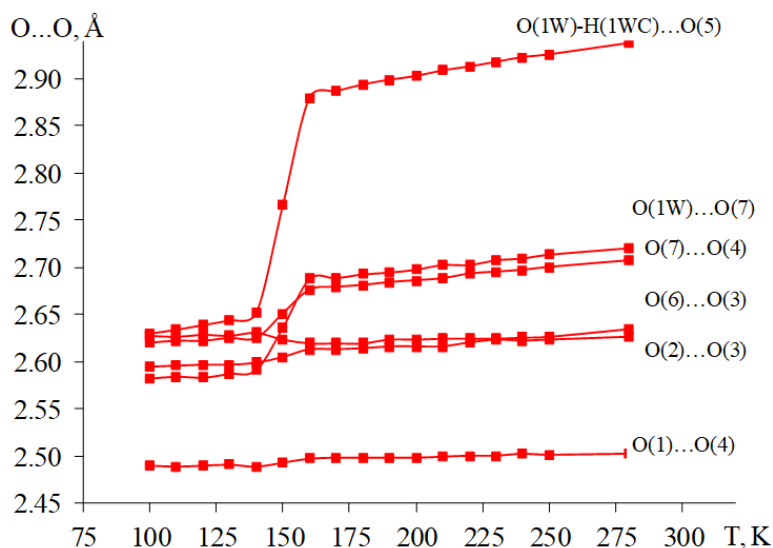


Рис. 81. Зависимость расстояний O...O от температуры для водородных связей в **62**.

Как можно видеть, наиболее лабильными оказываются водородные связи, образуемые в области водной части ассоциата. Их ослабление при нагревании неминуемо приводит к перераспределению электронного заряда: уменьшение прочности водородных связей всегда сопровождается уменьшением заселенности атомов донора и акцептора протона. В свою очередь, эта особенность супрамолекулярного окружения прочной водородной связи в ассоциате дестабилизирует положение атома водорода вблизи атома O(1W) при высоких температурах, что приводит к переносу атома водорода. Интересно, что для атома O(5), вовлеченного в две водородные связи – наиболее прочную O(1W)-H(1WA)...O(5) и наиболее слабую O(1W)-H(1WC)...O(5) – снова наблюдается явление насыщаемости связывания: ослабление взаимодействия O(1W)-H(1WC)...O(5) сопровождается переносом атома водорода и формальным образованием ковалентной связи H(1WA)-O(5).

Важно, что распределение прочности водородных связей для протиевого аналога весьма слабо отличается от такового для дейтерированного образца (см. Таблица 8). По всей

видимости, наличие фазового перехода в последнем явно определяется меньшей вероятностью квантово-механического туннелирования дейтрона и большей приведенной массой (а следовательно, и большей амплитудой) колебаний водородных связей, ответственных за перераспределение заряда в «водной компоненте» ассоциата. Действительно, фазовый переход в дейтерированном изотопологе сопровождается резким нарушением гладких зависимостей характеристик, описывающих тепловое движение, и приводит к двум типам разупорядочения: разупорядочению атома водорода при температурах выше 155К (что отвечает его надбарьерному проскоку и характеризуется температурно-независимой и большой по величине среднеквадратической амплитудой атома водорода, см. Рис. 82) и разупорядочению «водной компоненты» ассоциата при температуре фазового перехода (см. зависимость для максимальной среднеквадратической амплитуды смещений атома O(1W) на Рис. 82).

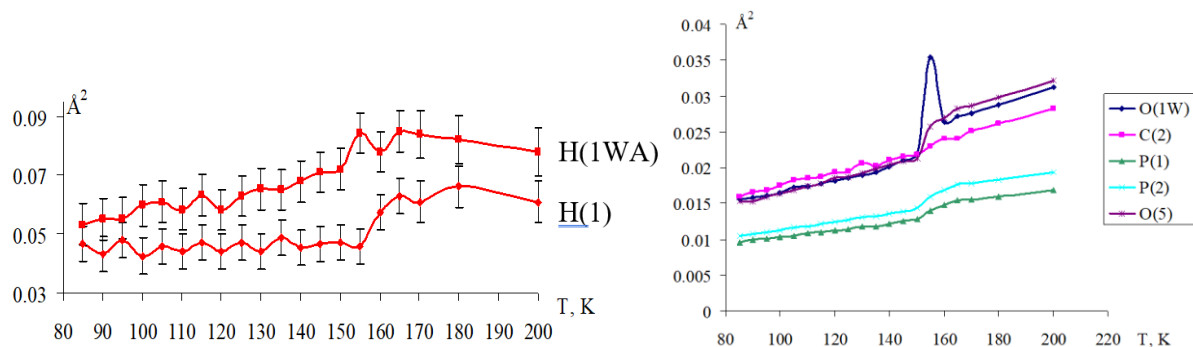


Рис. 82. Температурная зависимость среднеквадратических амплитуд атомных смещений (изотропных параметров смещений для атомов водорода и максимальных значений для неводородных атомов) для некоторых атомов в **62**.

Влияние супрамолекулярного окружения водородной связи на особенности разупорядочения и теплового движения вовлеченного в нее атома водорода также можно продемонстрировать на кристаллах гидрофумаратов натрия и калия [230], для которых в п. 5.2.3 обсуждался феномен насыщаемости связывания ионов металлов. Меньшая энергия взаимодействий М-О в этих системах по сравнению с энергией прочных водородных связей (см. выше), вкуче с, очевидно, постоянным для них (независящим от природы координированного атома кислорода) электростатическим вкладом позволяет предполагать, что соответствующие оценки энергии взаимодействия могут быть достаточно точны для описания их влияния на динамику в этих кристаллах. Более того, по данным многотемпературных рентгенодифракционных исследований (100К – 300К, Рис. 83) в обоих

соединениях параметры атомных смещений атомов кислорода и атомов щелочных металлов весьма близки – в обоих случаях колебания с большой амплитудой, такие как, например, торсионные колебания карбоксильных групп, оказываются скоррелированы с колебаниями щелочного металла в поле его окружения. Другими словами, для гидрофумаратов калия и натрия глубина минимума (энергия взаимодействий М-О) должна примерно одинаковым образом зависеть от его ширины (силовой постоянной взаимодействий М-О), что позволяет ограничиться оценками энергии взаимодействия.

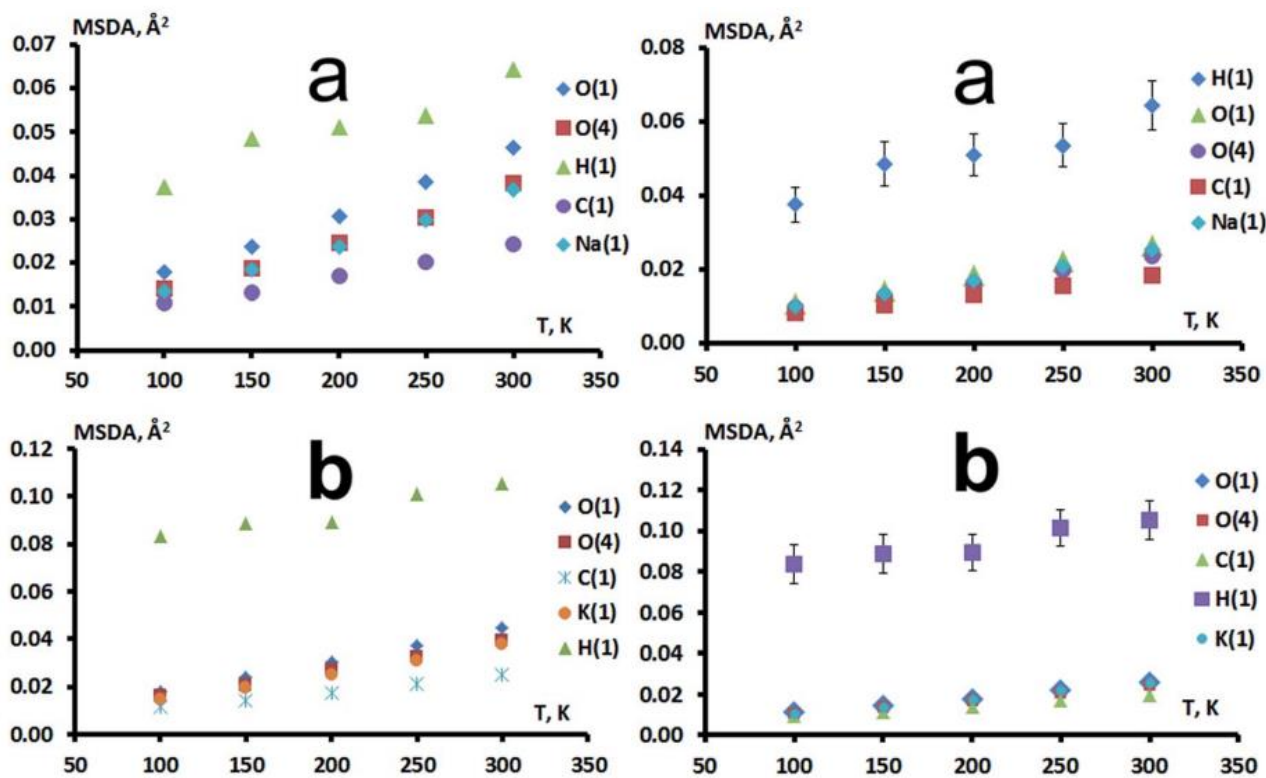


Рис. 83. Температурная зависимость среднеквадратических амплитуд смещений (MSDA) для некоторых атомов в **30** (а) и **27** (b): слева приведены графики для максимальных собственных значений матриц MSDA для неводородных атомов, справа – эквивалентные параметры атомных смещений. Для атома водорода H1 приведен изотропный параметр атомных смещений.

С точки зрения динамики атомов единственным отличием гидрофумаратов калия **27** и натрия **30** является поведение атома водорода, вовлеченного в прочную водородную связь между анионами (см. Рис. 67 в п. 5.2.3). Тогда как эквивалентные параметры атомных смещений неводородных атомов в обоих соединениях линейно и одинаково растут при нагревании, что ожидаемо для любой упорядоченной структуры, температурная зависимость

изотропного параметра смещений атома водорода отличаются (Рис. 83). В частности, в гидрофумарате натрия изменение этого параметра весьма похоже на таковое для эквивалентных тепловых параметров и максимальных собственных значений матрицы среднеквадратических амплитуд неводородных атомов. При этом при 300К значение изотропного параметра смещений атома водорода в **30** оказывается достаточно близким к соответствующему значению в калиевой соли при 100К (0.064(7) и 0.084(9) Å<sup>2</sup>, соответственно). В **27** среднеквадратическая амплитуда смещений атома водорода оказывается приблизительно постоянной во всем температурном диапазоне.

Другими словами, тогда как в гидрофумарате калия **27** наблюдается статическое разупорядочение атома водорода, различие в параметрах смещений для атома водорода и неводородных атомов в натриевой соли **30** может быть объяснено 1) большей амплитудой колебания атома водорода в пологом потенциале Н-связи, 2) наличием переноса атома водорода при температурах выше 250К (см. на резкое изменение параметра атомных смещений от 250К до 300К на Рис. 83). Такое различие характеристик прочной водородной связи в двух солях легко объяснить с точки зрения прочности взаимодействий М-О с атомами кислорода, вовлеченными в прочную Н-связь (Рис. 84). Так, при 100К в обоих соединениях атом кислорода O1 образует только одну топологическую связь с ионом металла: относительно прочную для натрия (-4.5 ккал·моль<sup>-1</sup>) и относительно слабую для калия (2.8 ккал·моль<sup>-1</sup>). В свою очередь, атом O4 образует две связи с ионом металла: прочную и слабую в **30** (-4.2 и -2.1 ккал·моль<sup>-1</sup>) и две слабые в **27** (-2.0 и -2.3 ккал·моль<sup>-1</sup>). Можно видеть, что взаимодействия К-О в равной степени стабилизируют оба минимума потенциала Н-связи. Предполагаемая корреляция глубины и ширины минимума для взаимодействий с одинаковым (близким) электростатическим вкладом позволяет предполагать приблизительно изометричное удлинение связей К-О при нагревании и соответствующее сохранение симметричности потенциала, что хорошо согласуется с описанным выше поведением атома водорода в гидрофумарате калия. Вместе с тем более асимметричный потенциал Н-связи в натриевой соли, минимумы которого стабилизируются взаимодействиями Na-O в различной степени, должен симметризоваться при нагревании: слабая связь Na1-O4 должна удлиняться быстрее, что может скомпенсировать большую прочность взаимодействий атома O4.

Таблица 9. Температурная зависимость разности энергии взаимодействий (ккал·моль<sup>-1</sup>) с ионами щелочных металлов для атомов кислорода, вовлеченных в прочную водородную связь в гидрофумаратах **27** и **30**.

Т, К	100	150	200	250	300
M=K ( <b>27</b> )	1.38	1.34	1.27	1.21	1.15
M=Na ( <b>30</b> )	1.75	1.63	1.50	1.40	1.29

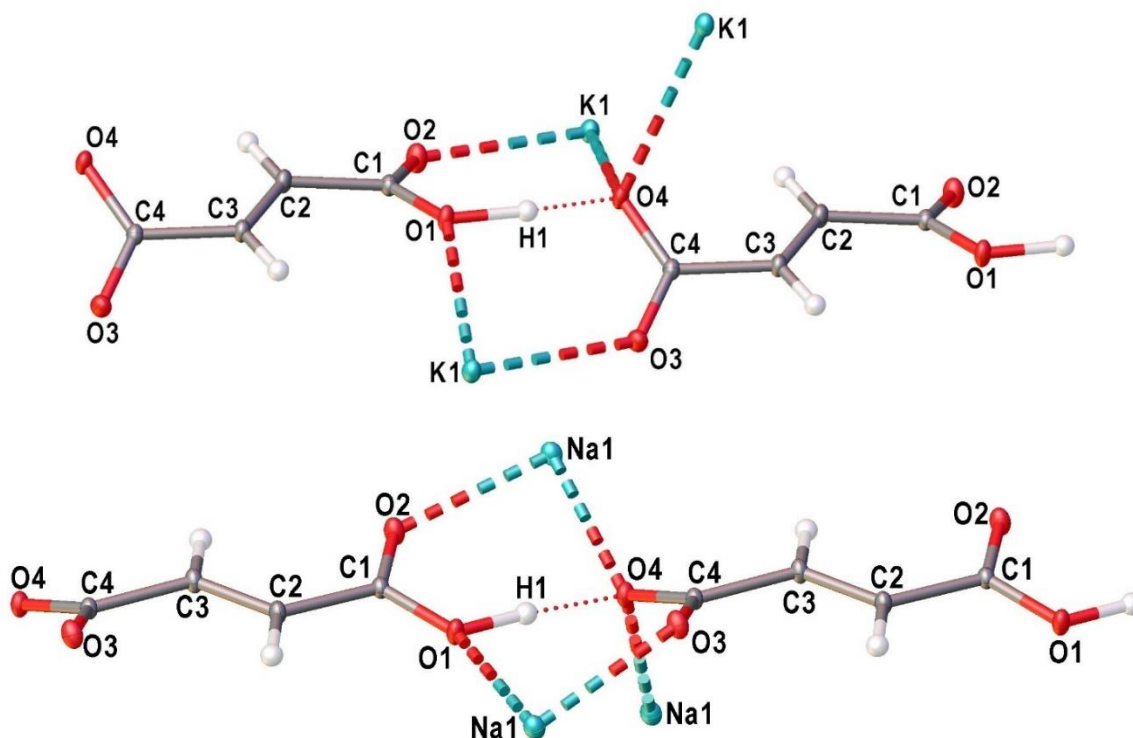


Рис. 84. Ближайшее супрамолекулярное окружение прочных водородных связей в **27** (наверху) и **30** (внизу).

Действительно, использование зависимостей энергии взаимодействий от расстояний (см. п. 5.2.3 и Таблица 9) показывает, что разница в энергиях взаимодействий M-O для атомов O4 и O1 при нагревании от 100К до 300К изменяется незначительно для калиевой соли (ослабляется на 0.2 ккал·моль<sup>-1</sup>) и относительно ощутимо для натриевой (ослабляется на 0.5 ккал·моль<sup>-1</sup>). При этом это значение в **30** в интервале 250К – 300К оказывается эквивалентно значению для гидрофумарата калия при 100К. Другими словами, симметрия потенциала H-связи в натриевой соли растет при нагревании и в области комнатной температуры оказывается аналогичной таковой для **27**, для которой уже при 100К обнаруживается



разупорядочение атома водорода. Это подтверждает тезис о переносе протона вдоль линии прочной Н-связи в гидрофумарате натрия выше 250К.

Таким образом, насыщенность прочности топологического связывания, приводящая к конкуренции ионных взаимодействий М-О и ковалентной связи Н-О, сохраняется при изменении внешних условий и, тем самым, приводит к выравниванию потенциала прочной водородной связи в гидрофумарате натрия и соответствующему динамическому разупорядочению атома водорода.

### 5.3.2. Парамагнитные молекулы

*При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [262,265]<sup>11</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Оценки прочности топологического связывания могут быть полезны и для исследования влияния теплового движения на электронную структуру парамагнитных систем. С учетом малого числа работ, посвященных изучению роли конкретных межатомных взаимодействий в зависимости магнитных свойств от внешних условий, здесь, помимо подобных, более прикладных задач, можно выделить и задачи методологического характера.

Так, например, в кристалле органического радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида **63** по данным анализа функции деформационной электронной плотности и функции локализации электронных пар наблюдается три накопления электронного заряда в области атома кислорода, связанного с атомом азота [262] (Рис. 85). Причем если два максимума локализируются практически в плоскости C<sub>2</sub>NO фрагмента и хорошо согласуются с ожидаемым расположением неподеленных электронных пар атома кислорода, то дополнительное накопление, обнаруживаемое с одной стороны от ядра атома в направлении выхода из плоскости C<sub>2</sub>NO, без дальнейшего, более детального исследования можно отнести к локализации неспаренного электрона.

---

<sup>11</sup> [262] Nelyubina Yu. V., Ananyev I.V., Novikov V.V., Lyssenko K.A. Invariom approach to electron density studies of open-shell compounds: the case of an organic nitroxide radical // RSC Adv. — 2016. — Vol. 6, no. 94. — P. 91694–91710. 1 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 50%.

[265] Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A., Fedin M. V., Lyssenko K.A., Voloshin Y.Z. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — Vol. 5, no. 3. — P. 496–500. 0.3 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 40%.

Тем не менее, ряд квантово-химических расчетов (MP2, CISD, PBE0, M062x с базисом aug-cc-pVTZ) для изолированной молекулы соединения не подтверждает наличие дополнительного максимума как на картах функций локализации типа ELF, LOL,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и  $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  (см. главу 1), так и на картах спиновой плотности ( $\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})$ ): обнаруживаются только максимумы в области атома кислорода, отвечающие электронным парам, и максимум спиновой плотности на атоме азота. Таким образом, дополнительный максимум, наблюдаемый для экспериментального распределения электронной плотности, должен являться следствием низкого качества разделения статических и динамических вкладов в ходе мультипольного уточнения. Важно, что разупорядочение, как наиболее распространенная причина некорректного уточнения, также исключается: формальные тесты Розенфильда [263] и Хиршфельда [264] для параметров атомных смещений на жесткость связи полностью выполняются, а уточнение дополнительной позиции атома кислорода даже с жесткими констрейнами на геометрические и тепловые параметры расходится.

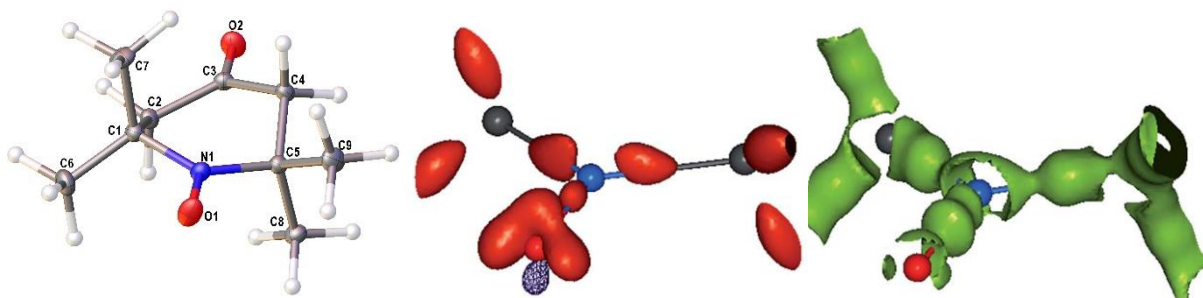


Рис. 85. Общий вид молекулы 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксида в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ , слева) и изоповерхности деформационной функции электронной плотности ( $0.4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  – красный,  $-0.4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  – пунктир, в центре) и функции ELF (0.95) в области NO фрагмента.

Некорректность обратной свертки функций  $\rho(\mathbf{r})$  и  $pdf(\mathbf{r})$  может быть продемонстрирована анализом  $pdf(\mathbf{r})$ , восстановленной при помощи уточнения параметров атомных смещений более высоких порядков – коэффициентов разложения Грэм-Шарлье до 3го порядка (элементов тензоров третьего ранга). Из Рис. 86 видно, что уточненная плотность вероятности для атома кислорода оказывается отрицательной в областях наибольших среднеквадратических амплитуд, отвечающих направлению выхода атома кислорода из плоскости  $\text{C}_2\text{NO}$  фрагмента, вдоль которого локализуется упомянутый дополнительный максимум.

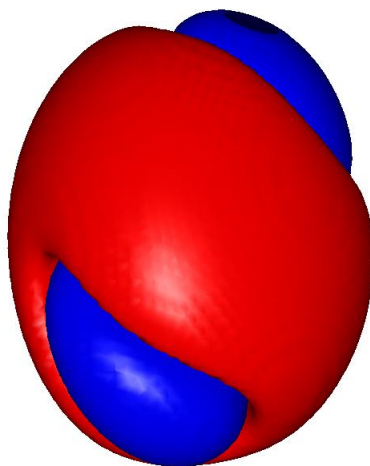


Рис. 86. Исоповерхности функции  $pdf(\mathbf{r})$  для атома кислорода O1 в **63** (0.5 – красным, -0.5 – синим), полученной уточнением коэффициентов разложения Грэм-Шарлье до 3го порядка.

Возможная причина недостаточно высокого качества мультипольного уточнения легко определяется путем детализации топологического связывания. Так, топологический анализ, проведенный как для экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалле, так и для теоретически рассчитанной на уровне PBE0/aug-cc-pVTZ в ассоциате из трех молекул (Рис. 87), демонстрирует наличие для обсуждаемого атома кислорода трех невалентных взаимодействий С-Н...О типа. Несмотря на то, что их энергия относительно мала ( $-2.9$  ккал·моль $^{-1}$ ), их распределение в пространстве явно анизотропно, причем два взаимодействия находятся в транс положении относительно области, в которой по экспериментальным данным находится дополнительный максимум локализации заряда. Можно предположить, что такое расположение удерживающих молекулу взаимодействий приводит к существенно ангармоническому характеру колебаний молекулы как целого: движение атома кислорода в сторону двух упомянутых «электронных стержней» должно сопровождаться более быстрым ростом ППЭ, тогда как движение в противоположную сторону характеризуется более пологим потенциалом.

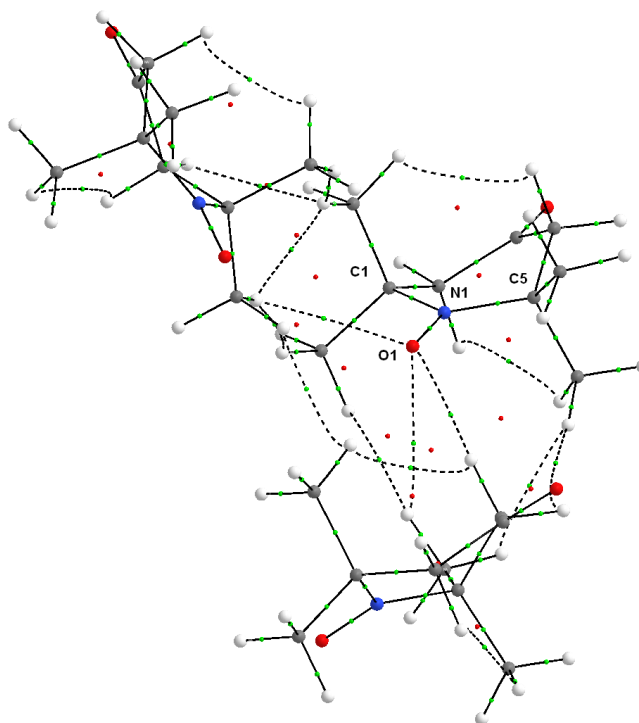


Рис. 87. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности во фрагменте кристалла 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксида, содержащем три молекулы, с оптимизацией только координат атомов водорода.

С учетом малой заселенности центров рассеяния (отсутствие тяжелых атомов) в молекуле описание такого ангармонического движения в терминах амплитуд смещений не может быть проведено корректно при помощи уточнения по рентгенодифракционным данным, что и приводит к наблюдаемым на рис. 86 особенностям функции  $pdf(\mathbf{r})$ . Вместе с тем даже использование только трех взаимодействующих молекул (Рис. 87) для грубого моделирования движения молекулы в кристалле методами квантовой химии в кластерном приближении весьма неплохо решает прямую задачу восстановления  $pdf(\mathbf{r})$ . Так, анизотропия матриц среднеквадратических амплитуд, заданных в гармоническом приближении тензором второго ранга и рассчитанных теоретически на основании всех колебательных мод (включая колебания молекулы как целого), неплохо воспроизводят значения, уточняемые по экспериментальным данным: наибольшее/наименьшее собственные значения для атома кислорода O1 составляют,  $0.0205/0.0042 \text{ \AA}^2$  в расчете и  $0.0307/0.0099 \text{ \AA}^2$  в эксперименте.

Оценки прочности топологического связывания также позволяют проводить и детальный анализ зависящих от внешних условий магнитных явлений, таких как, например,

эффект спин-кроссовера в кристалле одного из клатрохелатов кобальта (II) (**64**, Рис. 88). Для данного соединения в твердом состоянии наблюдается спин-кроссовер переход (Рис. 89), скорость которого оказывается гораздо медленнее, чем таковая для аналогичных соединений [265]: полное заселение высокоспиновой формы по данным магнетохимических измерений не наблюдается даже при комнатной температуре. Подобное поведение противоречит результатам квантово-химических расчетов изолированной молекулы комплекса (B3LYP\*/6-311+G\*): энтальпия перехода для молекулы составляет всего 1.7 ккал·моль<sup>-1</sup>.

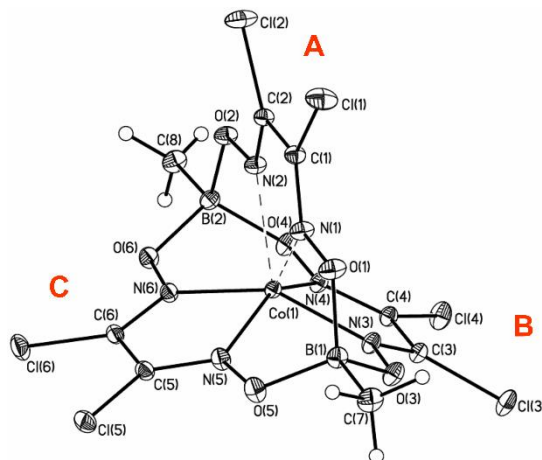


Рис. 88. Общий вид изученного клатрохелата кобальта (II) в кристалле **64** в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

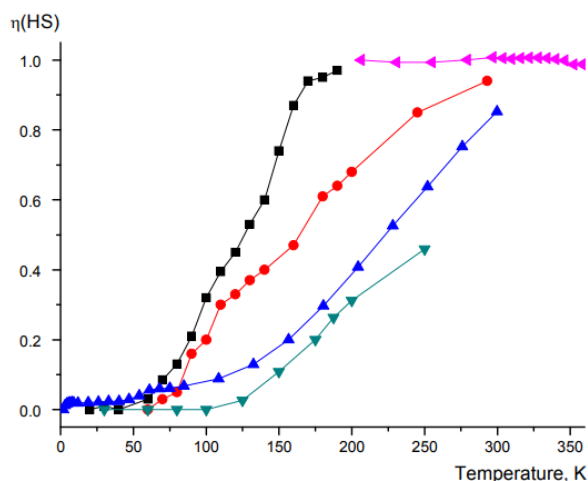


Рис. 89. Доля высокоспиновой формы в различных образцах **64** в зависимости от температуры: зеленый – анализ параметров атомных смещений по данным рентгеновской дифракции от монокристалла, синий – магнетохимические данные от поликристаллического образца, красный – данные ЭПР от поликристаллического образца, черный и розовый – раствор в толуоле по данным ЭПР и по методу Эванса, соответственно.

Детальный анализ кристаллической структуры, включающий топологический анализ экспериментальной функции электронной плотности при 100К, показывает, что молекула комплекса при этой температуре сильно искажена: симметрия окружения атома металла оказывается ближе к  $C_{2v}$ , чем к  $D_3$ , характерной для искаженной тригональной призмы. Подобное искажение, очевидно, является проявлением эффекта Яна-Теллера, который в данном случае имеет статическую природу: выбор конкретной формы искажения должен быть обусловлен исключительно эффектами кристаллической упаковки.

Действительно, наиболее прочными топологически связывающими взаимодействиями между молекулами являются взаимодействия типа Cl...π с ребрами клатрохелатного лиганда (Рис. 90). Даже средняя энергия этих взаимодействий ( $-1.2$  ккал·моль<sup>-1</sup>) оказывается сравнима с энтальпией спин-кроссовера для изолированной молекулы. При этом суммарная их энергия (и, соответственно, их жесткость) для случая взаимодействий, стягивающих ребра А и В и стягивающих ребра А и С, оказывается ниже ( $-3.7$  и  $-4.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно), чем для случая взаимодействий, стягивающих ребра В и С ( $-2.4$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Суммарная энергия взаимодействий Cl...π из расчета на одно ребро клатрохелата составляет  $-6.3$ ,  $-4.5$  и  $-3.5$  ккал·моль<sup>-1</sup> для ребер А, В и С, соответственно. Другими словами, межмолекулярные взаимодействия стабилизируют конкретную форму Ян-Теллеровского искажения путем стягивания ребер клатрохелата.

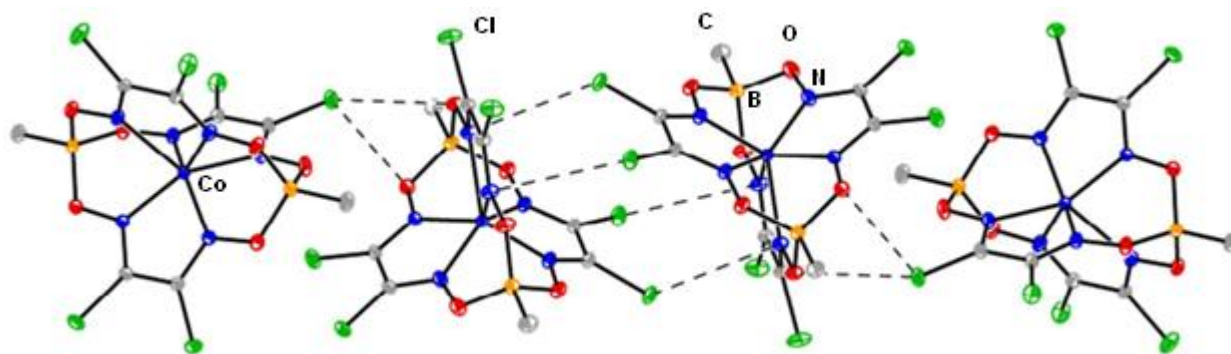


Рис. 90. Фрагмент кристаллической упаковки **64**, демонстрирующий наличие Cl...π взаимодействий.

Распределение прочностей взаимодействий Cl...π отлично коррелирует с температурно-индуцируемыми изменениями структуры молекулы. Так, при нагревании от 100К до 300К наиболее тепловое расширение кристалла оказывается достаточно анизотропным: контакты Cl...π, стягивающие ребра В и С, удлиняются быстрее, чем таковые для пар ребер А/С и А/В. Это согласуется с весьма медленным выравниванием углов, составленных ребрами

клатрохелата и атомом металла, при нагревании (Рис. 91), которое должно сопровождать повышение симметрии окружения металла (до  $D_3$ , по данным квантово-химических расчетов) при переходе к высокоспиновой форме.

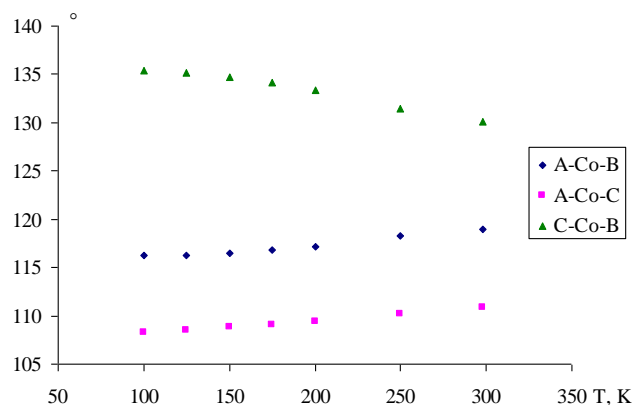


Рис. 91. Зависимость углов, составленных ребрами клатрохелата и атомом металла, от температуры в **64**.

Медленные изменения геометрии клатрохелатного лиганда при нагревании, в свою очередь, приводят к динамическому разупорядочению атома металла, отвечающему суперпозиции высоко- и низкоспиновой формы комплекса. Так, нагревание выше 100К приводит к существенному увеличению анизотропии эллипсоида атомных смещений для атома кобальта, причем наибольшей среднеквадратической амплитуде отвечает направление к ребру N1-C1-C2-N2 (Рис. 92). Другими словами, эффективное движение атома металла также наблюдается вдоль наименее прочных координационных связей Co1-N1 и Co2-N2. Важно, что в отсутствие спин-кроссовера (например, для изоструктурного комплекса железа **65**) подобная зависимость параметров атомных смещений не наблюдается. Экстраполяция данных для среднеквадратических амплитуд смещений атома металла ниже 100К на высокотемпературный диапазон с последующим сравнением с уточняемыми параметрами смещений позволяет оценить долю высокоспиновой составляющей в кристалле. Ожидается, низкоспиновая форма в монокристалле комплекса оказывается более стабильной, чем в соответствующих поликристаллических образцах, для которых известны данные электронного парамагнитного резонанса и магнетохимии (Рис. 89).

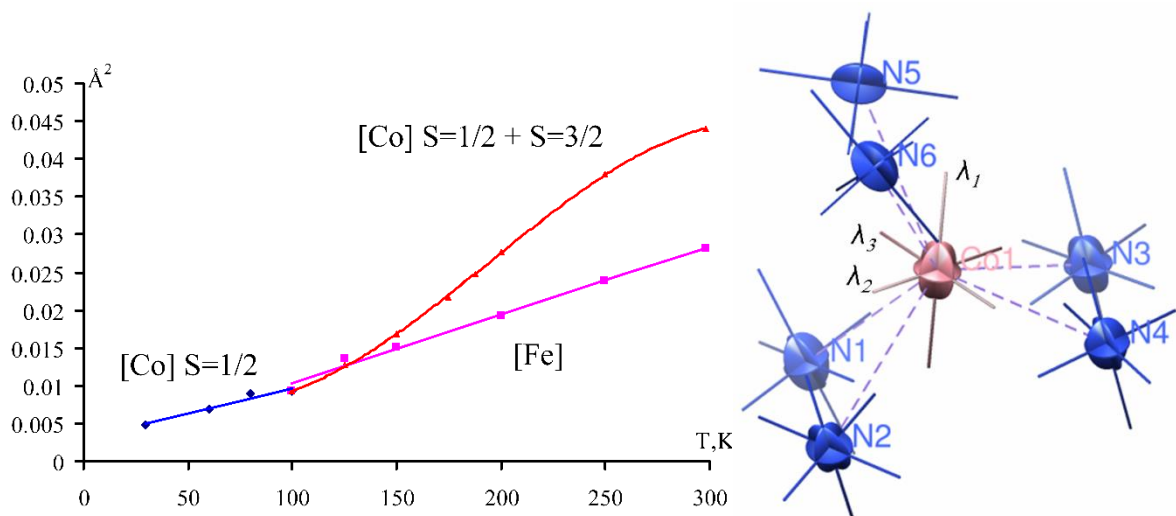


Рис. 92. Слева – температурная зависимость наиболее амплитуды смещений атома металла в клатрохелате кобальта **64** (синий и красный) и клатрохелате железа **65** (розовый). Справа – направление собственных векторов матрицы среднеквадратических амплитуд в области координационного полиэдра атома металла в **64**.

### 5.3.3. Температурно-индуцируемое разупорядочение в многокомпонентных кристаллах

При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [266,267]<sup>12</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования

Особым случаем динамики в кристаллах является динамическое, температурно-индуцируемое микро- и макроскопическое разупорядочение в двух- и многокомпонентных молекулярных кристаллах. Формально, оба указанных типа разупорядочения также отвечают структурным фазовым переходам, проявляющимся, например, для спин-кроссовера и переноса атома водорода (см. выше), однако для кристаллосольватов и сокристаллов эти

<sup>12</sup> [266] Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Petrov A.A., Galmés B., Frontera A., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Ligand Steric Hindrances Switch Bridging ( $\mu_2$ -I) $\cdots$ O<sub>2</sub> to Two-Center I $\cdots$ O Halogen-Bonding Mode in the Assembly of Diketonate Copper(II) Species // Cryst. Growth Des. — 2021. — Vol. 21, no. 7. — P. 4073–4082. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 15%.

[267] Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Ananyev I.V., Romanova A.A., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Yu. H<sub>2</sub>C(X)–X $\cdots$ X<sup>-</sup> (X=Cl,Br) Halogen Bonding of Dihalomethanes // Cryst. Growth Des. — 2017. — Vol. 17, no. 3. — P. 1353–1362. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 13%.



явления представляют интерес с точки зрения их управляемости посредством вариации природы одной из компонент кристалла.

Случай сокристаллов бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) является хорошим примером взаимосвязи динамики невалентных взаимодействий и фазовых переходов, а также представляет интерес с точки зрения изучения структурообразующей роли слабых взаимодействий с атомом металла [266] (см. также раздел 5.2 и, в частности, обсуждение роли слабых взаимодействий с атомом металла на свойства и структуру комплексов кобальта, платины и лантанидов).

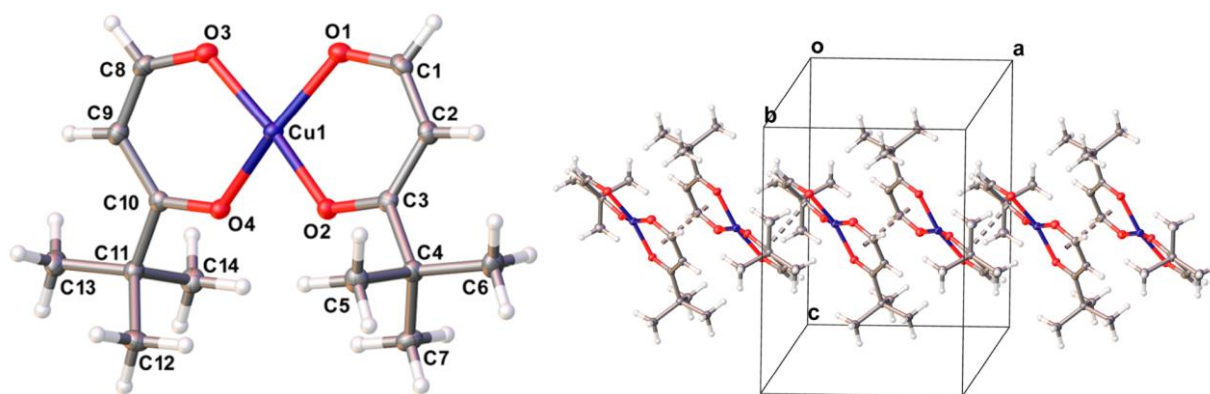


Рис. 93. Общий вид молекулы цис-изомера бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) (слева) и фрагмент стекинг-стабилизированной колонны молекул в кристалле **66** (справа) в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $p=0.5$ ).

Так, молекула бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) формально может кристаллизоваться в виде одного из двух изомеров – с цис и транс расположением третбутильных заместителей. Расчеты на уровне PBE0-D3/def2TZVP с учетом неспецифической сольватации (диэлектрическая проницаемость воды) показывают, что в растворе цис-форма является лишь незначительно более выгодной (на  $0.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  с учетом энергии нулевых колебаний). Однако в кристалле чистого комплекса **66** по данным рентгенодифракционного исследования наблюдается только цис-изомер (Рис. 93), причем исходя из геометрических критериев молекулы укладываются в колонны, стабилизированные стекинг-взаимодействиями. Оптимизация геометрии стекинг-связанных супрамолекулярных димеров молекул цис- и транс-изомеров на уровне PBE0-D3/6-311G (Рис. 94) показывает, что именно эти невалентные взаимодействия ответственны за стабилизацию определенной формы при кристаллизации: димер цис-изомера оказывается стабильнее димера транс-

изомера на  $1.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Анализ функции электронной плотности подтверждает наличие топологического связывания между молекулами, отвечающего  $\pi\cdots\pi$ ,  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$  и  $\text{Cu}\cdots\pi$  взаимодействиям, для обоих димеров. При этом различие в энергии невалентных взаимодействий чрезвычайно хорошо согласуется с различием в полной энергии димеров:  $-20.1$  и  $-18.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  для димера цис- и транс-изомера, соответственно. Важно, что связывание  $\text{Cu}\cdots\pi$  дает наибольший вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия ( $-3.8$  и  $-3.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  для цис- и транс-изомера, соответственно). Более того, стекинг-взаимодействия между молекулами определяют и более тонкие детали структуры: так, торсионный угол  $\text{O1O2O4O3}$  увеличивается от  $4.1^\circ$  в изолированной молекуле цис-формы с учетом неспецифической сольватации до  $9.4^\circ$  в соответствующем димере и  $17.8^\circ$  для центральной молекулы в стекинг-стабилизированном тримере цис-изомера (PBE0-D3/6-311G). Последнее значение хорошо воспроизводит ориентацию метал-содержащих циклов в кристалле ( $18.3(2)^\circ$ ).

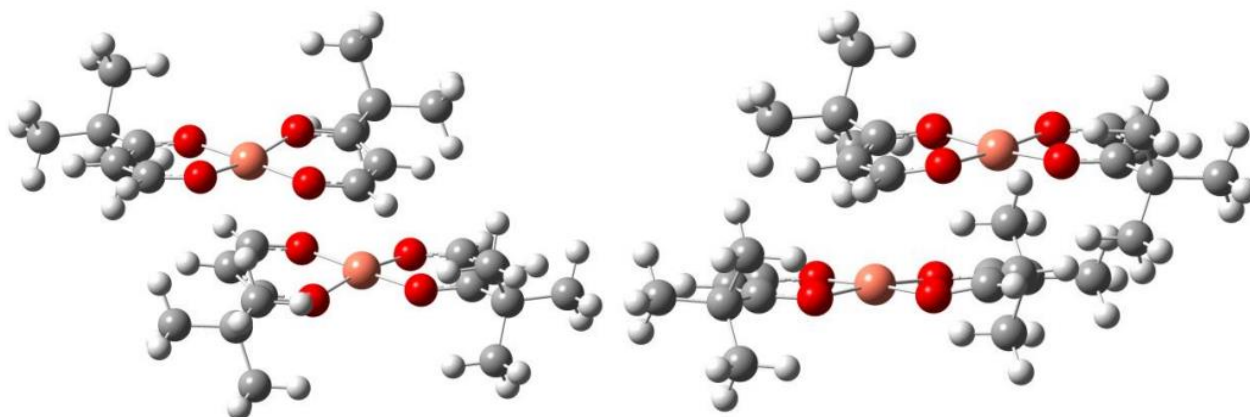


Рис. 94. Модельные димеры цис- (слева) и транс- (справа) изомера бис(третбутилбетадикетоната) меди (II), стабилизированные стекинг-взаимодействиями.

Стабилизация транс-изомера обнаруживается при сокристаллизации бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном **67**, 1,2-диод-2,3,5,6-тетрафторбензолом **68** и 1,3,5-триод-2,4,6-трифторбензолом **69**, что, как будет показано ниже, является следствием образования более прочных невалентных взаимодействий и соответствующего уменьшения относительного вклада стекинг взаимодействий. Так, в кристаллосольвате **67** атом металла транс-изомера образует дополнительно две слабых координационных связи с атомами кислорода сольватной молекулы ( $\text{Cu}\cdots\text{O} \ 2.4549(12) \text{ \AA}$ ), что полностью нарушает стекинг взаимодействия между молекулами металлокомплекса. Это приводит к образованию бесконечных цепей с чередующимся расположением дикетоната и сольватной молекулы

(Рис. 95), которые, в свою очередь, агрегируют за счет слабых С-Н...О взаимодействий. Аналогичный мотив упаковки наблюдается и для сокристалла металлокомплекса с диоксаном и 1,3,5-трииод-2,4,6-трифторбензолом **69** (Cu...O 2.461(4) Å), однако в данном случае бесконечные цепи взаимодействуют не друг с другом, а с донором галогенной связи: из геометрических критериев следует наличие галогенных связей второго типа между С-И связями 1,3,5-трииод-2,4,6-трифторбензола и менее стерически нагруженными атомами кислорода с образованием еще одного варианта цепей в другом направлении (расстояния I...O и углы С-И...О составляют 2.903, 2.990 Å и 175.9, 157.7°, Рис. 96). Таким образом упомянутые цепи метал-органического каркаса упаковываются в гофрированные слои (Рис. 98). Наконец, в сокристалле бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензолом **68** также наблюдается образование бесконечных цепей, стабилизированных в данном случае галогенными связями (Рис. 97). Специфика последних аналогична таковой для сокристалла с 1,3,5-трииод-2,4,6-трифторбензолом: акцептором галогенной связи выступает менее стерически нагруженный атом кислорода, расстояния I...O варьируются в интервале 2.907(3) – 2.932(3) Å, а углы С-И...О в интервале 169.4 – 171.2°. Бесконечные цепи в этом сокристалле агрегируют в слои за счет слабых стекинг-взаимодействий, включающих и слабые координационные связи Cu...I (3.4454(4) и 3.5755(6) Å, Рис. 98).

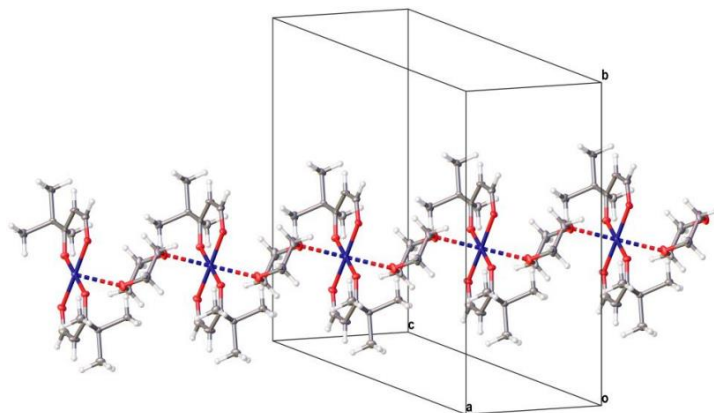


Рис. 95. Фрагмент цепи 1D-координационного полимера (метал-органического каркаса) в кристаллосольвате бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном **67**. Слабые координационные связи Cu...O показаны пунктиром.

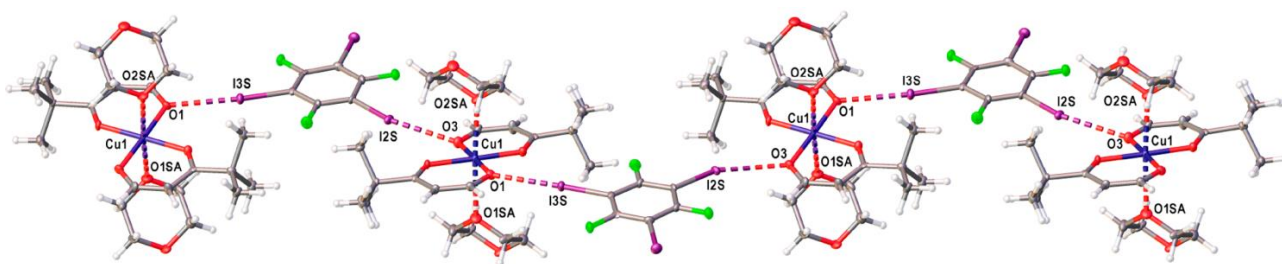


Рис. 96. Фрагмент бесконечной цепи в сокристалле бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном и 1,3,5-триод-2,4,6-трифторбензолом **69**, стабилизированной галогенными связями с коформером. Галогенные связи и слабые координационные связи показаны пунктиром.

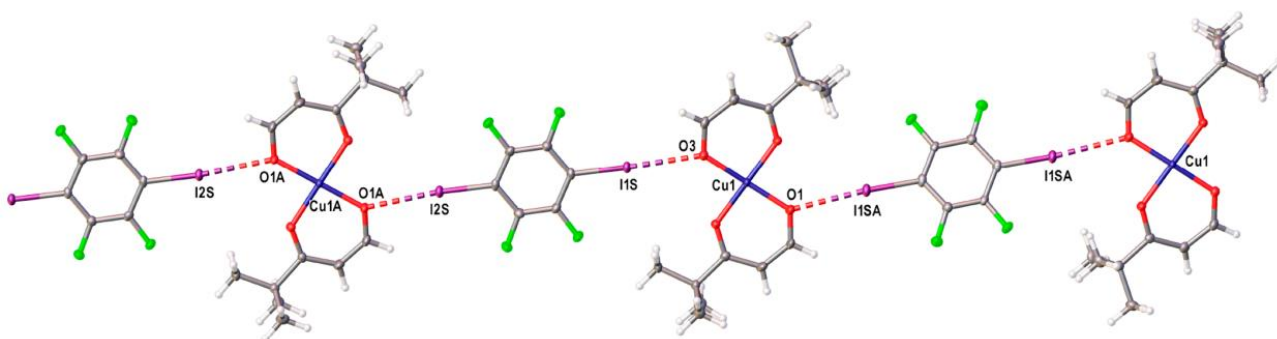


Рис. 97. Фрагмент бесконечной цепи в сокристалле бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном и 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензолом **68**, стабилизированной галогенными связями с коформером (пунктиром).

Особая роль слабых взаимодействий в стабилизации транс-изомера следует из сравнения энергии и особенностей электронной структуры модельных изолированных ассоциатов. Так, ассоциат цис-изомера молекулы с одной молекулой 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола оказывается на  $1.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  стабильнее аналогичного ассоциата транс-формы (PBE0-D3/def2TZVP, Рис. 99). При этом энергии стабилизирующих ассоциаты галогенных связей по данным топологического анализа составляют  $-4.5$  и  $-6.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  для цис- и транс-изомера, соответственно. Аналогично, ассоциат, содержащий три молекулы металлокомплекса, чередующиеся координированными с атомами металла молекулами диоксана, оказывается более стабилен для транс-изомера (на  $4.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , Рис. 100). И в этом случае разница определяется различием в прочности слабых взаимодействий: энергия взаимодействий  $\text{Cu}\dots\text{O}$  на один атом металла составляет  $-7.8$  и  $-12.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в цис- и транс-изомере соответственно. Таким образом, конкуренция слабых взаимодействий при

образовании сокристаллов не только приводит к другому типу кристаллической упаковки, но и стабилизирует определенный изомер комплекса.

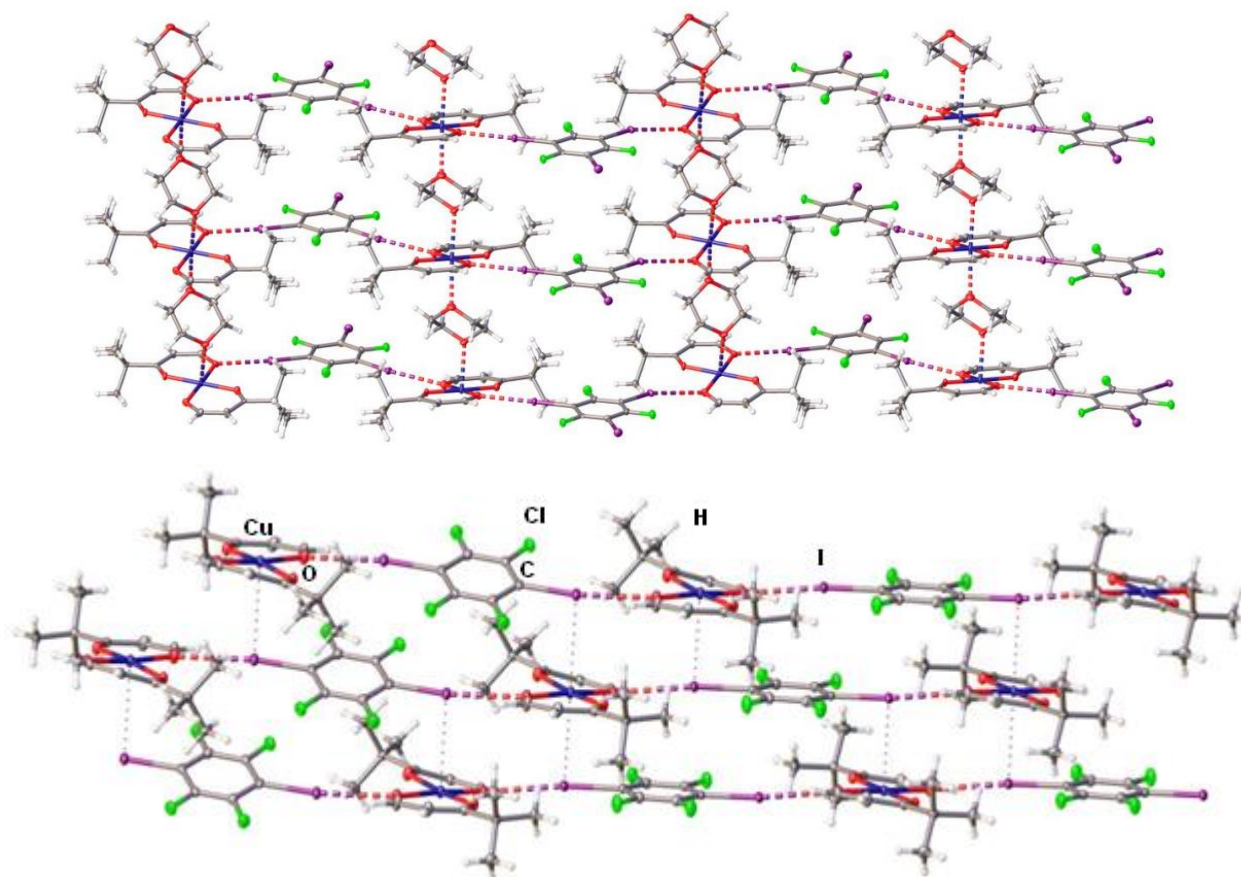


Рис. 98. Фрагменты слоев, образованных в сокристалле бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензолом (**68**, внизу) и с диоксаном и 1,3,5-трииод-2,4,6-трифторбензолом (**69**, наверху).

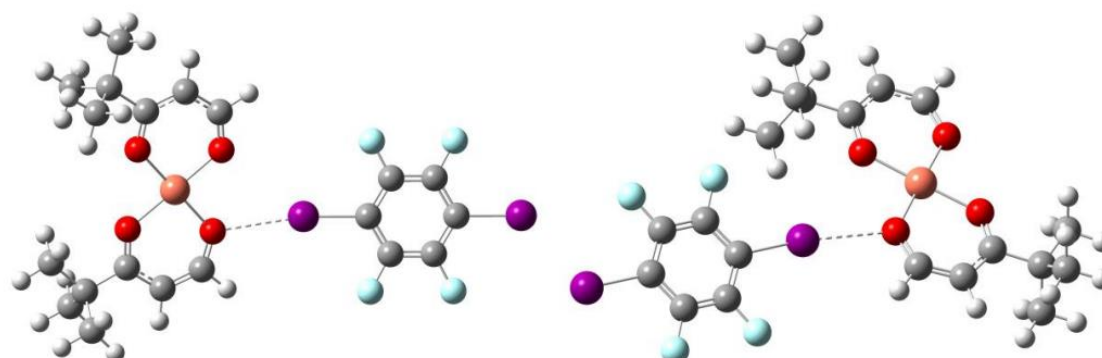


Рис. 99. Модельные супрамолекулярные комплексы цис- (слева) и транс- (справа) изомера бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензолом. Галогенная связь показана пунктиром.

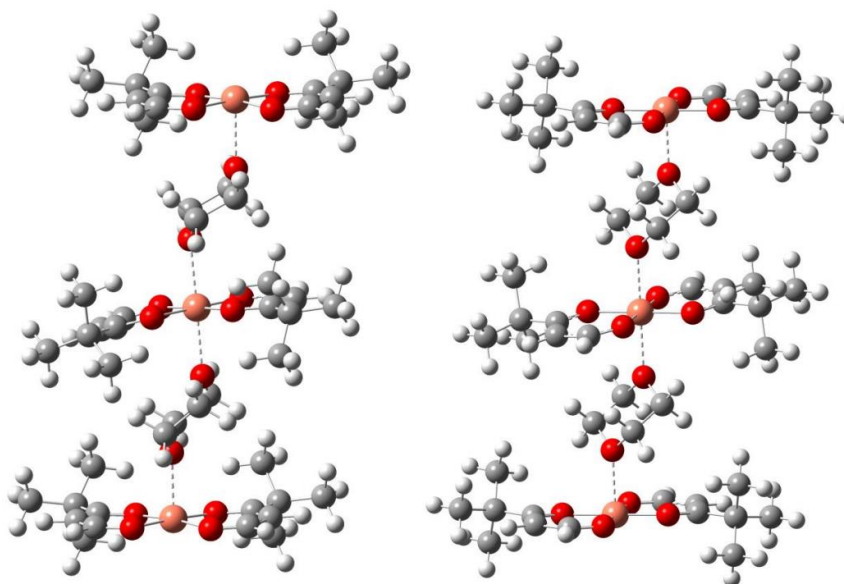


Рис. 100. Супрамолекулярные ассоциаты цис- (слева) и транс- (справа) изомера бис(третбутилбетадикетоната) меди (II), моделирующие фрагмент 1D координационного полимера в кристаллосольвате с диоксаном **67**. Слабая координационная связь показана пунктиром.

Для целей настоящего параграфа наиболее интересным из перечисленных сокристаллов является система с 1,2-диiod-2,3,5,6-тетрафторбензолом **68**, для которой в интервале 100-250К в ячейке присутствуют полторы независимые молекулы этого коформера, тогда как выше 250К только половина молекулы – наблюдается изосимметричный фазовый переход типа порядок-беспорядок, приводящий к обусловленному симметрией разупорядочению третбутильного заместителя в металлокомплексе.

По сравнению с кристаллом чистого металлокомплекса **66**, тепловое расширение сокристалла **68** весьма анизотропно: при нагревании от 100 до 250К параметры триклинной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  увеличиваются, соответственно, на 0.13, 0.14 и 0.03 Å, соответственно. Важно, что для вектора направления цепей, стабилизированных галогенными связями, наибольшие проекции отвечают именно осям  $a$  и  $b$  элементарной ячейки. Другими словами, при нагревании наблюдается, в основном, расширение цепей. С точки зрения межмолекулярных контактов наибольшие изменения наблюдаются для галогенных связей, образованных молекулой коформера в общей позиции (увеличение расстояний I2S...O1A и I1S...O3 на 0.061 и 0.067 Å, соответственно против 0.026 Å для I1SA...O1 для молекулы в частном положении, для нумерации см. Рис. 97). Это хорошо согласуется с силовыми постоянными галогенных связей, оцененными на основании топологического анализа теоретической

(PBE0/6-311G) функции электронной плотности, рассчитанной для фрагмента кристалла при 100K (с оптимизацией только атомов водорода): 0.042 и 0.048 а.е. для связей I2S...O1A и I1S...O3 с молекулой в общем положении и 0.059 а.е. для связей I1SA...O1 с молекулами в частной позиции. Отметим, что так же, как и для прочных водородных связей (см. п. 5.3.1), оценки энергии галогенных связей ( $-9.3$ ,  $-5.7$  и  $-6.9$  ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно) не позволяют прогнозировать температурно-индуцируемые изменения геометрии.

Причины, по которой именно молекула в общем положении оказывается наиболее лабильной при нагревании, следуют из анализа более слабых взаимодействий и в очередной раз подтверждают феномен насыщаемости. Так, тогда как все атомы иода молекул коформера образуют слабые координационные связи Cu...I, эти взаимодействия оказываются более прочными для молекулы 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола в общем положении. Как и следует ожидать, по сравнению с галогенными связями оценки прочности в терминах энергии и силовых постоянных для невалентных взаимодействий Cu...I дают согласованные результаты:  $-4.7$ ,  $-3.8$  ккал·моль<sup>-1</sup> и 0.022, 0.018 а.е. для взаимодействий с молекулой в общем положении и  $-2.1$  ккал·моль<sup>-1</sup> и 0.012 а.е. для взаимодействий с молекулой в частном положении. Таким образом, наличие более прочных взаимодействий менее симметричной молекулы 1,2-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола между соседними цепями делает ее взаимодействия внутри цепей более подверженными изменению температуры. В свою очередь, сдвиг этой молекулы коформера симметризует ее окружение, что приводит к изменению элементарной ячейки с сохранением ее симметрии: основной мотив кристаллической упаковки – цепи, стабилизированные галогенными связями, – остается неизменным.

Еще одним похожим примером влияния однородности (симметричности) распределения межмолекулярных взаимодействий на температурно-индуцируемую динамику является кристаллосольват соли цис-[PdBr(CNCy){C(NHCy)=NHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}]Br с хлористым метиленом **70** [267]. Так, геометрический анализ кристаллической упаковки при 100K вместе с ТАМ анализом теоретической функции электронной плотности для изолированного супрамолекулярного кластера (PBE0/6-311G, геометрия из кристалла с нормировкой длин ковалентных связей X-H, Рис. 101), содержащего ближайшее окружение молекулы CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, показывают, что прочность топологических связей, отвечающих невалентным взаимодействиям молекулы растворителя, распределена в пространстве существенно анизотропно (Рис. 102, слева). Атомы хлора участвуют в водородных связях CH...Cl типа, в

том числе и бифуркатных, силовые постоянные которых варьируются в диапазоне 0.008 – 0.017 а.е. В то же время атомы водорода молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  вовлечены в ненаправленные водородные связи  $\text{CH}\dots\text{Br}$  типа (углы  $\text{CHBr}$  варьируют от 129.1 до 139.3°), прочность которых выше, чем упомянутых взаимодействий  $\text{CH}\dots\text{Cl}$ : от 0.015 до 0.023 а.е. Как и в случае с сокристаллами бетадикетоната меди, повышение температуры приводит к динамике в области более жестких взаимодействий: при 300 К молекула хлористого метилена разупорядочена по трем положениям (Рис. 102, в центре), причем одна из водородных связей  $\text{CH}\dots\text{Br}$  полностью отсутствует, тогда как более слабые контакты  $\text{CH}\dots\text{Cl}$  хотя и перестраиваются, но в целом сохраняют свои роли в окружении молекулы растворителя (Рис. 102, справа). Другими словами, граф связности для слабых и ненаправленных взаимодействий, типа бифуркатных водородных связей, может легко изменяться под действием температуры, что открывает пути для компенсации потери более прочных топологических связей.

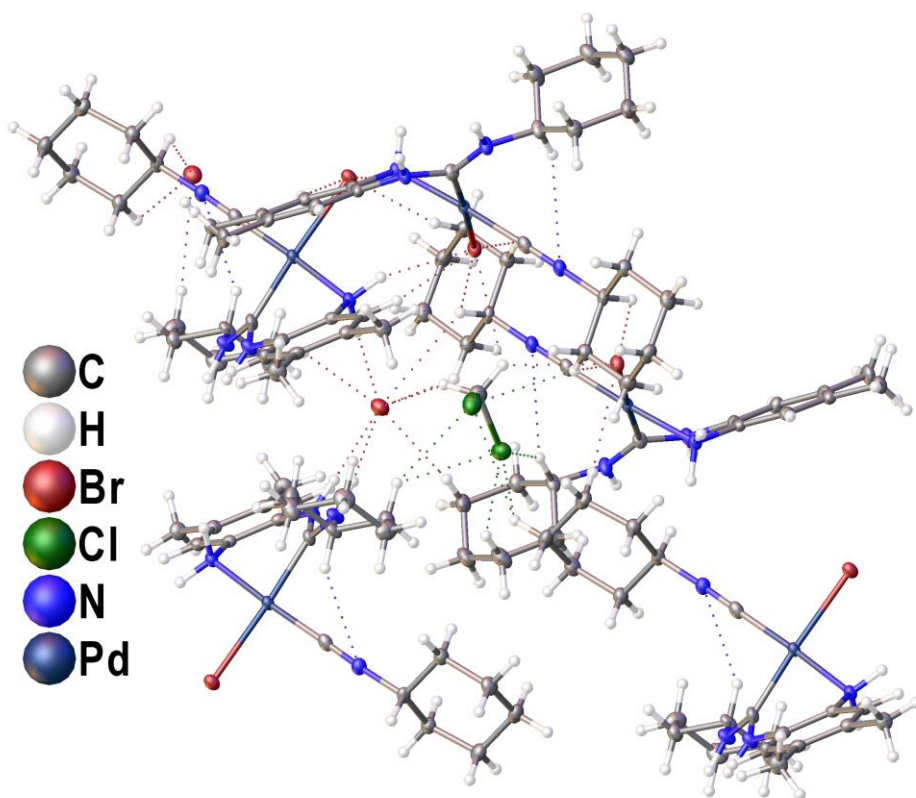


Рис. 101. Общий вид изолированного супрамолекулярного кластера кристаллосольвата соли  $\text{cis-}[\text{PdBr}(\text{CNCy})\{\text{C}(\text{NHCy})=\text{NHC}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{NH}_2\}]\text{Br}$  с хлористым метиленом **70**, моделированного методами квантовой химии для определения топологической связности молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



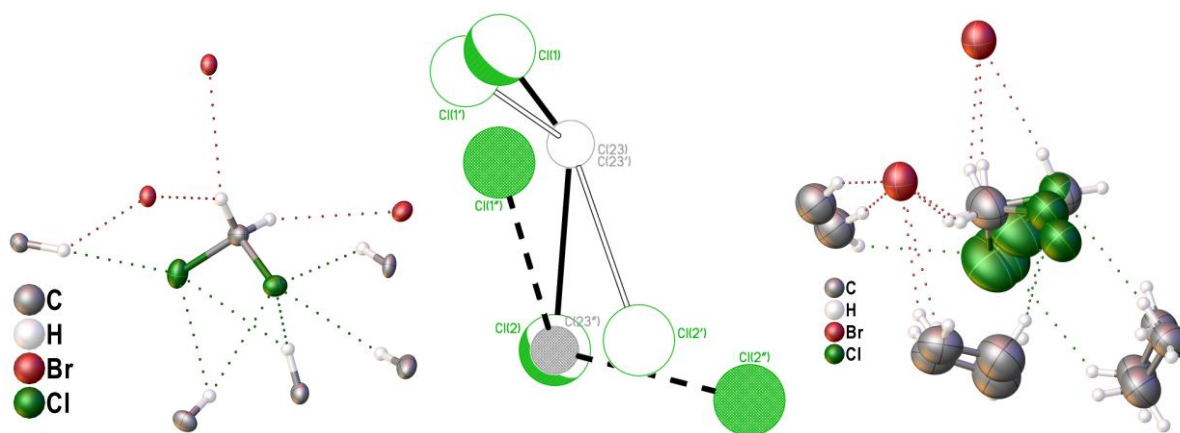


Рис. 102. Ближайшее окружение молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в кристаллосольвате **70** при 100К (слева) и при 300К (справа). В центре показаны три уточненные позиции молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  по данным при 300К.

#### 5.3.4. Многоцентровые межмолекулярные взаимодействия

При подготовке данного параграфа диссертации использованы следующие публикации: [268-271]<sup>13</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования

Говоря о бифуркатных невалентных взаимодействиях нельзя не упомянуть, что анализ графа топологической связности атомов без усреднения по ансамблю не всегда позволяет выявить бифуркатный характер взаимодействия и отличить подобный паттерн связывания от ситуаций, когда одна из топологических связей оказывается вынужденной по природе. В рамках систематических исследований галогенных связей в сокристаллах комплексов

<sup>13</sup> [268] Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Frontera A., Kukushkin V.Yu. Bifurcated Halogen Bonding Involving Two Rhodium(I) Centers as an Integrated  $\sigma$ -Hole Acceptor // JACS Au. — 2021. — Vol. 1, no. 3. — P. 354–361. 0.45 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

[269] Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Metal-involving halogen bond  $\text{Ar-I}\cdots[\text{d}_{22}\text{Pt}^{\text{II}}]$  in a platinum acetylacetonate complex // CrystEngComm. — 2020. — Vol. 22, no. 3. — P. 554–563. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

[270] Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kirina Y.V., Kukushkin V.Yu. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // ChemComm. — 2016. — Vol. 52, no. 32. — P. 5565–5568. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

[271] Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward  $\text{Ni}\cdots\text{I}$  Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via  $\sigma$ -Hole // Inorg. Chem. — 2017. — Vol. 56, no. 21. — P. 13562–13578. 1 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

переходных металлов удается продемонстрировать важность эффективного сканирования ППЭ в терминах вариации особенностей кристаллических структур по данным многотемпературных экспериментов для более детального исследования невалентных взаимодействий за пределами неотъемлемого для ТАМ приближения двухцентровых взаимодействий. Фактически, обработка данных многотемпературных исследований до некоторой степени служит своеобразным усреднением по ансамблю допустимых и близких по энергии геометрий.

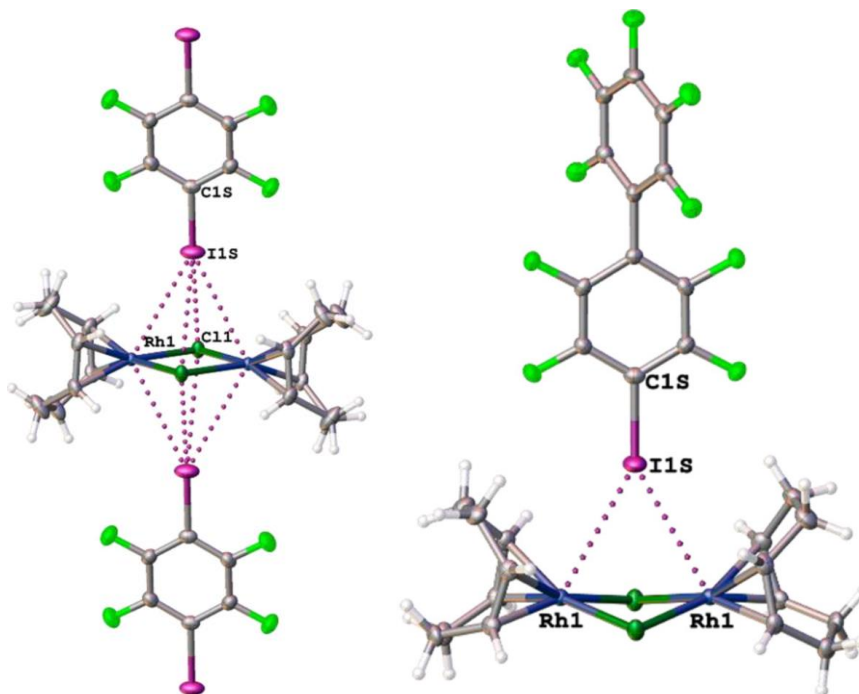


Рис. 103. Общий вид на контакты C-I...Rh в сокристаллах [RhCl(cod)]<sub>2</sub> с диодтетрафторбензолом (**71**, слева) и иоднафтордифенилом (**72**, справа).

В идеальном случае бифуркатный характер взаимодействия должен следовать как из результатов анализа электронной структуры, так и из температурно-индуцируемой вариации его геометрических характеристик. Это, однако, проявляется только для достаточно прочных взаимодействий. Так, например [268], в сокристаллах [RhCl(cod)]<sub>2</sub> с диодтетрафторбензолом **71** и иоднафтордифенилом **72** (Рис. 103) оба атома металла выступают в качестве акцептора галогенной связи – формальное расположение  $\sigma$ -дырки связи C-I молекул коформеров относительно молекулы металлокомплекса вместе с топологическим анализом теоретической функции электронной плотности подтверждает наличие бифуркатной галогенной связи. Прочность этого взаимодействия оказывается значительной: при 100К расстояния I...Rh составляют 3.6930(3) и 3.5952(6) Å в сокристалле **71** и **72**, соответственно, а

суммарная энергия (на две топологические связи I...Rh) оказывается ниже  $-5.7$  ккал·моль<sup>-1</sup>. С учетом дополнительных взаимодействий типа C-H...F и C-H...I это приводит к стабилизации centrosymmetric архитектуры супрамолекулярного ассоциата (в кристалле молекулы металлокомплекса и коформеров лежат в частном положении), которая не нарушается и при нагревании.

Структурообразующая роль указанной бифуркатной галогенной связи следует и из анализа температурно-индуцируемых изменений. Так, при нагревании от 100 до 300K геометрические контакты I...Rh ослабляются незначительно: всего на  $0.062$  Å по сравнению, например, с расстоянием H...X упомянутых водородных связей (более чем на  $0.23$  Å). Интересно, что в сокристалле с диодтетрафторбензолом два похожих геометрических контакта C-I...Cl (для которых не обнаруживается топологическая связность) ведут себя согласно концепции насыщенности: взаимодействие с менее эффективным с точки зрения образования галогенной связи углом (при 100K  $137.5(1)^\circ$ ) оказывается более консервативным (увеличение расстояния I...Cl на  $0.0392$  Å) по сравнению с более направленным взаимодействием (при 100K  $169.0^\circ$ , удлинение при нагревании на  $0.0602$  Å). В этом смысле анализ поведения взаимодействия при вариации внешних условий оказывается полезным для идентификации вынужденных взаимодействий.

Иная ситуация наблюдается для сокристалла комплекса [Pt(acac)<sub>2</sub>] с 1,3,5-триод-2,4,6-трифторбензолом **73** [269]. При 100K каждая молекула металлокомплекса окружена восемью молекулами коформера, причем четыре из них образуют с фрагментом [Pt(acac)<sub>2</sub>] укороченные контакты по типу галогенных связей второго типа (Рис. 104): бифуркатную связь C-I...η<sup>2</sup>(O,O) (I...O  $3.094(2)$  и  $3.374(2)$  Å) и контакт C-I...(Pt-O) (I...Pt  $3.4077(3)$  Å, I...O  $3.370(2)$  Å). Если для первого взаимодействия топологический анализ теоретической функции электронной плотности действительно предполагает наличие бифуркатного характера, то для второго обнаруживается только топологическая связность I...Pt. Важно, что оба взаимодействия формируются в плоскости *ab* элементарной ячейки, тогда как вдоль оси *c* наблюдается образование межмолекулярных стеклинг взаимодействий и C-H...F и C-H...I водородных связей.

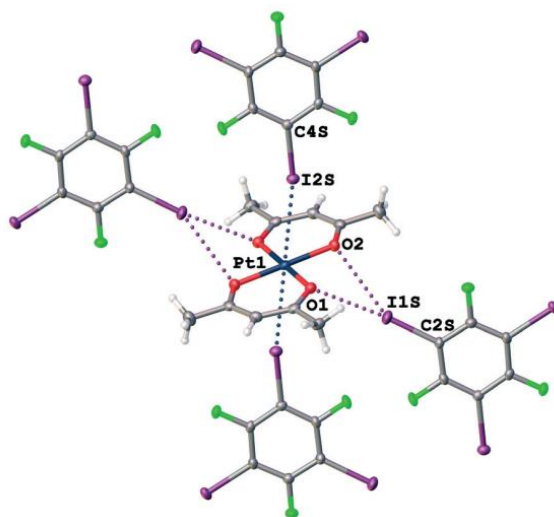


Рис. 104. Бифуркатные галогенные связи в сокрystalле  $[Pt(acac)_2]$  с 1,3,5-триидод-2,4,6-трифторбензолом **73** по данным рентгенодифракционного эксперимента при 100К.

Как и в случае сокрystalлов  $[RhCl(cod)]_2$  упомянутые галогенные связи оказываются наиболее консервативными при изменении внешних условий. Так, наименьшее удлинение для расстояний Н...I водородных связей С-Н...I при нагревании от 100 до 300К составляют 0.114 Å, тогда как наибольшее изменение расстояний I...X составляет лишь 0.081 Å и наблюдается для контакта O1...I1S. Это хорошо согласуется с анизотропией теплового расширения: параметры  $a$  и  $b$  увеличиваются на 0.1067 и 0.0839 Å, соответственно, тогда как параметр  $c$  – на 0.1454 Å. В отсутствие данных о бифуркатном характере для взаимодействия С-I...(Pt-O) по данным топологического анализа многоцентровость двух упомянутых галогенных связей может быть изучена при рассмотрении температурно-индуцируемых структурных изменений.

Так, бифуркатная галогенная связь С-I... $\eta^2(O,O)$  сочетает весьма консервативный контакт I1S...O2 (удлинение на 0.012 Å) с достаточно подвижным контактом I1S...O1 (удлинение на 0.081 Å), причем при 100К контакт I1S...O2 оказывается менее прочным и направленным (I...O 3.374(2) Å, угол С-I...О 144.1(3)°, энергия по данным анализа в рамках ТАМ для теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ , рассчитанной на уровне PBE0/def2TZVP для кластера на Рис. 104, составляет  $-2.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>), чем I1S...O1 (3.094(2) Å, 165.9(3)°,  $-4.2$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Это в очередной раз свидетельствует о насыщенности топологических связности, в данном случае – составляющих бифуркатной галогенной связи: при нагревании сильное ослабление более прочного взаимодействия компенсируется малым ослаблением более слабого. Интересно, что эффективные силовые постоянные для I1S...O1 и I1S...O2, оцененные из

теоретической функции электронной плотности для 100К, хорошо согласуются с наблюдаемыми структурными изменениями: более слабое с энергетической точки зрения взаимодействие I1S...O2 оказывается, как ни странно, более жестким (0.019 а.е. против 0.010 а.е. для I1S...O1). Несогласованность оценок прочности топологической связи в терминах энергии и силовых постоянных до некоторой степени является ожидаемой: для галогенных связей характерен относительно значительный электростатический вклад.

Еще более интересное поведение наблюдается для взаимодействия C-I...(Pt-O). Не отвечающий топологическому связыванию контакт I2S...O2, при 100К весьма схожий по своим геометрическим характеристикам с контактом I1S...O2 (3.370(2) Å, 153.7(3)°), удлиняется при нагревании гораздо сильнее – на 0.078 Å. При этом по сравнению с взаимодействием C-I...η<sup>2</sup>(O,O) компенсаторные эффекты в изменениях двух компонент взаимодействия C-I...(Pt-O) не наблюдаются: контакт I2S...Pt1 удлиняется достаточно сильно (на 0.058 Å), хотя и отвечает при 100К наиболее направленному взаимодействию в рассматриваемом сокристалле (угол C-I...Pt составляет 168.8(3)°). Более того, парные взаимодействия I2S...Pt1 и I2S...O2 характеризуются отрицательными значениями in-situ энергии взаимодействия топологических атомов согласно подходу IQA (–24.1 и –12.0 ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно). Отметим, однако, что взаимодействие I2S...O2 остается топологически несвязывающим во всем изученном температурном диапазоне. Это демонстрирует ограничения исследований электронной структуры на основании данных многотемпературных экспериментов для анализа многоцентровых взаимодействий. Вместе с тем, поведение структурных характеристик взаимодействия, в согласии с данными IQA и простейшими геометрическими критериями, позволяет предположить наличие бифуркатного характера в пике результатам ТАМ, полученным без более корректного усреднения.

Тем не менее, топологический анализ для теоретической функции электронной плотности на основании данных многотемпературных рентгенодифракционных экспериментов в некоторых случаях позволяет исследовать вариацию графа связности атомов для ненаправленных взаимодействий. Так, при изучении кристаллосольвата [PtCl<sub>2</sub>(NCN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub> **74** обнаружено [270], что молекулы иодоформа образуют с молекулой металлокомплекса множественные галогенные связи (Рис. 105), из которых особо выделяется взаимодействие по типу C-I...η<sup>2</sup>(Pt-Cl) (I...Pt 3.7060(7) Å, I...Cl 3.697(2) Å, угол C-I...Pt 158.4(2)°, угол C-I...Cl 163.4(2)°). Согласно топологическому анализу электронной плотности для геометрии при 100К это взаимодействие является бифуркатным: присутствуют

топологические связи I...Pt и I...Cl, энергия которых составляет  $-1.5$  и  $-1.8$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно. При этом при нагревании от 100 до 300К оба контакта I...Pt и I...Cl удлиняются в равной степени (приблизительно на  $0.08$  Å), что также говорит о бифуркатном характере галогенной связи, но уже в смысле ее отклика на изменение внешних условий. Важно, что хотя бифуркатный характер взаимодействия C-I... $\eta^2$ (Pt-Cl) следует и из топологического анализа электронной плотности для геометрий, полученных при 150, 200 и 250К, при температуре 300К топологическая связность Pt...Cl исчезает.

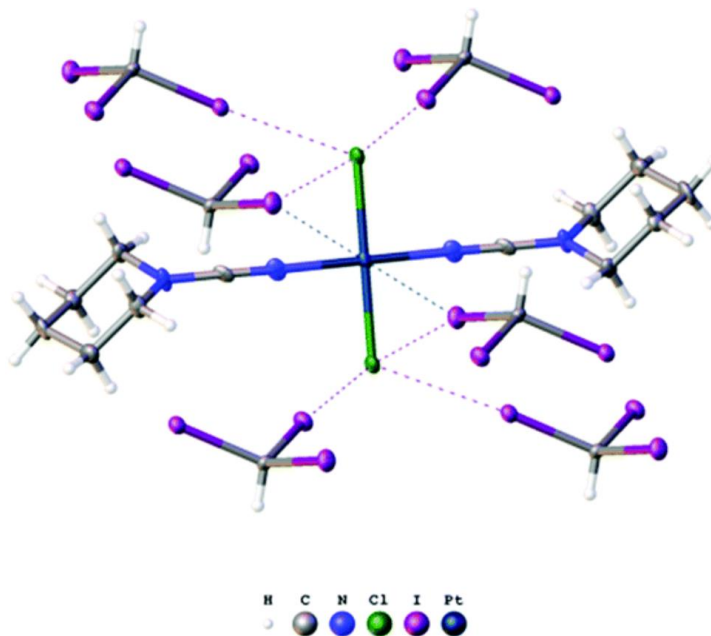


Рис. 105. Фрагмент кристаллической упаковки кристаллосольвата **74** при 100К, демонстрирующий ближайшее окружение молекулы металлокомплекса. Контакты, отвечающие галогенным связям, показаны пунктиром.

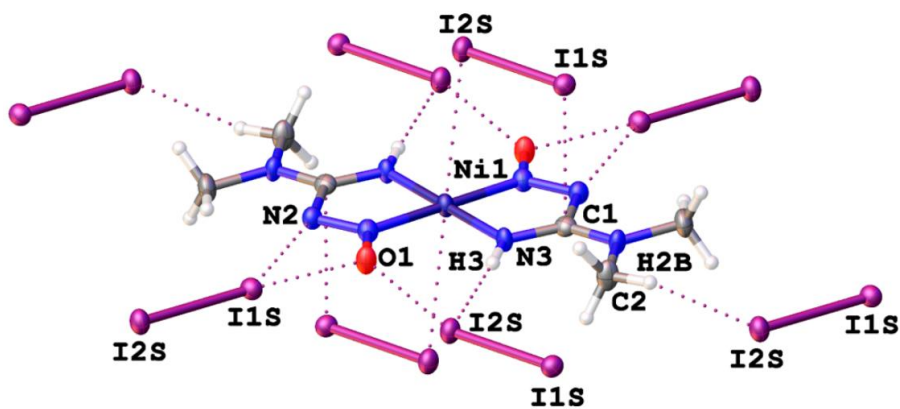


Рис. 106. Окружение молекулы комплекса Ni{NH=C(NMe $_2$ )NN(O)} $_2$  в сокристалле **75**.

Значительно более асимметричное поведение наблюдается для бифуркатной галогенной связи I-I... $\eta^2$ (O,N) в сокристалле комплекса Ni{NH=C(NMe<sub>2</sub>)NN(O)}<sub>2</sub> с молекулярным иодом **75** [271] (Рис. 106). Так, более прочная при 100К топологическая связь I1S...O1 (2.6215(3) Å, -7.6 ккал·моль<sup>-1</sup>) оказывается более подвержена удлинению при нагревании до 300К, чем гораздо более слабое взаимодействие I1S...N2 (3.2833(4), -2.6 ккал·моль<sup>-1</sup>): 0.10 против 0.01 Å, соответственно. Это, с учетом сохранения обеих топологических связей во всем температурном интервале, в очередной раз демонстрирует явление насыщаемости прочности взаимодействий и соответствующую их конкуренцию. Столь сильное ослабление прочного взаимодействия I1S...O1 также компенсируется и укорочением на 0.03 Å расстояния I2S...O1, по данным топологического анализа отвечающего слабой галогенной связи (при 100 К: 3.3617(4) Å, -1.7 ккал·моль<sup>-1</sup>). Подобное поведение этого взаимодействия, наиболее слабого из всех галогенных связей в рассматриваемом сокристалле, указывает на его вынужденную природу. Действительно, атом I2S также вовлечен и в водородную связь N3-N3...I (при 100К расстояние H...I с учетом нормировки связи N-H составляет 2.91 Å, энергия равна -1.4 ккал·моль<sup>-1</sup>), которая при нагревании слегка ослабляется (на 0.04 Å). Другими словами, ослабление H-связи вместе с асимметричным изменением бифуркатного взаимодействия I-I... $\eta^2$ (O,N) приводит к вынужденному укорочению расстояния I2S...O1. Важно, что наблюдаемые особенности хорошо согласуются с распределением эффективных силовых постоянных при 100К. Более прочное в энергетических терминах взаимодействие I1S...O1 оказывается наиболее лабильным среди всех галогенных связей: жесткость соответствующего электронного стержня оказывается даже меньше, чем для даже взаимодействия I2S...O1: 0.011 против 0.013 а.е., соответственно. Таким образом, структурообразующее взаимодействие, характеризующееся значительным вкладом в энергию кристаллической решетки, может быть легко подвержено структурным изменениям, тогда как сочетание малой энергии и малой жесткости взаимодействия с высокой вероятностью указывает на его вынужденный характер.

#### 5.4. Усреднение топологического связывания и эффективное сканирование ППЭ

*При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [193, 203, 273, 274, 281, 282]<sup>14</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Упомянутые в п. 5.3.4 противоречия между характеристиками графа связности атомов, получаемого в рамках ТАМ, и откликом взаимодействия на изменение внешних условий являются хорошим примером одного из основных ограничений МКП на основе 1-МП, сводящих сложную многочастичную задачу к двухцентровым взаимодействиям. Важно отметить, что рассмотрение ненаправленных и/или многоцентровых взаимодействий в рамках двухцентрового формализма является существенным ограничением и в упрощенных геометрических моделях, таких как концепция ван-дер-ваальсовых радиусов [203]. Так, известно, что определение наличия т.н. укороченного контакта (зачастую приравниваемого к проявлению невалентного взаимодействия) как контакта с расстоянием меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов оказывается неработоспособным при

---

<sup>14</sup> [193] Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М., Еременко И.Л., Лысенко К.А. Колебательное размывание электронной плотности как функция силы и направленности межатомных взаимодействий: невалентные взаимодействия нитрогруппы в островном кристалле  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$  // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — Т. 65, № 5. — С. 1178–1188. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[203] Chernyshov I.Yu., Ananyev I.V., Pidko E.A. Revisiting van der Waals Radii: From Comprehensive Structural Analysis to Knowledge-Based Classification of Interatomic Contacts // ChemPhysChem. — 2020. — Vol. 21, no. 5. — P. 370–376. 0.4 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 33%.

[273] Лысенко К.А., Ананьев И.В., Алдошин С.М., Санина Н.А. Особенности химического связывания в  $\text{Fe}(\text{NO})_2$ -фрагменте на примере кристалла тетраметиламмонийной соли бис(тиосульфат)тетранитрозилдижелеза по данным прецизионного исследования электронной плотности // Изв. АН. Сер. хим. — 2015. — Т. 64, № 10. — С. 2351–2360. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 40%.

[274] Kovalenko A.A., Nelyubina Y. V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V. The truth is out there: the metal- $\pi$  interactions in crystal of  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{pcp})$  as revealed by the study of vibrational smearing of electron density // Z. fur Krist. – Cryst. Mater. — 2018. — Vol. 233, no. 5. — P. 317–336. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[281] Мельников С.Н., Лысенко К.А., Ананьев И.В., Еременко И.Л. Природа и прочность слабых межмолекулярных взаимодействий с атомами металла в кристаллах плоскоквадратных комплексов никеля(II) // Изв. АН. Сер. хим. — 2017. — Т. 66, № 9. — С. 1550–1556. 0.4 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.

[282] Дмитриенко А.О., Ананьев И.В. Кластеризация невалентно связанных фрагментов  $\text{NO}_2 \dots \text{O}_2\text{N}$  при  $\text{sp}^3$ -гибридизованных атомах углерода // Изв. АН. Сер. хим. — 2019. — Т. 68, № 1. — С. 1–8. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 80%.



наличии экранирования межъядерного вектора некоторым третьим атомом [272]. С точки зрения электронной структуры в координатном пространстве это означает, что невалентное взаимодействие состоит из парных межатомных вкладов, относительная величина которых определяется в том числе и геометрическими характеристиками (Рис. 107). При этом рассмотрение исключительно контактов на «линии взгляда» дает совершенно иную шкалу ван-дер-ваальсовых радиусов.

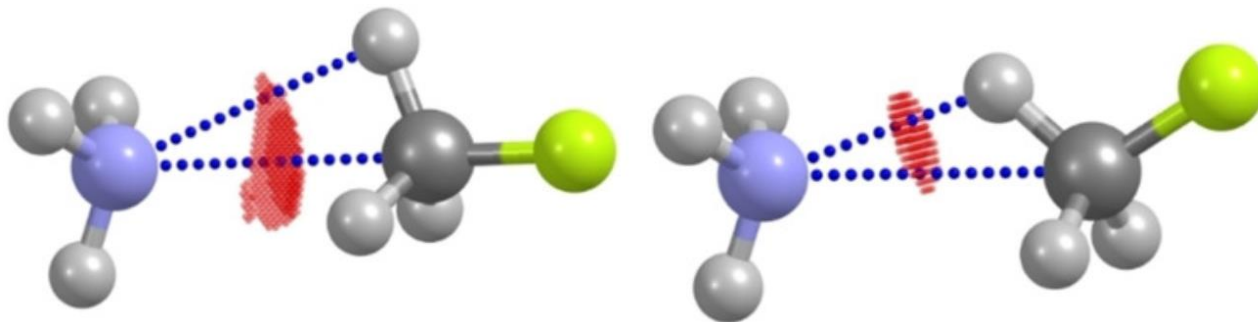


Рис. 107. Исоповерхности функции RDG, демонстрирующей локализацию электронов в межмолекулярной области, для различных геометрий комплекса  $\text{NH}_3 \dots \text{CH}_3\text{F}$  (76).

По аналогии, отклик топологического связывания на наличие окружения должен полностью изменять представление о многоцентровом связывании в рамках ТАМ. В главе 4 было выдвинуто предположение о перспективах рассмотрения вариаций графа связности и анализе топологического связывания в его усредненном виде при помощи т.н. «облачного» подхода. Наиболее востребованной областью его применения, очевидно, является изучение ненаправленных взаимодействий, таких как слабые межмолекулярные взаимодействия и взаимодействия М-π, для которых концепция двухатомного связывания, являющаяся неотъемлемым атрибутом анализа 1-МП, противоречит принятым теоретико-химическим представлениям.

Использование «облачного» подхода предполагает накопление статистики для двухцентровых взаимодействий и ее интерпретацию в рамках методов ТАМ и, в частности, в рамках методов, предложенных в данной работе. В этом смысле, с учетом роли координат атомных ядер как управляющих параметров функции электронной плотности, требуется верификация методов оценки прочности взаимодействий для неравновесных геометрий. Если работоспособность оценок энергии взаимодействий для неравновесных геометрий подтверждается точностью воспроизведения энергии кристаллической решетки в кластерном приближении (см. п. 2.2.4), а работоспособность оценок эффективных силовых постоянных взаимодействий – согласием с температурно-индуцируемыми изменениями (см. раздел 5.3) и

энергией трансляционных колебаний молекул в кристаллах, то для функционала обменно-корреляционной энергии взаимодействия топологических атомов – одной из важнейших метрик прочности топологических связей в данной работе – ситуация менее оптимистична. В частности, выше обсуждалось (см. раздел 3.1 и Рис. 27), что при отклонении геометрии двухатомных молекул от равновесного состояния линейная зависимость между поверхностным интегралом электронной плотности и значением  $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$  нарушается. Вместе с тем, важно помнить, что указанное нарушение наблюдалось для ковалентно-связанных молекул, для которых любое, даже малое изменение геометрии может приводить к существенным изменениям состояния топологических атомов. Для слабых ненаправленных взаимодействий метрика прочности топологического связывания в терминах поверхностного интеграла электронной плотности оказывается вполне неплохо коррелирующей с  $V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ .

Так, результаты Борн-Оппенгеймеровской молекулярной динамики для супрамолекулярного ассоциата  $\text{SiH}_4\dots\text{BF}_3$  (**SET\_MD2**, PBE0-D3/6-311++G(d,p), разогрев шести низкоэнергетических колебательных мод на  $0.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , длина траектории 10.66 пс, Рис. 108) показывают, что интеграл электронной плотности по межмолекулярной поверхности с хорошей точностью линейно коррелирует  $V_{ee}^{\Omega\Omega'}$  и, более того, с полной in-situ энергией взаимодействия двух топологических фрагментов (Рис. 109). При этом в ходе динамики наблюдается вариация графа связности: в 4 структурах образуется бифуркатное взаимодействие Н...(В-F), в 9% структур обнаруживается взаимодействие Н...В, в остальных структурах – взаимодействие Н...F (Рис. 110). Эта вариация не только не приводит к скачкообразному изменению общей энергии системы или in-situ энергии взаимодействия двух топологических молекулярных фрагментов, но и не проявляется в зависимости  $V_{ee}^{\Omega\Omega'}$  от прочности топологического связывания. Интересно, что взаимодействие Н...В в этом ассоциате является дестабилизирующим в равновесном состоянии (в терминах in-situ энергии, см. п. 4.2.2), что хорошо согласуется с относительно малым вкладом соответствующих графов связности, полученных из расчетов молекулярной динамики.

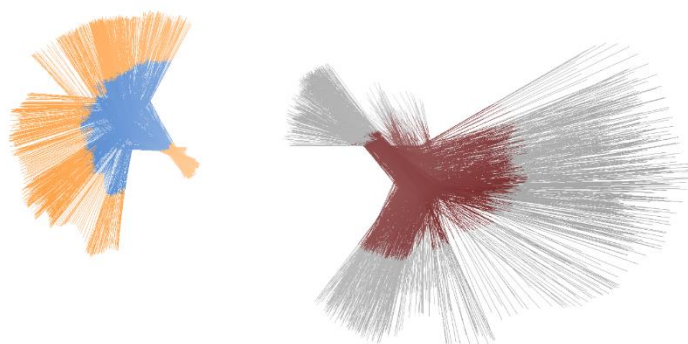


Рис. 108. Наложение (наилучшее для атомов, участвующих во взаимодействиях Si-H...(B-F)) структур ассоциата  $\text{SiH}_4\cdots\text{BF}_3$ , полученных из сканирования ППЭ методом Борн-Оппенгеймеровской молекулярной динамики.

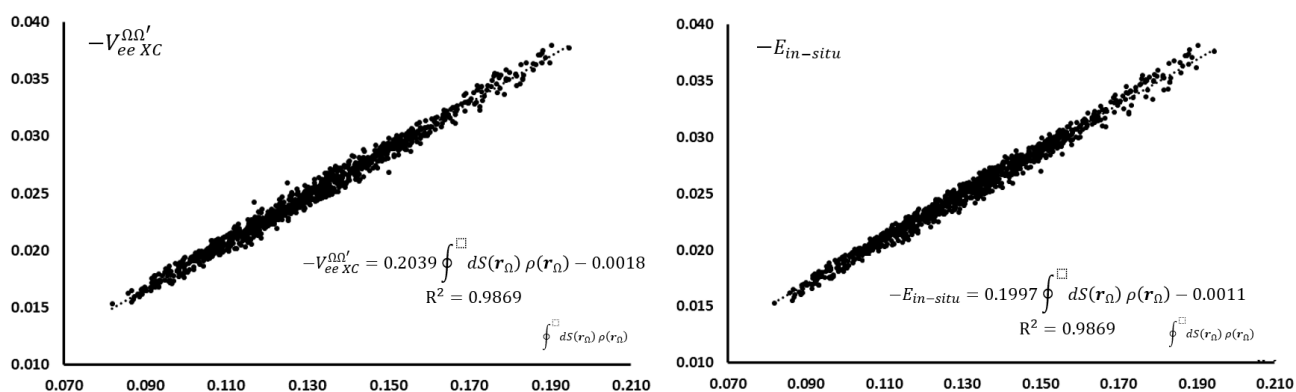


Рис. 109. Зависимость обменно-корреляционного вклада (слева) и полной in-situ энергии взаимодействия топологических фрагментов  $\text{SiH}_4$  и  $\text{BF}_3$  от заселенности межмолекулярной поверхности для геометрий ассоциата  $\text{SiH}_4\cdots\text{BF}_3$  из набора SET\_MD2.

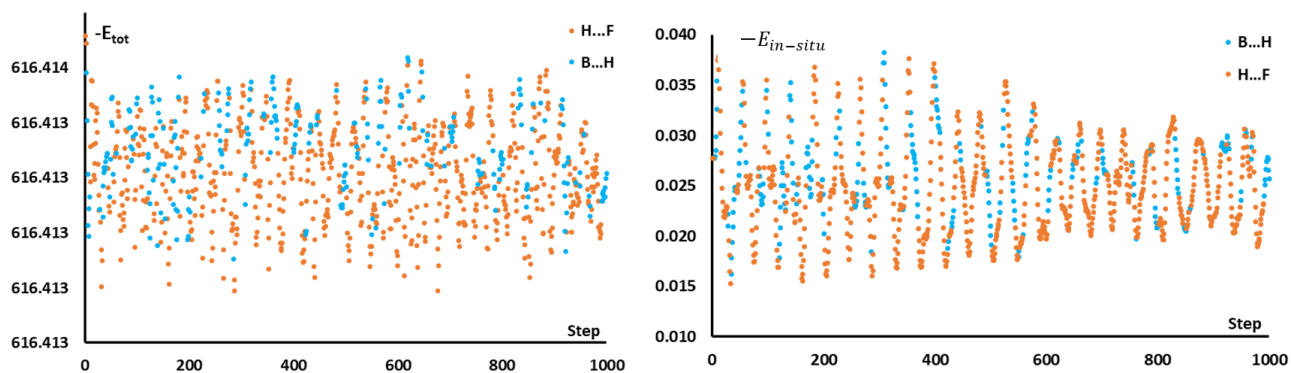


Рис. 110. Изменение полной электронной энергии системы (слева) и in-situ энергии взаимодействия топологических фрагментов  $\text{SiH}_4$  и  $\text{BF}_3$  (справа) в ходе сканирования ППЭ ассоциата  $\text{SiH}_4\cdots\text{BF}_3$  (SET\_MD2).

Таким образом, для слабых и ненаправленных взаимодействий заселенность межатомных поверхностей, в целом, неплохо описывает прочность соответствующих многоцентровых взаимодействий в неравновесных геометриях. Это с учетом работоспособности оценок поверхностных интегралов из характеристик в критических точках (3,-1) электронной плотности (см. раздел 4.1) позволяет заключить, что распределение локальных метрик в «облаках» критических точек, отвечающих различным геометриям, должно давать информацию не только об устойчивости графа связности (например, в терминах кривизны электронной плотности), но и о вариации прочности соответствующего взаимодействия.

Работоспособность «облачного» подхода для описания характера межатомных взаимодействий в конкретных объектах была продемонстрирована в ходе комбинированного экспериментально-теоретического исследования нитрозильных комплексов железа [193,273] и комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}]$  ( $\text{L}=[2,2]$ парациклофан) [274]. В данных случаях функция  $\rho(\mathbf{r})$  была построена либо на основании фиксированных параметров мультипольного разложения, полученных уточнением по прецизионным рентгенодифракционным данным (модель MULREF, см. п. 4.3.1), либо вариационно – методами теории функционала плотности. В первом случае сканирование ППЭ проводили при помощи анализа функции плотности вероятности  $pdf(\mathbf{r})$  (см. раздел 4.3), восстанавливаемой из экспериментальных данных, посредством семплирования вероятностных эллипсоидов атомных смещений (на уровне вероятности  $p=0.5$ ), тогда как во втором – путем частичной оптимизации геометрии. Заметим, что обе методики дают согласованные результаты (см. п. 5.4.2 ниже).

#### *5.4.1. Колебательное размывание межмолекулярных взаимодействий в нитрозильном комплексе железа*

В кристалле биядерного centrosymmetric комплекса железа  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)]_2$  [193] (77, Рис. 111) обнаруживается существенная неэквивалентность эллипсоидов атомных смещений атомов кислорода нитрогруппы. В частности, анализ собственных значений матрицы среднеквадратических амплитуд смещений для атомов кислорода O3 и O4 демонстрирует существенные различия в анизотропии эллипсоидов двух атомов, причем для атома O3 максимальная среднеквадратическая амплитуда достигает 0.9 Å. С учетом отсутствия в кристалле сильно поглощающих рентгеновское излучение атомов ( $\lambda[\text{MoK}\alpha] = 0.71073$  Å) наблюдаемая специфика может диктоваться только двумя факторами: разупорядочением и внутримолекулярными колебаниями с большой амплитудой.

Колебательный характер смещений атома O3 следует из данных многотемпературного исследования (скорость роста амплитуды смещения при нагревании от 100 до 280К не сильно отличается для двух атомов кислорода, Рис. 112) и квантово-химических расчетов частот колебаний молекулы в молекулярном кластера методом QM:MM (B3LYP/6-311++G(d,p):uff, 32 молекулы, образующие геометрические контакты с центральной молекулой длиной менее чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов и 5 Å). Как и для экспериментальных параметров атомных смещений, анизотропия рассчитанных матриц среднеквадратических амплитуд существенно различается для атомов O3 и O4 (см. Таблица 10).

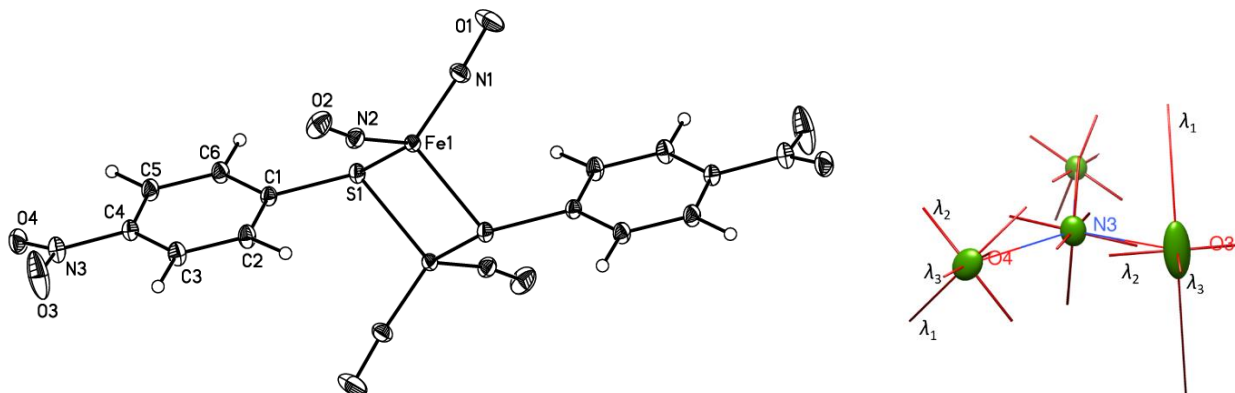


Рис. 111. Общий вид комплекса  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)]_2$  в кристалле **77** (слева) и эллипсоиды атомных смещений атомов нитрогруппы при 100К (справа).

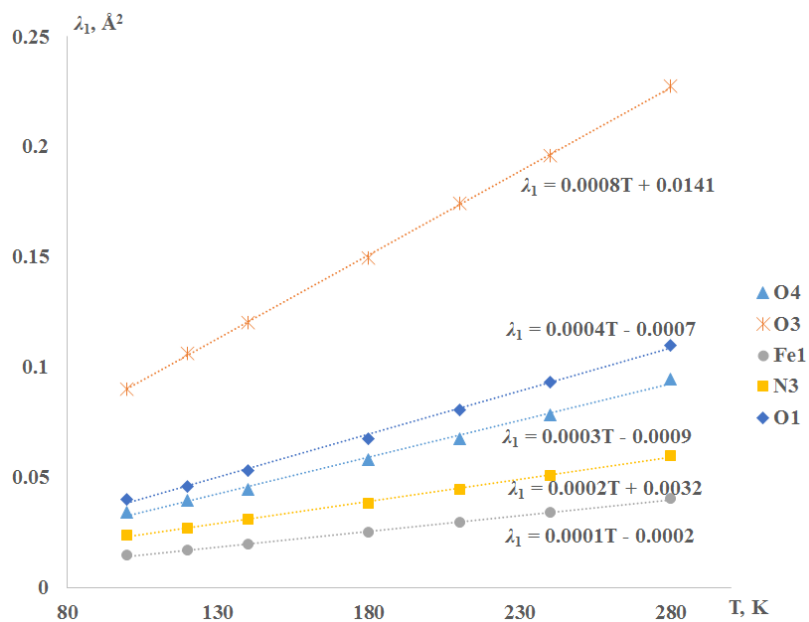


Рис. 112. Температурная зависимость максимального собственного значения матрицы среднеквадратических амплитуд смещений некоторых неводородных атомов по данным рентгенодифракционных исследований кристалла **77**.

Таблица 10. Отношение максимального и минимального собственных значений матрицы среднеквадратических амплитуд смещений некоторых атомов в **77**, полученные экспериментально из рентгенодифракционных данных и теоретически из расчетов в кластерном приближении.

	Fe1	O3	O4
Расчет	1.97	10.24	5.00
Эксперимент	1.37	3.70	1.57

При этом как для изолированной молекулы комплекса в равновесном состоянии, так и для центральной молекулы в кластере наблюдается ряд симметричных низкочастотных деформационно-крутильных колебаний с большими приведенной массой и амплитудой, координаты которых характеризуются существенно большим смещением атома кислорода O3 (Рис. 113). Это позволяет предположить наличие колебаний подобного типа и в других системах, в которых формальная ось 4-нитрофенильного заместителя смещена относительно центра масс молекулы. Другими словами, сильно различающаяся анизотропия эллипсоидов смещений атомов кислорода одной нитрогруппы и/или аномально большое значение  $\lambda_1$  для одного из атомов не обязаны отвечать его разупорядочению, а при описании движения нитрогруппы в кристалле необходимо учитывать возможность проявления других колебательных процессов помимо простого торсионного движения.

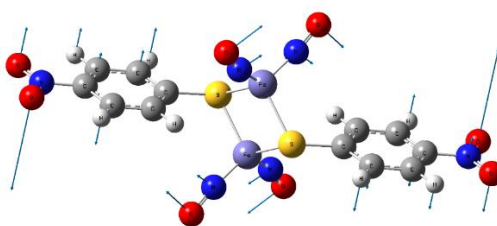


Рис. 113. Одно из колебаний изолированной молекулы  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)]_2$  по данным квантовохимического расчета методом B3LYP/6-311++G(d,p) (колебательное число составляет  $41.02 \text{ cm}^{-1}$ , приведенная масса – 13.85 а.е.). Вектора смещений атомов на обоих рисунках нормированы на произвольное значение для наглядности.

Наблюдаемая специфика движения атомов кислорода нитрогруппы в кристалле на первый взгляд не согласуется с характеристиками образуемых ими межмолекулярных взаимодействий (Рис. 114): геометрические критерии предсказывают, что оба атома участвуют во взаимодействиях типа O... $\pi$  (O4...N2 и O4...O2 2.988 и 2.993 Å,

соответственно, O3...C6 3.114 Å), при этом амплитуды смещений атомов N2, O2 и C6 оказываются достаточно малы. Более детальную информацию дает топологический анализ экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$ , полученной мультипольным уточнением по данным прецизионного рентгенодифракционного эксперимента при 100К. Так, атом O4 образует четыре взаимодействия, тогда как атом O3 – всего два (Рис. 115), причем суммарная энергия этих взаимодействий составляет, соответственно,  $-3.2$  и  $-2.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Интересно, что энергия взаимодействий O4...N2 ( $-1.8$  и  $-0.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>), образованных нитрогруппой и нитрозильным лигандом оказывается соизмерима с таковой для структурообразующих взаимодействий между нитрозильными лигандами в схожем комплексе **77** – тетраметиламмонийной соли бис(тиосульфат)тетранитрозилдижелеза [273].

Хотя небольшая разница в энергии взаимодействий и может служить некоторым обоснованием столь существенному различию в амплитудах смещений, работоспособность эффективных силовых постоянных, оцениваемых по данным топологического анализа, оказывается выше: сумма жесткостей взаимодействий для атома O4 составляет 0.013 а.е., а для атома O3 – 0.005 а.е. Прочность межатомных взаимодействий, однако, противоречит их направленности: если для атома кислорода O3 значение эллиптичности (см. п. 4.2.1) не превосходит 1.04, то для атома O4 это значение может достигать 7.19. Здесь важно отметить, что направленность двухатомного взаимодействия в формализме распределения электронной плотности фактически отражает малое «размытие» электронной плотности взаимодействующих атомов относительно межатомного вектора. Для слабых взаимодействий это, в частности, означает, что внешнее влияние (влияние других атомов) на взаимодействие между двумя атомами мало. Другими словами, атом кислорода O4 оказывается вовлечен в существенно менее направленные взаимодействия, для которых можно было бы предполагать наличие движения атомов в более пологом потенциале (и, соответственно, с большими амплитудами). Это ставит вопрос о целесообразности введения смысловых различий между жесткостью взаимодействия и его направленностью: как видно, жесткие топологические связи не обязаны быть направленными.

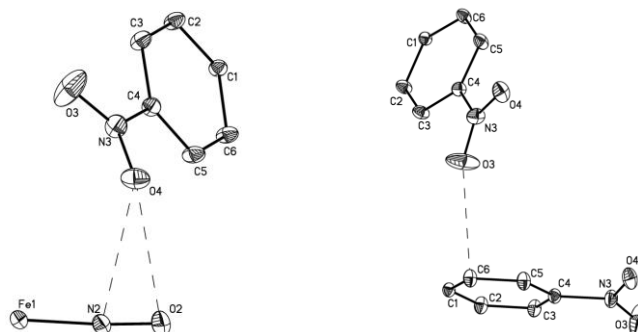


Рис. 114. Фрагменты кристаллической упаковки **77** в представлении атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ( $\rho=0.5$ ), демонстрирующие направление максимальных собственных векторов матриц среднеквадратических смещений атомов O4 (слева) и O3 (справа) относительно линии укороченных контактов (пунктиром).

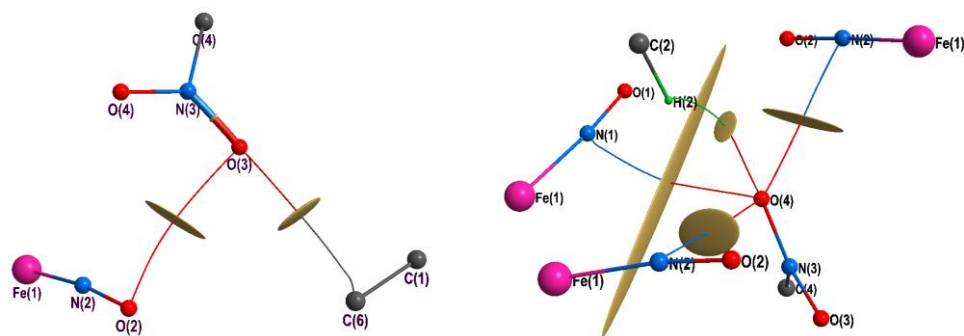


Рис. 115. Граф связности атомов по данным топологического анализа экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  для атома O3 (слева) и атома O4 (справа) в кристалле **77**. Эллипсоидами показаны главные кривизны функции  $\rho(\mathbf{r})$  перпендикулярно линии связевого пути, определяющие значение эллиптичности.

Противопоставление направленности и жесткости взаимодействий снимается при использовании «облачного» подхода (Рис. 116), который в данном случае позволяет как определить вынужденный характер взаимодействий, так и оценить их устойчивость относительно смещений атомных ядер. Так, одно из взаимодействий O4...N2, являющееся в квазиравновесном состоянии наиболее прочным (0.005 а.е. в терминах силовых постоянных) и одновременно существенно ненаправленным (эллиптичность 2.36) оказывается неустойчивым относительно изменений внешнего потенциала: при сдвигах атомного ядра O4 лишь в 77% случаев удастся обнаружить соответствующую топологическую связь O4...N2, тогда как в 23% наблюдается взаимодействие O4...O2, что говорит о многоцентровом характере взаимодействия. При этом распределение эллиптичности по «облаку» критических точек O4...N2 оказывается скошено в сторону меньших значений (Рис. 117), что говорит о



тенденции к увеличению направленности взаимодействия. Другими словами, прочное невалентное взаимодействие может быть легко переключаемым, что компенсируется увеличением его направленности.

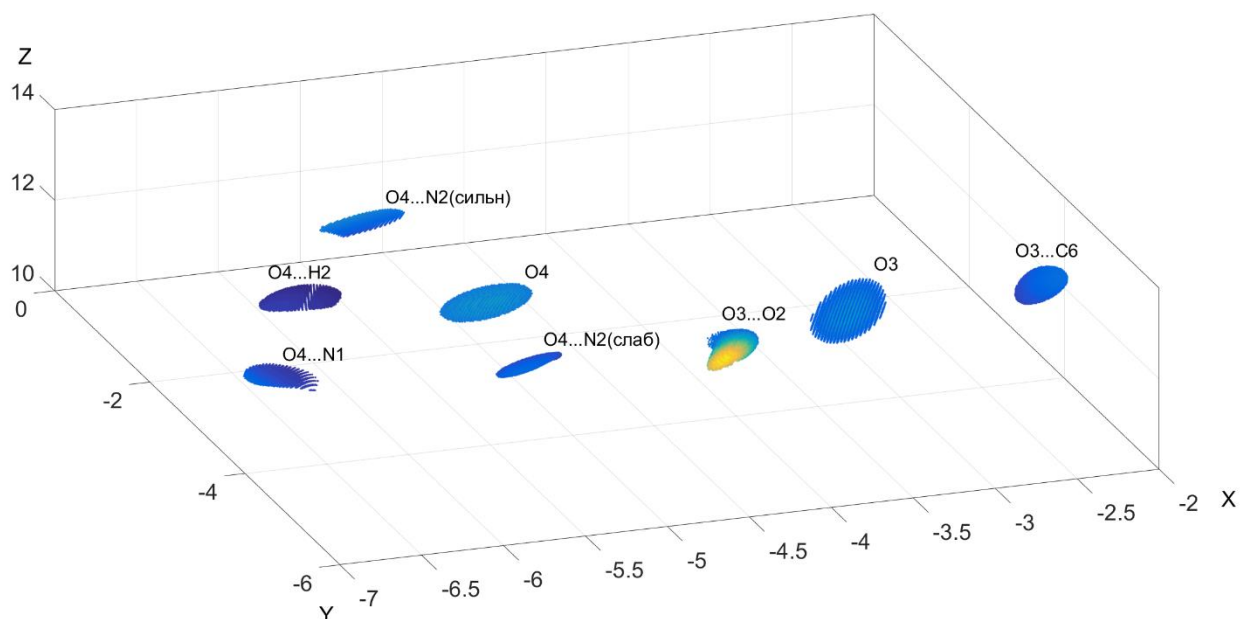


Рис. 116. Геометрическое место точек («облака»), отвечающих положениям атомных ядер O3 и O4 и критическим точкам (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  для невалентных взаимодействий этих атомов в декартовой, кристаллофизической системе координат в кристалле **77**. Градиент цвета отвечает изменению функции  $pdf(\mathbf{r})$  для атомных ядер и изменению функции  $\rho(\mathbf{r})$  для КТ (3,-1). Для  $\rho(\mathbf{r})$  значения варьируют от 0.005 (темно-синий) до 0.05 (желтый)  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .

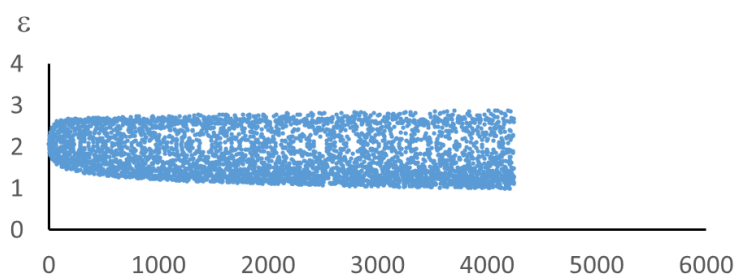


Рис. 117. Распределение эллиптичности в «облаке» КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  для более прочного взаимодействия O4...N2 в кристалле **77**. По оси абсцисс отложен номер набора координат атомных ядер, упорядоченного по увеличению величины  $pdf(\mathbf{r})$ .

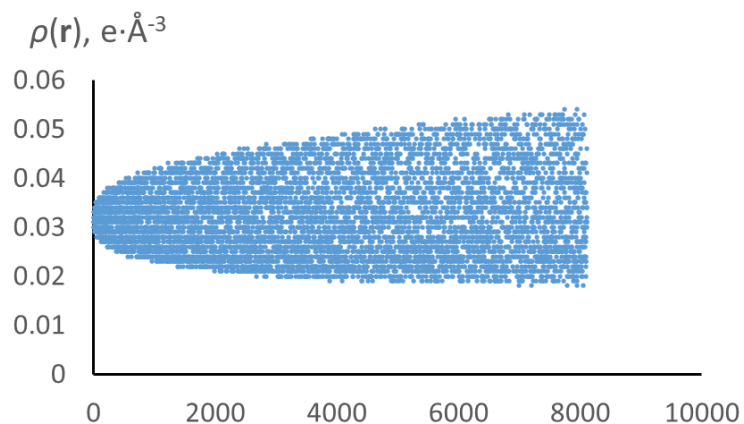


Рис. 118. Распределение значений функции  $\rho(\mathbf{r})$  в «облаке» КТ (3,-1), отвечающей взаимодействию O3...O2 в кристалле **77**. По оси абсцисс отложен номер набора координат атомных ядер, упорядоченного по увеличению величины  $pdf(\mathbf{r})$ .

В то же время, слабейшие и ненаправленные взаимодействия O3...O2 и O4...N1 (силовые постоянные 0.003 а.е. и 0.002 а.е., соответственно, эллиптичность 1.04 и 7.19, соответственно) оказываются вынужденными по природе. Их прочность в терминах значений  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$  варьируется в наибольшей степени (124 и 129%, соответственно, относительно значения в квазиравновесном состоянии при 100К), причем распределение значений скошено в сторону больших значений (Рис. 118). Меньшая прочность этих взаимодействий в квазиравновесном состоянии свидетельствует об их вынужденном характере. В то же время, согласно анализу распределений эллиптичности электронной плотности по «облакам» критических точек, взаимодействия O3...O2 и O4...N1 являются неустойчивыми: распределения скошены в сторону больших значений, причем для O3...O2 в существенно большей степени (Рис. 119). Причем при некоторых достаточно небольших отклонениях ядер от квазиравновесных положений (0.2 Å для O3 и 0.1 Å для O4) наблюдаются «прорывы» значений эллиптичности в сторону бесконечно больших значений, что свидетельствует о близости соответствующих критических точек к вырожденному состоянию. Интересно, что в 13 и 6% случаев топологические связи O3...O2 и O4...N1 вообще отсутствуют, причем не появляется и новых связывающих взаимодействий.

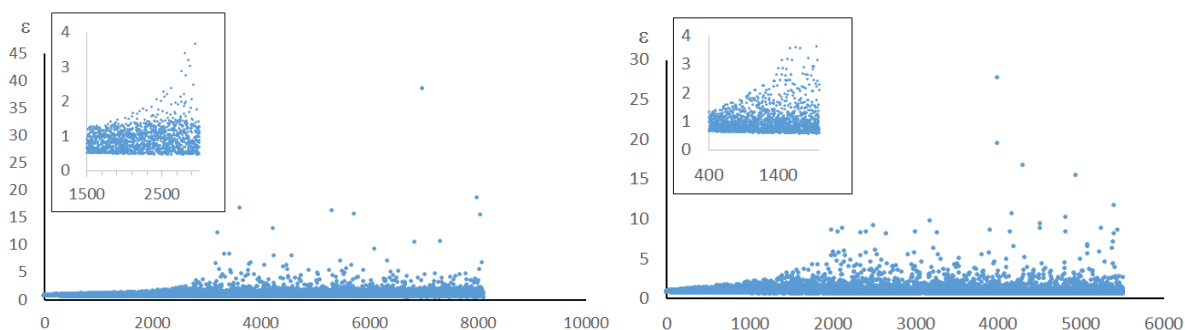


Рис. 119. Распределения эллиптичности в «облаках» КТ (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$  для взаимодействий O3...O2 (слева) и O4...N1 (справа) в кристалле **77**. По оси абсцисс отложен номер набора координат атомных ядер, упорядоченного по увеличению величины  $pdf(\mathbf{r})$ .

Таким образом, вместе с метриками прочности невалентных взаимодействий в квазиравновесном состоянии «облачный» подход позволяет объяснить наблюдаемые амплитуды атомных смещений атомов кислорода нитрогруппы. Если атом O4, вовлеченный в несколько более прочные взаимодействия, пусть и не всегда направленные, при смещениях «теряет» только одно из четырех взаимодействий – вынужденное и неустойчивое относительно этих смещений, взаимодействие, то атом O3 – половину (один из двух) всех удерживающих его контактов.

#### 5.4.2. Колебательное размывание взаимодействий металл-π в комплексе хромтрикарбонила с [2,2]парациклофаном

В качестве еще одного показательного примера [274] применения «облачного» подхода выступает исследование М-π взаимодействий в комплексе **79**  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}]$  (L=[2,2]парациклофан, Рис. 120, слева). В данном случае топологический анализ экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  при 100К демонстрирует наличие двух связывающих взаимодействий Cr1-C3 и Cr1-C5 (рис. 120, справа), причем оба этих взаимодействия характеризуются малой прочностью (в терминах  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ : 0.45 и 0.36  $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ , соответственно) и существенной ненаправленностью (значение эллиптичности в критической точке (3,-1) составляет 1.96 и 6.43, соответственно). При этом по данным квантово-химических расчетов такой граф связности наблюдается только при использовании простого трехрасщепленного атом-центрированного базисного набора при описании электронной структуры на уровне PBE0 для изолированной молекулы в оптимизированной геометрии (Рис. 121, слева). Оптимизация методами M06 и B2PLYPD в том же базисе, равно как и использование

больших базисных наборов для функционала PBE0 (6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2p)) для экспериментальной геометрии комплекса с оптимизацией только положений атомов водорода дает три топологических связи: Cr1-C3, Cr1-C5 и C1-C2 (Рис. 121). Интересно, что расчеты на уровне B2PLYPD/TZVP демонстрируют наличие чрезвычайно искривленного связевого пути Cr1-C5, причем при переводе молекулы в  $C_s$  симметрию подобное поведение связывания усиливается – наблюдается T-образный тип связывания Cr1-(C5-C6) (Рис. 122, слева). Отметим, что данный феномен неоднократно обсуждался в литературе (см., например, литературные данные для комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$  [275,276]) как некоторый особый тип связывания, тогда как наши результаты демонстрируют явную зависимость кривизны пути от симметрии системы и выбранного соотношения метод/базис. Наконец, три связывающих взаимодействия Cr1-C3, Cr1-C5 и C1-C2 наблюдаются и при полной оптимизации геометрии кристалла с периодическими граничными условиями (PBE/PAW-pw, 800 eV).

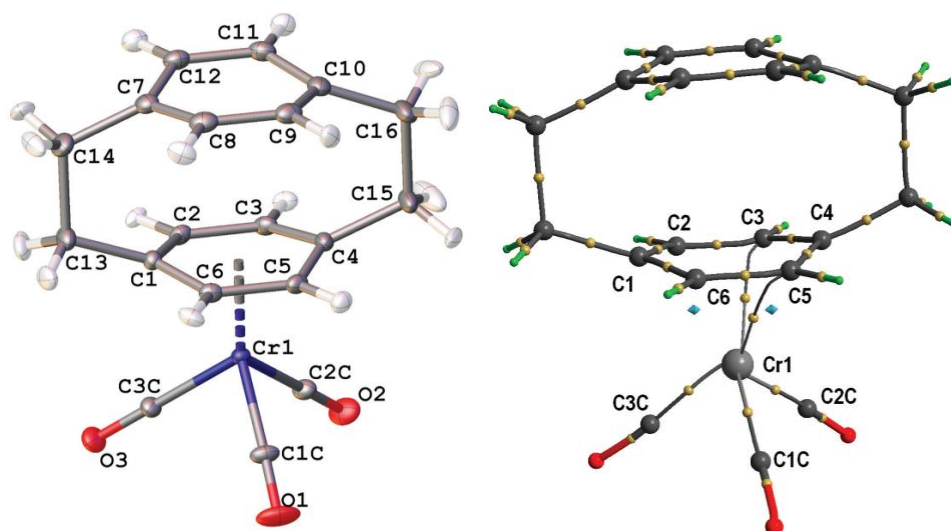


Рис. 120. Общий вид комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  с [2,2]парациклофаном в кристалле **79** (слева) и граф связности атомов по данным анализа топологии экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  в этом кристалле (справа).

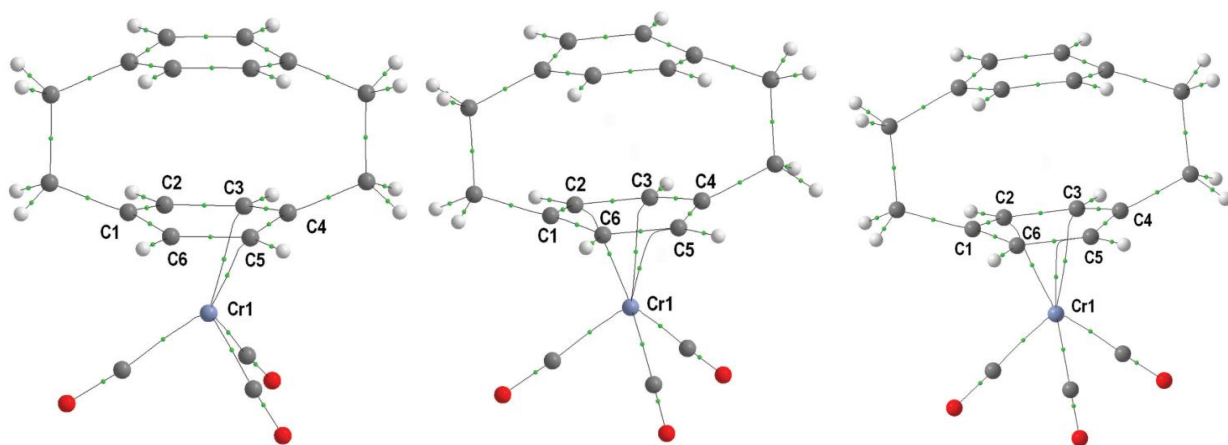


Рис. 121. Графы связности атомов в изолированной молекуле **79** по данным ряда теоретических расчетов: PBE0/TZVP (оптимизированная геометрия, слева), B2PLYPD/TZVP (оптимизированная геометрия, в центре), PBE0/aug-cc-pVTZ (кристаллическая геометрия, справа).

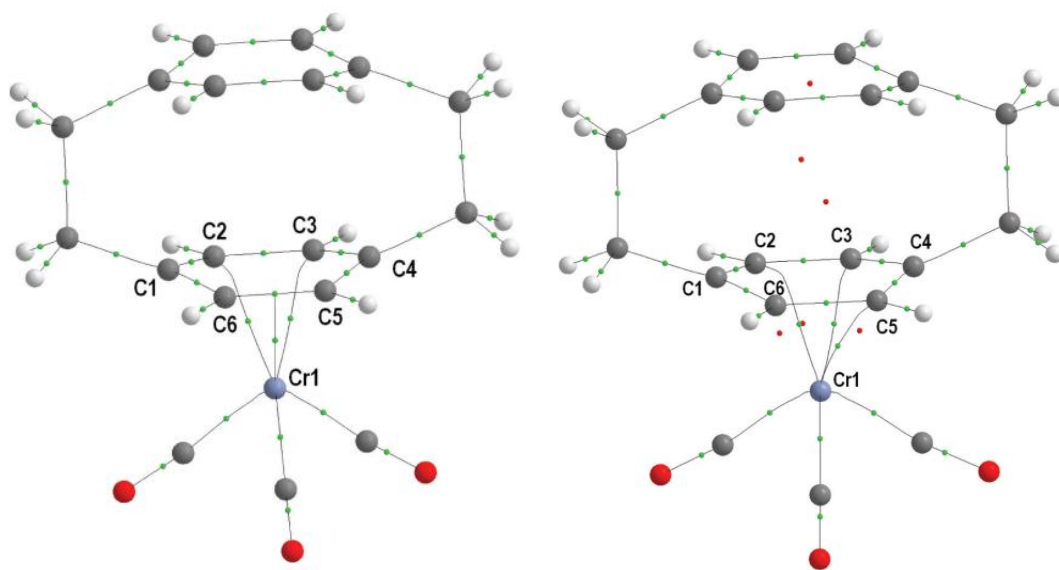


Рис. 122. Граф связности атомов в изолированной молекуле **79**, оптимизированной в  $C_s$  симметрии на уровне PBE0/TZVP, и для структуры, полученной сдвигом вдоль нормальной координаты колебания торсионного вращения парацикофанильного лиганда (справа, красные малые сферы отвечают критическим точкам (3,+1) функции  $\rho(\mathbf{r})$ ).

Подобное различие экспериментальной и теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ , так или иначе, является указанием на некорректное мультипольное уточнение, приводящее к неполной деконволюции статических и динамических вкладов в измеряемые структурные амплитуды. При этом важно помнить, что в случае многоцентровых взаимодействий колебательное

«размывание» псевдостатической электронной плотности [277,278] может оказаться чрезвычайно велико: формализма мультипольного разложения может оказаться недостаточно для описания электронного строения кристалла даже при избыточном соотношении (число отражений)/(число параметров), идеально учтенном поглощении и т.д. Роль именно колебательных процессов в реализации наблюдаемой картины связывания подтверждается и при рассмотрении функции электронной плотности, построенной на рассчитанных параметрах мультипольной модели (модель «инвариомов» MULINV, см. п. 4.3.1), – подобный способ построения функции  $\rho(\mathbf{r})$  снимает проблемы некорректности деконволюции, присущие уточнению в рамках модели MULREF. Расчеты «инвариомов» для всей молекулы комплекса как в ее экспериментальной (с оптимизацией только положений атомов водорода), так и в релаксированной газофазной геометрии также демонстрирует наличие только двух взаимодействий (Cr1-C5 и Cr1-C3). Другими словами, отличие графов связности в эксперименте и расчете вызвано исключительно недостаточностью мультипольной модели для описания функции электронной плотности в области многоцентровых и ненаправленных взаимодействий. Таким образом, это ограничение мультипольного разложения функции  $\rho(\mathbf{r})$  служит основным фактором колебательного «размывания» многоцентрового взаимодействия М-π.

Квантово-химическое сканирование ППЭ для изолированной молекулы (PBE0/TZVP) также явно указывает на колебательную природу наблюдаемых различий между экспериментом и теорией. Так, расчет графов связности атомов для геометрий, отвечающих пути вдоль торсионного колебания парациклофанильного лиганда относительно псевдо-оси  $S_3$  фрагмента  $Cr(CO)_3$ , демонстрирует, что при определенном взаимном расположении двух фрагментов (относительная координата колебания  $r_{vc}=8$ , Рис. 122, справа) происходит катастрофа типа «касп» (аннигиляция КТ (3,-1) и (3,+1)), что приводит к исчезновению топологической связи Cr1-C2. При этом для этого взаимодействия ожидаемо резко увеличивается значение эллиптичности электронной плотности в критической точке (3,-1), что не проявляется для других взаимодействий М-π (Таблица 11). Интересно, что дескрипторы в средней точке между ядрами Cr1 и C2 позволяют прогнозировать бифуркацию: так, функция электронной плотности в этой точке замедляет свой рост с увеличением  $r_{vc}$ , а величина  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$  при значении  $r_{vc}=8$  оказывается минимальной (Рис. 123).

Таблица 11. Эллиптичность в КТ (3,-1), отвечающих взаимодействиям М-л в комплексе **79**, при сканировании по ППЭ вдоль относительной координаты торсионного колебания парациклофанильного лиганда (rvc).

rvc	Cr1-C3	Cr1-C5	Cr1-C2
10	1.47	3.12	5.02
8	0.96	1.83	40.11
6	0.68	1.14	-

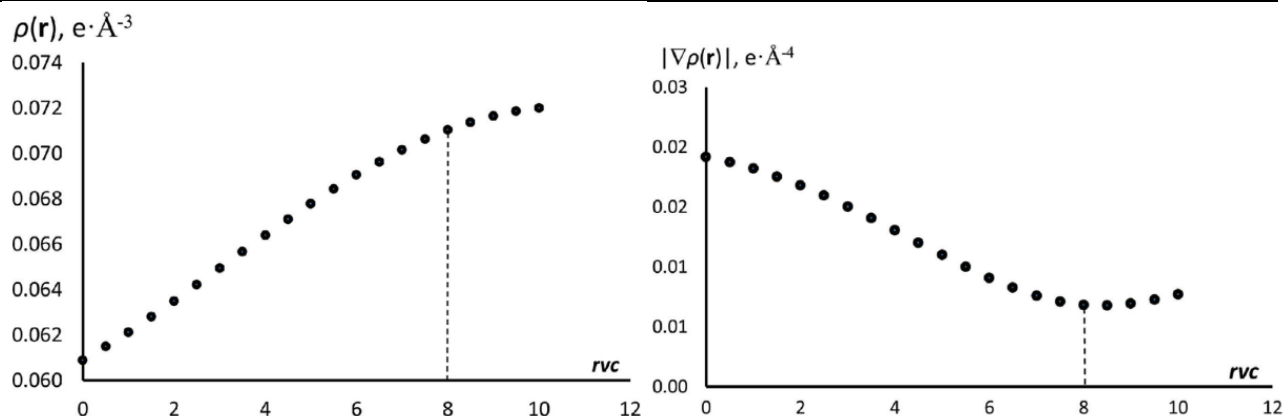


Рис. 123. Изменение значений  $\rho(\mathbf{r})$  (слева) и  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$  (справа) в средней точке между ядрами Cr1 и C2 при увеличении относительной координаты торсионного колебания парациклофанильного лиганда в комплексе **79**.

Важно, что эта вариативность графа связности в области Cr1-C2 взаимодействия формально оказывается гораздо более невыгодной, чем изменение взаимодействия Cr1-C5: структура с вырожденной критической точкой (3,-1) для Cr1-C2 оказывается почти на 80 ккал·моль<sup>-1</sup> выше по энергии, чем оптимизированная, тогда как структура в Cs симметрии, характеризующаяся наличием Т-образного взаимодействия Cr1-(C5-C6), – всего на 1 ккал·моль<sup>-1</sup>. Более того, экспериментальная геометрия менее выгодна, чем релаксированная, всего на 6 ккал·моль<sup>-1</sup>, что позволяет ожидать легкого обмена между Cr1-C5 и Cr1-C6 взаимодействиями в кристалле – даже более легкого, чем обмен между взаимодействиями Cr1-C3 и Cr1-C2.

Использование фиксированных мультипольных параметров, рассчитанных в рамках модели MULINV, для эффективного сканирования координат атомных ядер внутри изоповерхностей функции  $pdf(\mathbf{r})$  (эллипсоидов атомных смещений на уровне 0.5) действительно дает четыре «облака» критических точек, отвечающих взаимодействиям Cr1-

C3, Cr1-C2, Cr1-C5 и Cr1-C6 (Рис. 124, слева). Важно, что построение функции  $\rho(\mathbf{r})$  на основе мультипольных параметров, уточненных для квазиравновесного состояния (MULREF), демонстрирует некорректность деконволюции статических и динамических вкладов в структурные амплитуды (несмотря на формально низкое значение R-фактора, чистые карты остаточной плотности и т.д.): в этом случае взаимодействие Cr1-C2 опять же не наблюдается, причем, неожиданно, возникает «облако» для топологической связи Cr1-C4 (Рис. 124, справа).

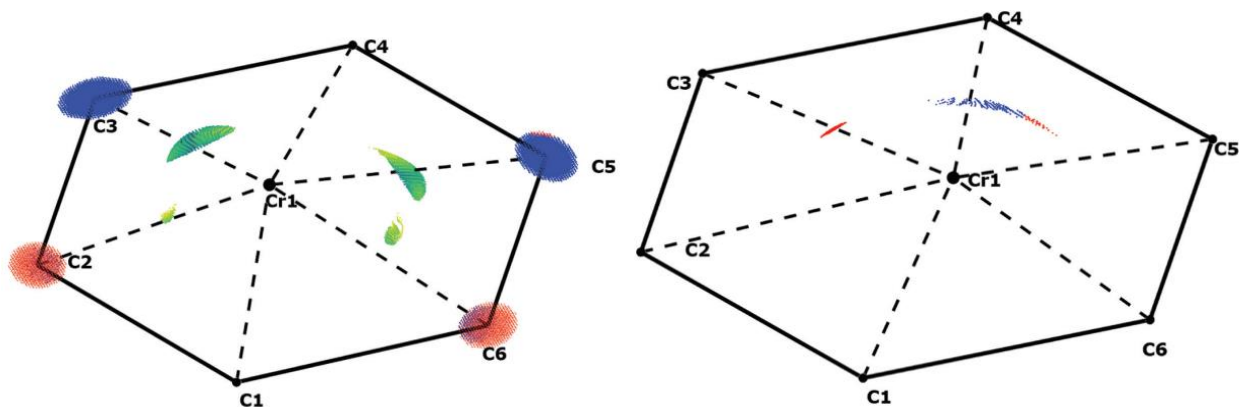


Рис. 124. «Облака» критических точек (3,-1) для функций  $\rho(\mathbf{r})$  в области взаимодействия М- $\pi$  в **79**, полученных на основе модели MULINV сдвигом атомных ядер C2, C3, C5 и C6 (слева, переход от зеленого к желтому отвечает стремлению промежуточного собственного значения Гессиана  $\rho(\mathbf{r})$  к нулю), и для функций  $\rho(\mathbf{r})$ , полученных на основе модели MULREF сдвигом атомного ядра C4 (справа, синие точки отвечают взаимодействию Cr1-C4).

Устойчивость взаимодействий, согласно анализу заселенности «облаков» в модели MULINV, хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Так, взаимодействия Cr1-C3 и Cr1-C5 являются устойчивыми относительно сдвигов атомных ядер (Рис. 126): соответствующие критические точки наблюдаются, соответственно, в 100% и 98.2% случаев. В то же время, устойчивость взаимодействий Cr1-C2 и Cr1-C6 существенно меньше, причем наблюдаемое в квазиравновесном состоянии взаимодействие Cr1-C6 встречается чаще: 7.1% и 12.1%, соответственно. Эта устойчивость, как и в случае нитрозильного комплекса железа, обсуждавшегося в п. 5.4.1., хорошо согласуется с распределением кривизны электронной плотности по «облакам» критических точек. Так, для взаимодействия Cr1-C2 наблюдается «прорыв» значений эллиптичности в сторону бесконечно больших значений (что соответствует стремящемуся к нулю детерминанту Гессиана электронной плотности в критической точке и, таким образом, ее вырождению),



причем такая специфика наблюдается практически для всего «облака» (Рис. 125, слева). «Облако» устойчивого взаимодействия Cr1-C3 также характеризуется подобными особенностями, однако в существенно меньшей степени и в очень маленьком интервале управляющих параметров: по всей видимости, вырождение критической точки, отвечающей связыванию Cr1-C3, является отражением появления топологической связи Cr1-C2. Важно, что небольшой размер набора координат, при которых взаимодействия Cr1-C3 и Cr1-C2 могут переключаться между собой, согласуется с результатами сканирования ППЭ методами квантовой химии – подобное изменение оказывается энергетически невыгодным. Для взаимодействия Cr1-C5 при некоторых достаточно больших отклонениях ядер от квазиравновесного положения также наблюдается «размывание» (Рис. 126): начиная с определенного значения сдвига взаимодействие Cr1-C5 оказывается сильно подвержено бифуркациям. Это также хорошо согласуется с предсказываемой квантовой химией легкой перестройкой взаимодействий Cr1-C5 и Cr1-C6. В свою очередь, неустойчивое взаимодействие Cr1-C6, по аналогии с Cr1-C2, весьма часто оказывается вырожденным.

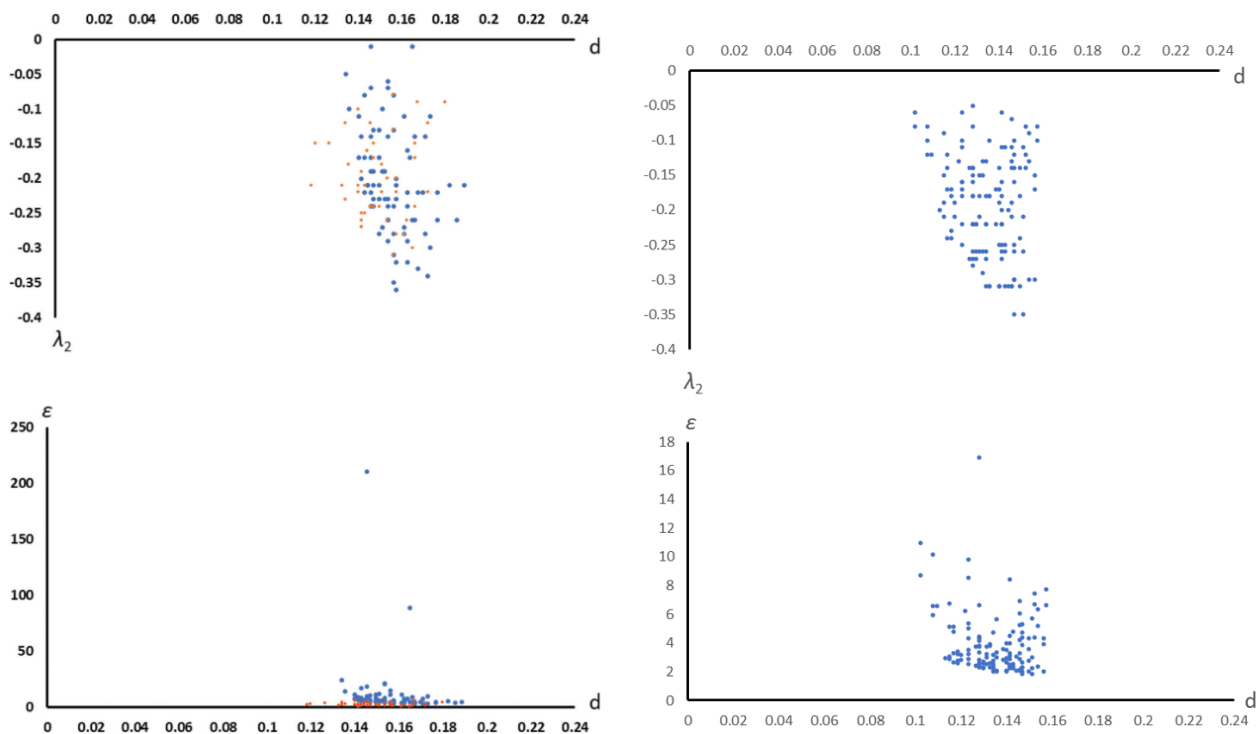


Рис. 125. Распределение промежуточного собственного значения Гессiana функции  $\rho(\mathbf{r})$  (сверху,  $e \cdot \text{\AA}^{-5}$ ) и эллиптичности (снизу) в «облаках» КТ, отвечающих неустойчивым взаимодействиям Cr1-C2 (слева) и Cr1-C6 (справа) в **79**, в зависимости от расстояния ядра атома углерода до квазиравновесного положения ( $d$ ,  $\text{\AA}$ ).

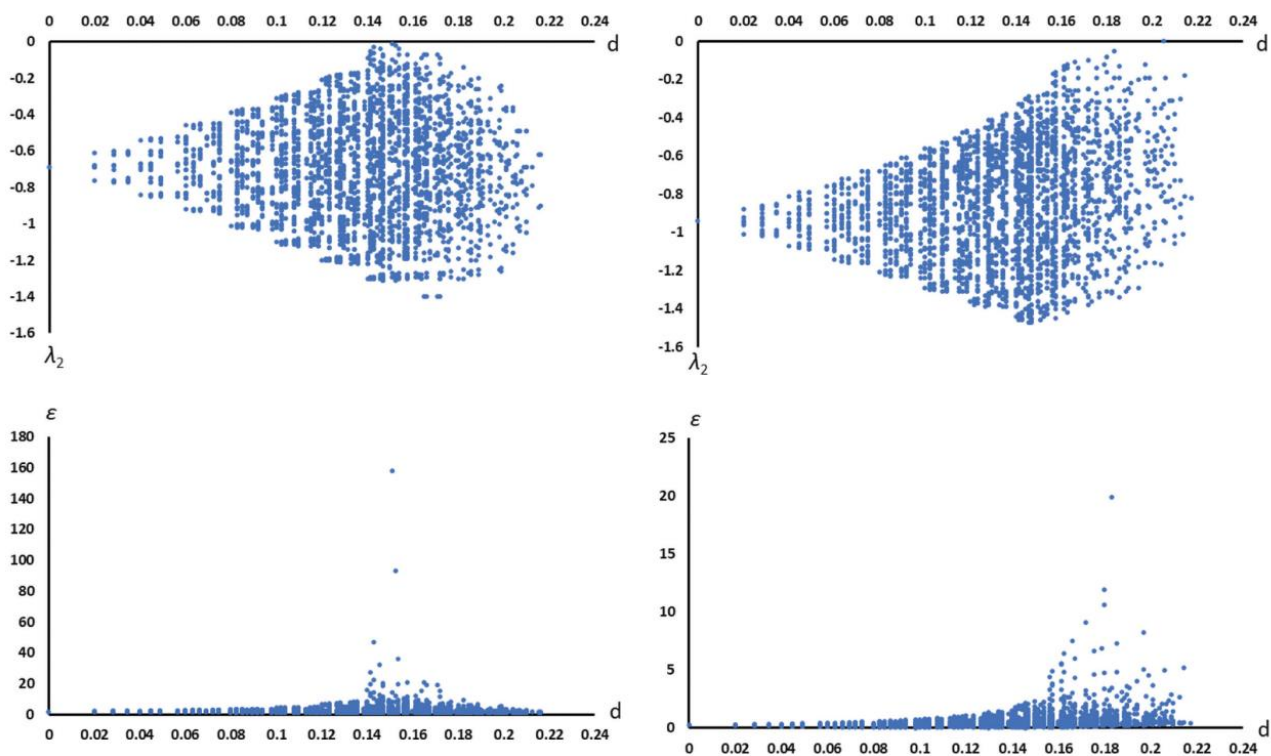


Рис. 126. Распределение промежуточного собственного значения Гессиана функции  $\rho(\mathbf{r})$  (сверху,  $e \cdot \text{Å}^{-5}$ ) и эллиптичности (снизу) в «облаках» КТ, отвечающих устойчивым взаимодействиям Cr1-C3 (слева) и Cr1-C5 (справа) в **79**, в зависимости от расстояния ядра атома углерода до квазиравновесного положения ( $d$ , Å).

#### 5.4.3. «Облачный» подход для анализа Кембриджского Банка Структурных Данных

Хотя в некоторых случаях анализ «облаков» КТ может быть проведен и при малом наборе изменений параметров (см., например, п. 5.3 и, в частности, описание бифуркатных взаимодействий при использовании изменения температуры в качестве метода эффективного сканирования ППЭ), более достоверное описание взаимодействий атома требует рассмотрения выборок большого объема. Это, с учетом нечувствительности «облачного» подхода к способу сканирования ППЭ (см. пп. 4.3.2 и 5.4.2), позволяет предположить, что информация о топологическом связывании атома или многоатомного фрагмента в некотором усредненном виде может быть получена при вариации природы окружения, как это делается в методе структурных корреляций [141]. В качестве примера можно рассмотреть ряд структур, депонированных в Кембриджском Банке Структурных Данных: анализ проводился для всех хорошо уточненных структурных моделей кристаллов, содержащих интересующий многоатомный фрагмент, при использовании модели «инвариомов» MULINV и модели промолекулы SIAM в качестве способов построения функции  $\rho(\mathbf{r})$ . Предварительно, нам

удалось показать, что функция, полученная в приближении SIAM, не только оказывается работоспособной для построения графа связности некоторых межмолекулярных взаимодействий, но и позволяет весьма неплохо аппроксимировать различные дескрипторы в критических точках [279].

Подобный систематический анализ электронной структуры соединений, депонированных в КБСД, является особенно интересным с точки зрения оценки пригодности того или иного многоатомного фрагмента для использования в направленном дизайне кристаллической упаковки методом супрамолекулярных синтонов [109,280]. Действительно, практика органической кристаллохимии предполагает, что невалентное взаимодействие, возникающее между несколькими ковалентно-связанными фрагментами, претендующих на звание «супрамолекулярного синтона», должно 1) быть достаточно прочным и направленным (т.е. иметь значимую долю ковалентного вклада) и 2) часто проявляться в сходных кристаллических структурах. При этом если первое требование обычно проверяется методами квантовой химии на модельных системах, то анализ статистики зачастую проводится исключительно на основе геометрических характеристик. Это формально не позволяет утверждать, что взаимодействие, обнаруженное в каком-то конкретном случае, встречается в кристаллических структурах статистически значимо с теми же характеристиками прочности и направленности, определяющей геометрические предпочтения. В свою очередь, «облачный» подход в применении к КБСД позволяет в рамках единой методологии оценить распределение прочности и направленности взаимодействий определенной функциональной группы или молекулы.

Применение «облачного» подхода для описания усредненного топологического связывания некоторых сольватных молекул и функциональных групп (см. Рис. 127 – Рис. 134) не только позволяет визуализировать области наиболее прочных и наиболее распространенных невалентных взаимодействий того или иного многоатомного фрагмента, но и, что более важно, устанавливает взаимосвязи между направленностью взаимодействия, его прочностью и распространенностью в кристаллах.

В качестве метрики прочности взаимодействия разумно рассмотреть значение электронной плотности в критических точках или значений плотности потенциальной энергии (в приближении Киржница-Абрамова [33,34]). На основании статистического анализа можно отдельно показать, что оценки поверхностного интеграла электронной плотности на основе схем, предложенных в разделе 4.1, в случае промолекулярной плотности

по точности не превосходят оценок прочности взаимодействий в терминах значения  $\rho(\mathbf{r}_{3,-1})$ . В дальнейших рассуждениях будет использоваться значение  $\rho(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$  – значение функции электронной плотности в критических точках (3,-1), населяющих рассматриваемое «облако». Другие метрики являются несколько затратными в вычислениях, однако демонстрируют те же тренды. В свою очередь, в качестве метрики направленности взаимодействия рассматривается значение наиболее близкой к нулю компоненты кривизны электронной плотности в критической точке (3,-1) ( $\lambda_2(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$ ), демонстрирующей, с одной стороны, влияние сторонних атомов на двухцентровое взаимодействие, а с другой – близость критической точки к бифуркации, т.е. к аннигиляции под действием любого малого шевеления потенциала, будь то колебания атомных ядер или изменения внешних полей. Наконец, под распространенностью взаимодействия с определенной геометрией подразумевается плотность «облака» критических точек, которую можно рассчитать на основании любого непараметрического ядерного оценщика функции плотности вероятности, например, в гауссовом приближении ( $p_{KDE}(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$ ).

Для прочных взаимодействий, порождаемых, например,  $\sigma$ -дыркой связей C-I и C-Br, кислым атомом водорода в молекуле  $\text{CHCl}_3$ , и кислым атомами водорода и  $\pi$ -плотностью  $\text{C}_6\text{H}_4$  кольца тетрацианохинодимера, наблюдаются как максимумы плотности «облаков»  $p_{KDE}(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$ , так и достаточно большие значения электронной плотности в критических точках. Аналогичная картина наблюдается и для распределений в молекуле ацетонитрила, хотя и в меньшей степени. Это подтверждает обычно используемый в практике кристаллохимии тезис о том, что наиболее прочные невалентные взаимодействия должны быть достаточно распространенными. В то же время, для более слабых взаимодействий, таких как взаимодействия нитро-группы, взаимодействия молекулы диметилсульфоксида, взаимодействия, порождаемые неподеленными электронными парами атомов галогена связей C-I и C-Br, взаимодействия атомов хлора молекулы  $\text{CHCl}_3$ , взаимодействия атомов бензольного кольца, их прочность не согласуется с их распространенностью. Так, например, для связей  $\text{C}_{sp^2}\text{-I}$  и  $\text{C}_{sp^2}\text{-Br}$  наблюдаются явно выраженные накопления «облаков» над и под плоскостью заместителей атома углерода, однако отсутствуют соответствующие максимумы прочности в терминах  $\rho(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$ . Для молекулы хлороформа даже оказывается, что наиболее распространенные геометрии взаимодействий атомов хлора характеризуются пониженной

прочностью. Аналогичный результат обнаруживается и при изучении невалентных взаимодействий атома никеля в плоскоквадратном окружении [281].

Вместе с тем, для регионов более слабых взаимодействий этих функциональных групп и молекул (и многих других) обнаруживается, что минимумы плотности «облака» критических точек весьма хорошо совпадают с максимумами распределения промежуточного собственного значения Гессиана электронной плотности  $\lambda_2(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$ . Иными словами, распространенность определенной геометрии взаимодействия оказывается тем меньше, чем больше ненаправленность (многоцентровость) взаимодействия и чем ближе его топологическое связывание к исчезновению за счет вырождения критической точки. Это хорошо видно для распределений в области взаимодействий атомов хлора  $\text{CHCl}_3$ , взаимодействий атомов водорода диметилсульфоксида, взаимодействий атомов углерода молекулы  $\text{MeCN}$ , взаимодействий атомов молекулы бензола. Особенно явно зависимость плотности «облаков» КТ от кривизны электронной плотности наблюдается для нитрогруппы: в регионах с наименьшей плотностью «облаков» (например, между атомами азота и кислорода) электронная плотность оказывается наиболее полой. В частности, в области в окрестности максимума плотности «облаков»  $\rho_{\text{KDE}}(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$  на атоме азота нитрогруппы, отвечающего взаимодействиям с  $\pi$ -плотностью нитрогруппы, критические точки близки к вырожденному состоянию, что говорит о ненаправленном характере таких взаимодействий. Таким образом, на основании данных для некоторых молекул и функциональных групп можно заключить, что повышенная прочность взаимодействия необязательно отвечает его распространенности (например, оно может быть вынужденным), которую определяет, скорее, его направленность в терминах степени пологости функции электронной плотности.

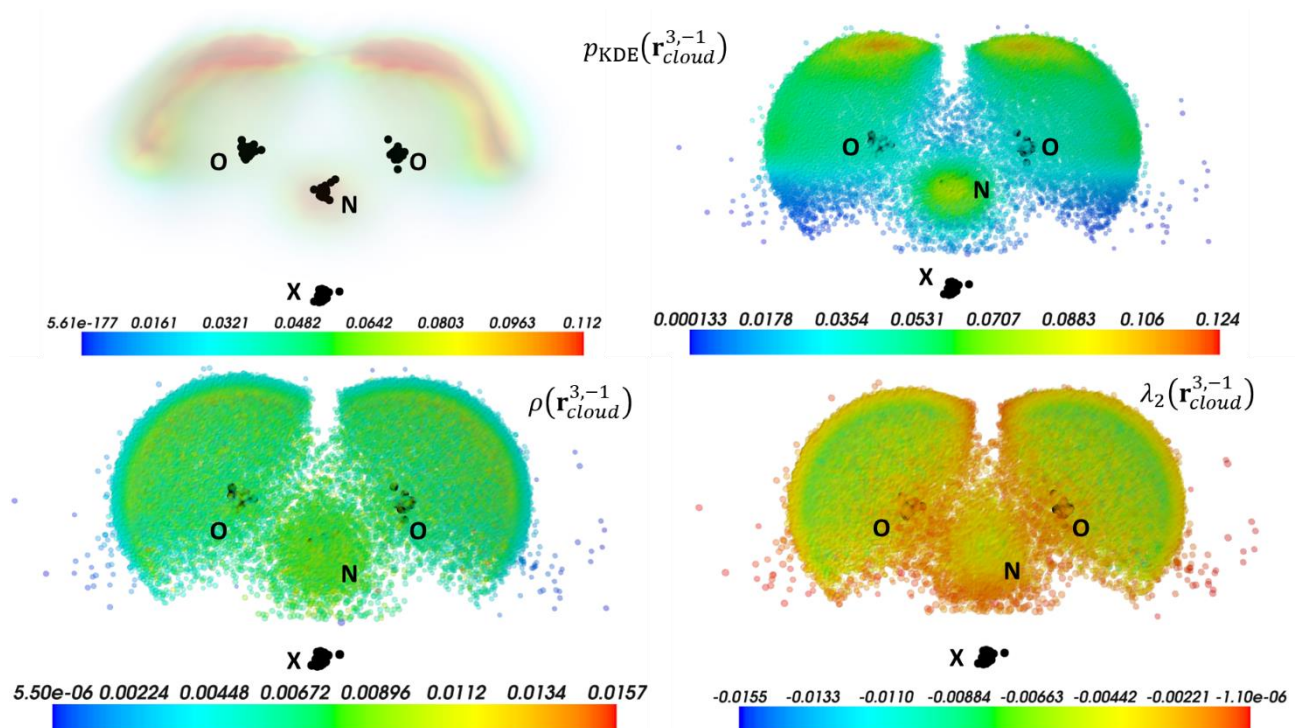


Рис. 127. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для нитрогруппы, связанной с атомом X=C,N.

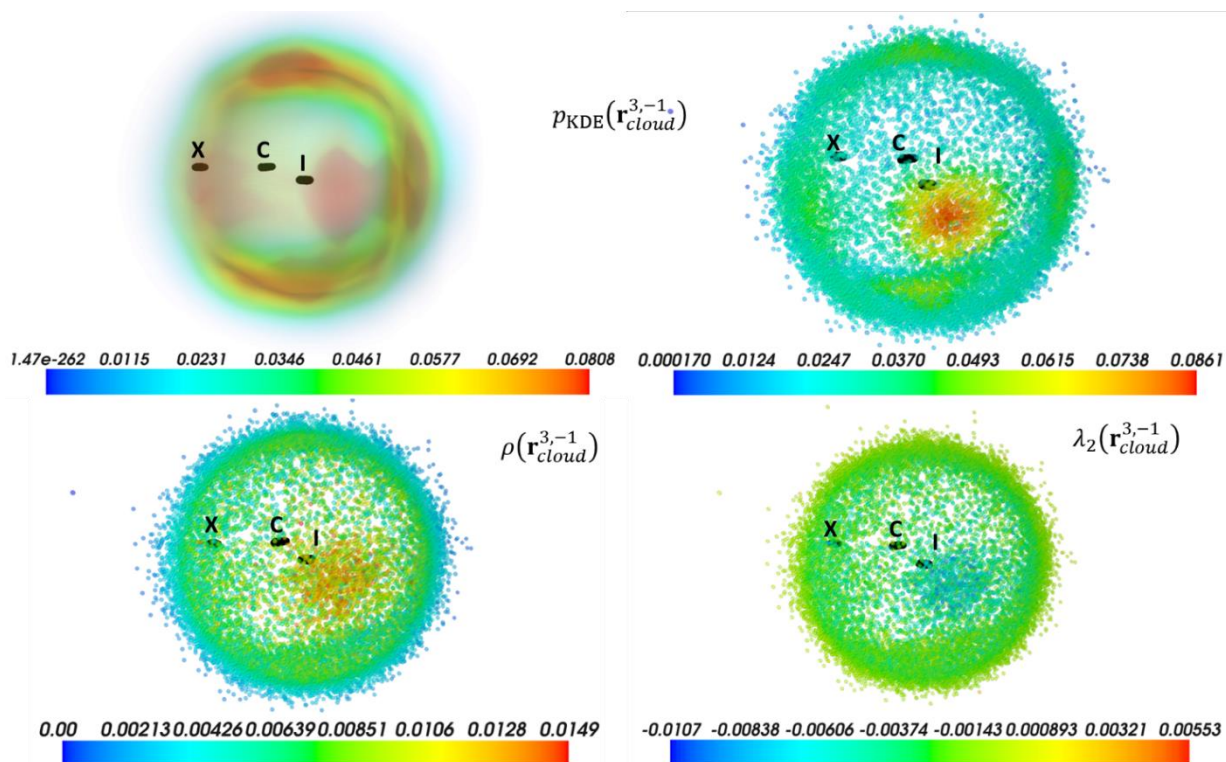


Рис. 128. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для связи C<sub>sp2</sub>-I, связанной с неводородным атомом X.

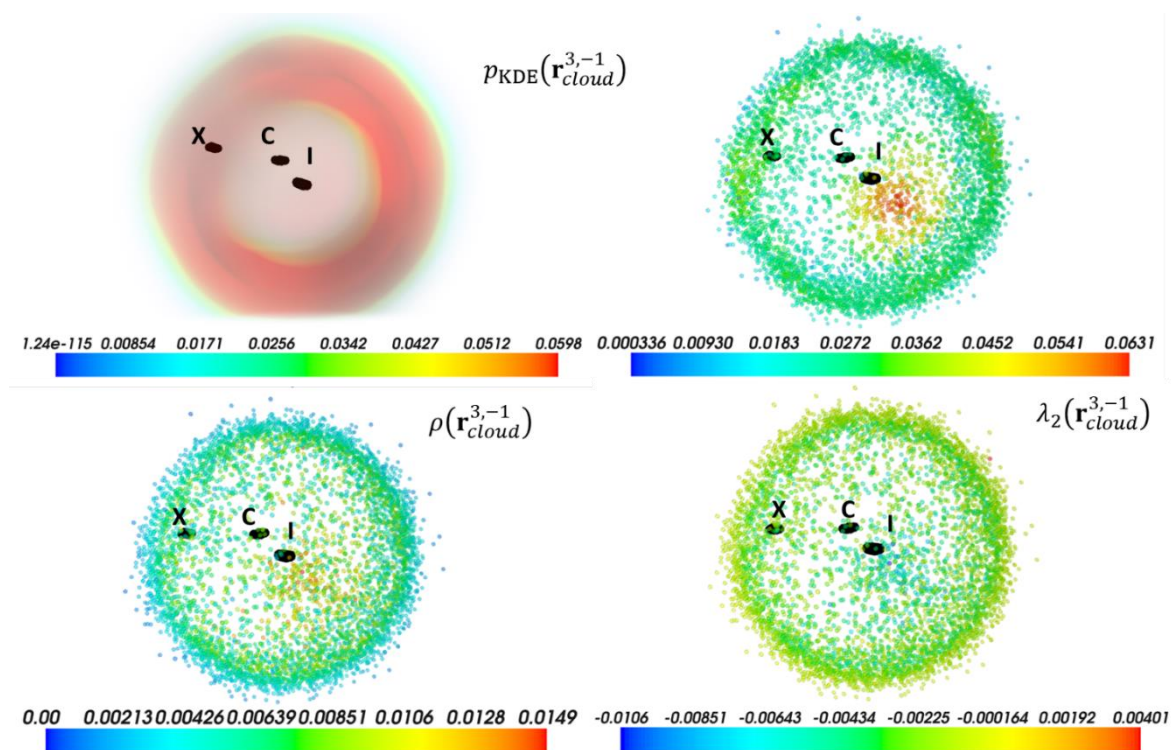


Рис. 129. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для связи  $C_{sp^3}$ -I, связанной с неводородным атомом X.

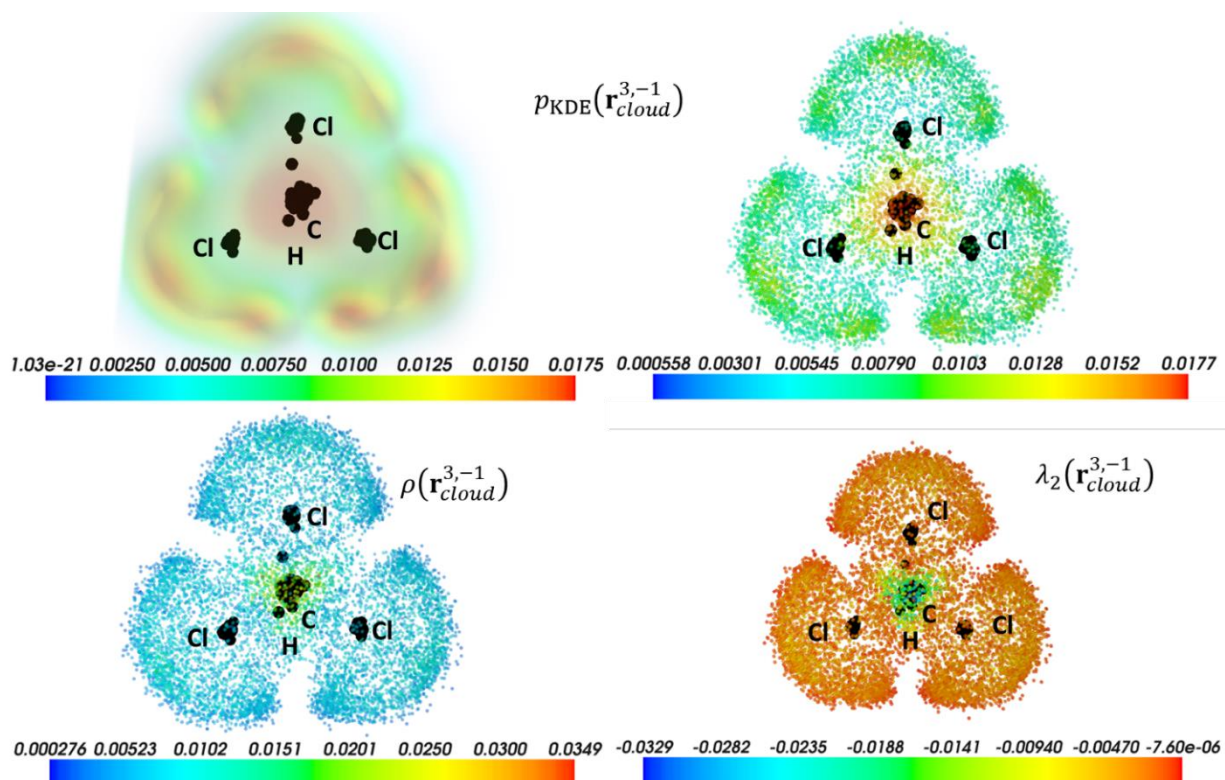


Рис. 130. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для молекулы  $CHCl_3$ .

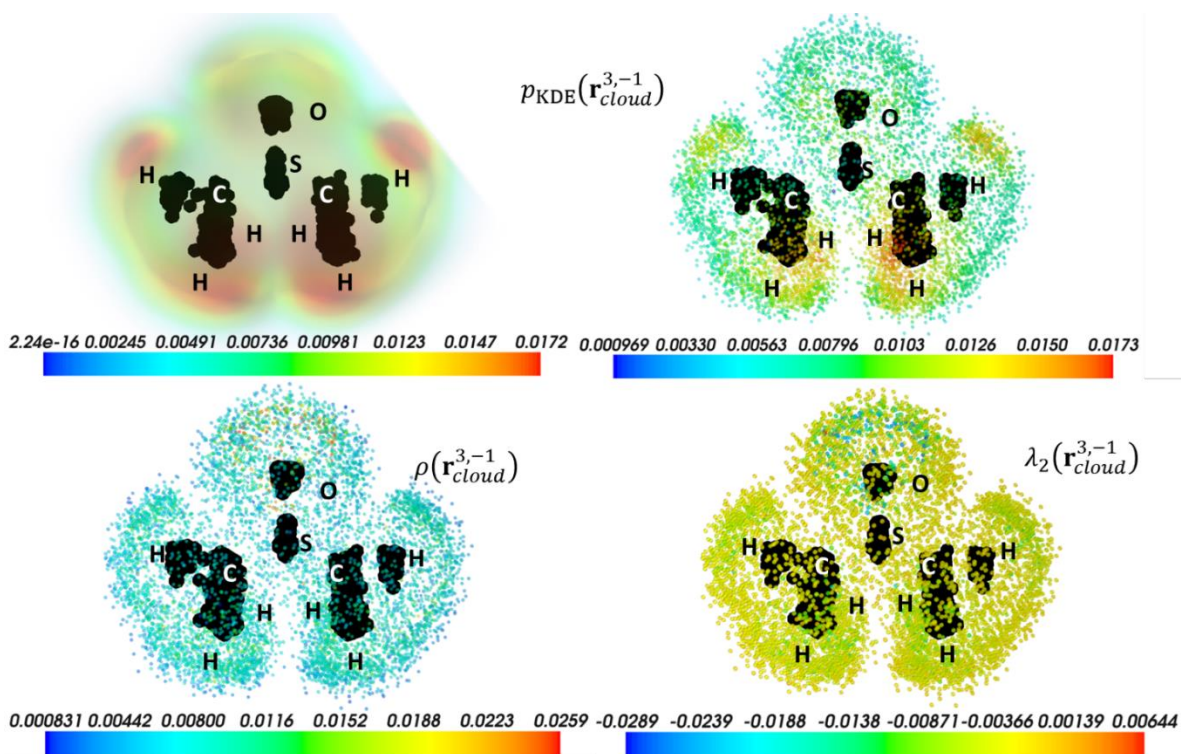


Рис. 131. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для молекулы диметилсульфоксида.

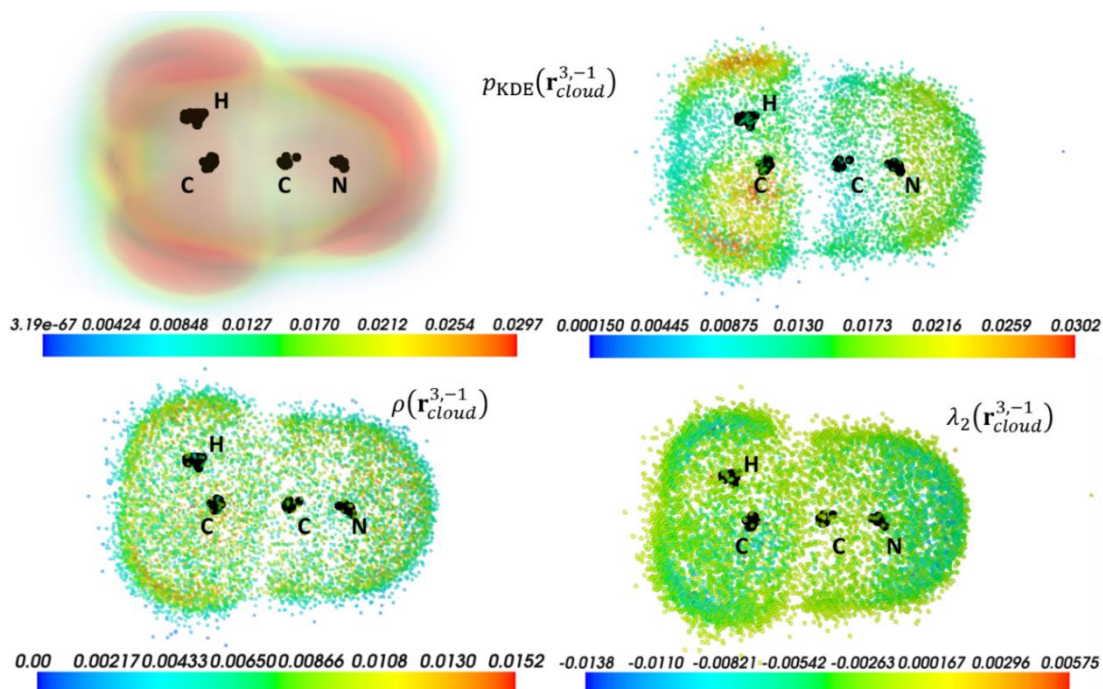


Рис. 132. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для молекулы ацетонитрила.



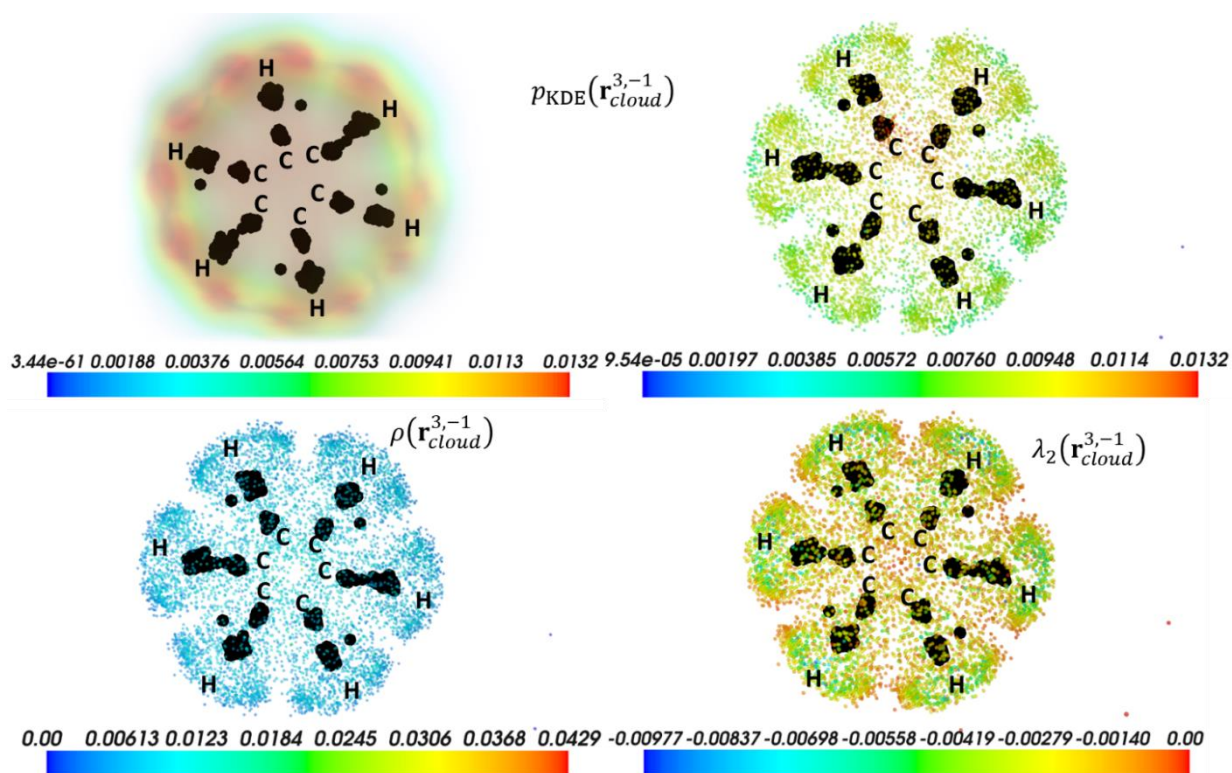


Рис. 133. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для молекулы бензола.

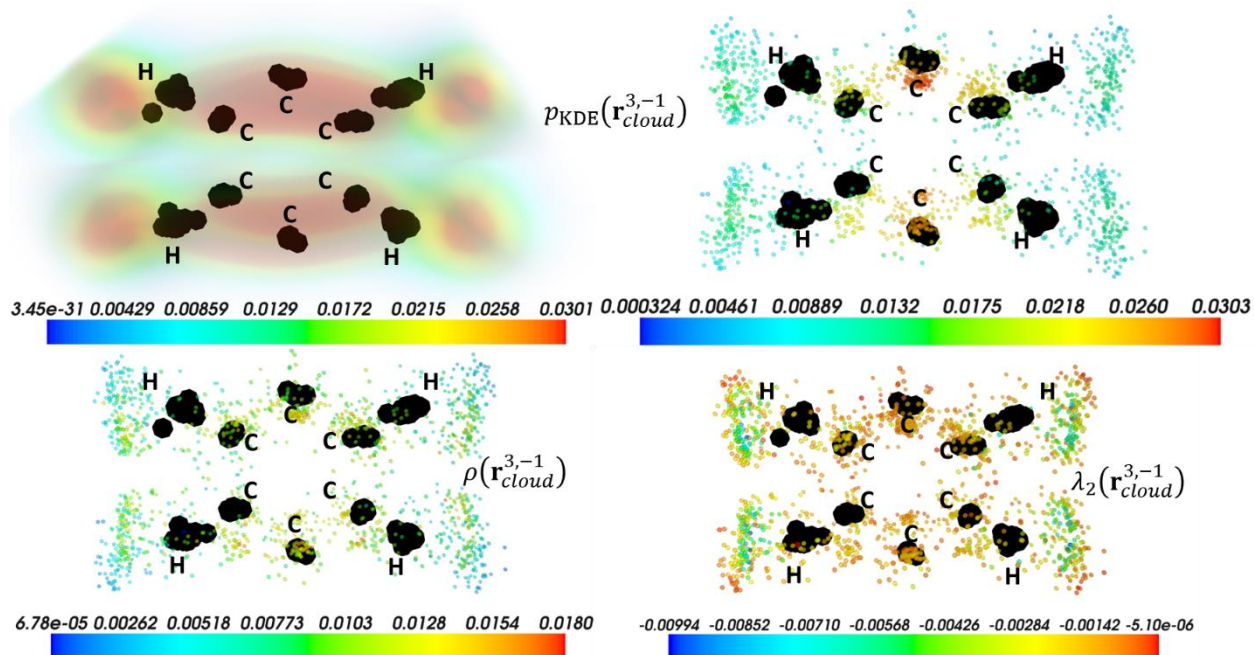


Рис. 134. Характеристики «облаков» критических точек (3,-1) функции электронной плотности в модели SIAM для  $C_6H_4$  фрагмента молекулы тетрацианохинодиметана.

Естественно, вывод о влиянии направленности взаимодействия на его распространенность можно было бы считать очевидным, если бы речь шла о конкретном типе взаимодействия. Например, геометрические контакты, отвечающие взаимодействиям С-Н...О, чаще всего отвечают углу СНО порядка 135°, тогда как прочные С-Н...О водородные связи с углом в 180° встречаются в КБСД крайне редко, что связано с химической ангажированностью структурных данных. Так, соединения монозамещенного ацетилена с кислым атомом водорода пользуются меньшей популярностью у синтетиков и встречаются в КБСД гораздо реже, чем соединения, содержащие метиленовые группы. Хотя среднее ожидаемое значение угла СНО также легко объяснить относительно низкой прочностью таких взаимодействий и их возможностью подстраиваться под более прочные взаимодействия, величина в 135°, очевидно, не отвечает какому-то особому геометрическому предпочтению. Это подтверждается пологостью максимума в распределении углов СНО.

В свою очередь в рамках анализа «облаков» критических точек собирается информация обо всех возможных типах невалентных взаимодействий заданного фрагмента, для которых отсутствует какая-либо априорная информация об их природе. Можно уверенно полагать, что репрезентативность выборки взаимодействий в этом случае существенно выше, чем при анализе конкретного типа взаимодействия: тогда как КБСД наполняется относительно предсказуемо – работами с определенными классами соединений, – распределение кристаллических упаковок в ней остается случайным. Вероятность геометрии невалентных взаимодействий заданного фрагмента определяется из числа возможностей образовать взаимодействие с любой имеющейся в кристаллах с заданным фрагментом функциональной группой.

Говоря о нитрогруппе, нельзя не отметить наличие нескольких максимумов  $p_{\text{KDE}}(\mathbf{r}_{\text{cloud}}^{3,-1})$ , что свидетельствует о наличии определенных геометрических предпочтениях этой функциональной группы к образованию невалентных взаимодействий. Этот неочевидный факт является особенно важным с учетом распространенного среди кристаллохимиков мнения о том, что нитрогруппа «подстраивает» свои взаимодействия под требования кристаллической упаковки, например – под принцип плотнейшей упаковки, являющийся классическим объяснением строения кристаллов высокоэнергетических соединений. Для подобных соединений значительную роль, в частности, играют межмолекулярные взаимодействия NO<sub>2</sub>...O<sub>2</sub>N типа, геометрические предпочтения которых зачастую считаются недостаточно выраженными. Тем не менее, анализ кристаллических

структур, содержащих подобные типы межмолекулярных контактов, при помощи алгоритмов кластеризации и с использованием «облачного» подхода [282], показывает (Рис. 135), что взаимодействия  $\text{NO}_2 \dots \text{O}_2\text{N}$  приводят к образованию вполне различных супрамолекулярных конформеров, причем наименее заселенным оказывается кластер структур с взаимодействиями  $\text{O} \dots \pi$  (кластер А), характеризующимися наиболее пологой функцией электронной плотности в критических точках (3,-1).

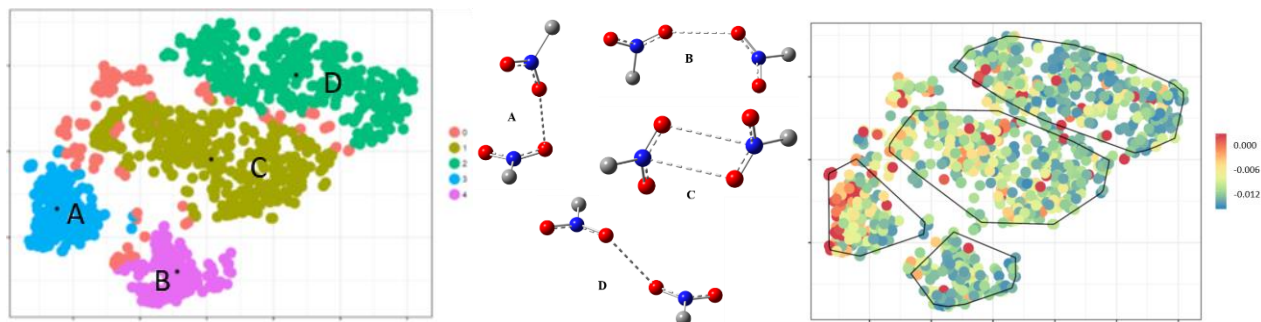


Рис. 135. Кластеризация геометрий  $\text{NO}_2 \dots \text{O}_2\text{N}$  фрагментов (слева), наиболее репрезентативные представители (центры) соответствующих кластеров (в центре), распределение  $\lambda_2(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$  по КТ (3,-1), отвечающих взаимодействиям  $\text{NO}_2 \dots \text{O}_2\text{N}$ , для функции электронной плотности, построенной в модели MULINV (справа).

## **6. Другие приложения разработанных методов для анализа структур кристаллов и их свойств**

Основное практическое значение разработанных методов, очевидно, заключается в возможности выявления и оценки прочности топологического связывания и его вклада в стабилизацию структуры многоатомных систем. Продемонстрированная в п. 2.2.2 точность предлагаемых метрик оказалась весьма полезна при изучении слабых невалентных взаимодействий и связанных с ними вопросов, возникающих в ходе систематических кристаллохимических исследований различных классов органических и элементоорганических соединений.

В частности, в данной главе суммируются результаты исследований различных невалентных взаимодействий и их роли в стабилизации молекулярных и супрамолекулярных конформаций. В разделе 6.1 речь идет об изучении влияния слабых невалентных взаимодействий на конформации молекул, в том числе биологически активных соединений. При этом особое внимание уделено конкуренции внутримолекулярных невалентных взаимодействий и эффектов среды, нередко приводящей к стабилизации достаточно невыгодной конформации молекулы и формальному упрочнению внутримолекулярных топологических связей. Раздел 6.2 расширяет изложение результатов по слабым внутримолекулярным взаимодействиям для объяснения фотофизических свойств конформационно лабильных органических соединений. Раздел 6.3 посвящен некоторым более прочным, структурообразующим взаимодействиям с явными геометрическими предпочтениями.

## 6.1. Невалентные взаимодействия и конформация молекул

При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [283, 285, 286, 288, 292-294]<sup>15</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования

В целом, использование аппарата ТАМ для решения вопросов, связанных с выделением вклада того или иного связывающего взаимодействия в стабилизацию определенного расположения атомных ядер в пространстве, является в настоящее время достаточно распространенным. Однако в подавляющем большинстве случаев, эти работы основываются на аппарате анализа критических точек  $\rho(\mathbf{r})$  (типа схемы (39)), который уступает по точности разработанным в настоящем исследовании методикам (см. главы 2 и 3). Именно поэтому важной представляется дальнейшая демонстрация работоспособности схем (26) и (27) (см. п. 2.2.2) и логичности получаемых на их основе выводов.

---

<sup>15</sup> [283] Dolgushin F.M., Goloveshkin A.S., Ananyev I.V., Osintseva S.V., Torubaev Y.V., Krylov S.S., Golub A.S. Interplay of noncovalent interactions in antiseptic quaternary ammonium surfactant Miramistin // Acta Crystallogr. — 2019. — Vol. C75, no. 4. — P. 402–411. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 15%.

[285] Epishina M.A., Kulikov A.S., Fershtat L.L., Ananyev I.V., Makhova N.N. Synthesis of new pharmacologically oriented heterocyclic ensembles, [2-(1H-pyrazol-1-yl)thiazol-4-yl]furoxans // Mendeleev Commun. — 2019. — Vol. 29, no. 3. — P. 288–291. 0.2 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

[286] Druzina A.A., Zhidkova O.B., Dudarova N. V., Kosenko I.D., Ananyev I.V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Synthesis and Structure of Nido-Carboranyl Azide and Its “Click” Reactions // Molecules. — 2021. — Vol. 26, no. 3. — P. 530-1–530-14. 0.9 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 15%.

[288] Teslenko F.E., Churakov A.I., Larin A.A., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Route to 1,2,4- and 1,2,5-oxadiazole ring assemblies via a one-pot condensation/oxidation protocol // Tetrahedron Lett. — 2020. — Vol. 61, no. 13. — P. 151678-1–151678-5. 0.3 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

[292] Titenkova K.Y., Shaferov A.V., Larin A.A., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I.V., Fershtat L.L. Tandem acid-promoted intramolecular azide-hydrazone electrocyclization/hydrolysis approach for the synthesis of N-Aminotetrazoles // Tetrahedron. — 2022. — Vol. 103, no. 1. — P. 132563-1–132563-16. 1 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 15%.

[293] Bystrov D.M., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Direct Synthesis of N-(1,2,5-Oxadiazolyl)hydrazones through a Diazotization/Reduction/Condensation Cascade // J. Org. Chem. — 2020. — Vol. 85, no. 23. — P. 15466–15475. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 25%.

[294] Druzina A.A., Kosenko I.D., Zhidkova O.B., Ananyev I.V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Novel Cobalt Bis(dicarbollide) Based on Terminal Alkynes and Their Click-Reactions // Eur. J. Inorg. Chem. — 2020. — Vol. 2020, no. 27. — P. 2658–2665. 0.45 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

В частности, в рамках этой части работы было показано, что влияющая на функциональные свойства конформация многих биологически активных соединений, в том числе потенциально обладающих антисептическими и антибактериальными свойствами, определяется слабейшими внутримолекулярными невалентными взаимодействиями (включая такие как Н...Н связи).

#### 6.1.1. Влияние слабых внутримолекулярных невалентных взаимодействий

Так, методами теории функционала плотности (PBE0-D3/6-311++G(d,p)) для бензилдиметил{3-[(1-оксотетрадецил)амино]пропил}аммония – катиона, известного в виде моногидрата соответствующего хлорида как антисептический препарат Мирамистин, было установлено наличие двух минимумов на ППЭ, отличающихся конформацией гидрофильной части [283] (Рис. 136). При этом важно, что обе структуры фактически не изменяются при учете эффектов неспецифической сольватации (SCRF-PCM, диэлектрическая проницаемость воды), а один из конформеров, энергия которого с учетом энергии нулевых колебаний ниже на 1 ккал·моль<sup>-1</sup>, наблюдается и в конденсированной фазе – в кристаллической форме Мирамистина **80**.

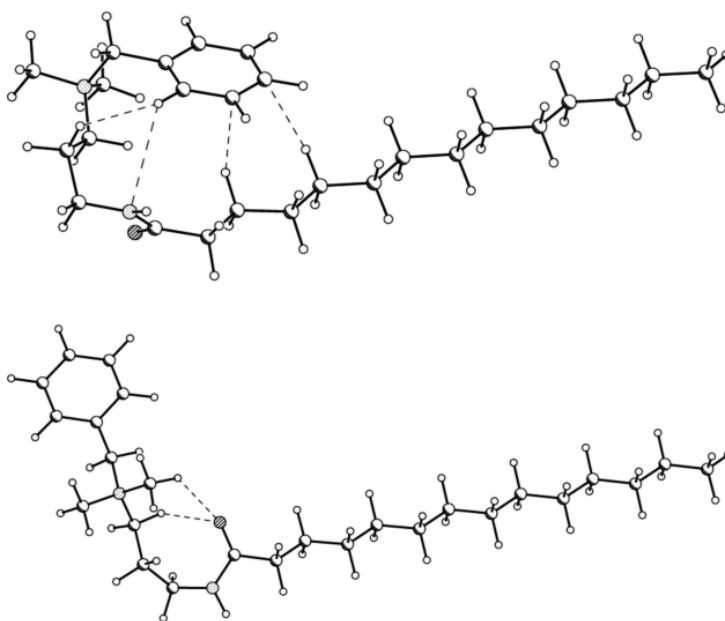


Рис. 136. Более (наверху) и менее (внизу) стабильный конформер катиона Мирамистина.

В рамках ТАМ анализа, для обеих структур обнаруживаются внутрикатионные топологические связи, отвечающие СН...π, СН...N и Н...Н невалентным взаимодействиям в

более стабильном конформере и СН...О взаимодействиям в менее стабильном. Различие в энергии невалентных взаимодействий весьма неплохо аппроксимирует разницу по энергии конформеров: суммарное значение  $E_{int}$  составляет  $-2.3$  и  $-1.4$  ккал·моль<sup>-1</sup> в более и менее стабильном конформере, соответственно.

Таким образом, можно предположить, что структура катиона **80** в основном определяется невалентными взаимодействиями, а не полярностью среды. Другими словами, более стабильная конформация должна наблюдаться и в других конденсированных состояниях, что хорошо согласуется с результатами таких физико-химических методов исследования как ЯМР-спектроскопия и ИК-спектроскопия, указывающих на 1) сближенность амидной функции катиона Мирамистина и других сурфактантов этого ряда к границе раздела вода/мицелла и 2) разворот бензильной группы внутрь мицеллярной полости [284].

Аналогично, была продемонстрирована роль невалентных взаимодействий в стабилизации конформации биологически активной (потенциального антибиотика) гетероциклической системы **81**, содержащей тиазол-фуроксанный фрагмент [285] (Рис. 137, слева). По данным рентгенодифракционного исследования монокристалла **81** фенильный, фуроксанный и тиазольный фрагменты не находятся в одной плоскости (торсионные углы C7C6C1C2 и C1C2C3N3 составляют, соответственно,  $46.0(3)$  и  $28.2(3)^\circ$ ), что указывает на нарушение  $\pi$ -сопряжения по сравнению с тиазолил-пиразольным фрагментом (угол разворота S1C5N4N5 равен  $10.3(2)^\circ$ ). По данным расчета на уровне PBE0-D3/6-311++G(d,p) подобная конформация оказывается фактически идентична таковой в газовой фазе (взвешенное среднеквадратическое отклонение составляет менее  $0.23 \text{ \AA}$ , Рис. 138).

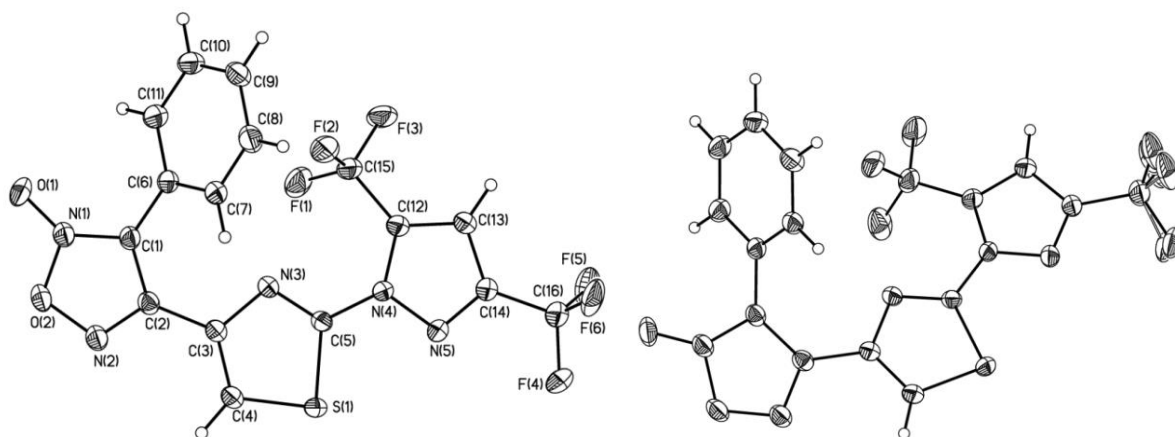


Рис. 137. Общий вид изученного тиазолил-фуроксана в кристалле **81** (слева) и вид с явным указанием разупорядочения одной из CF<sub>3</sub> групп (справа).

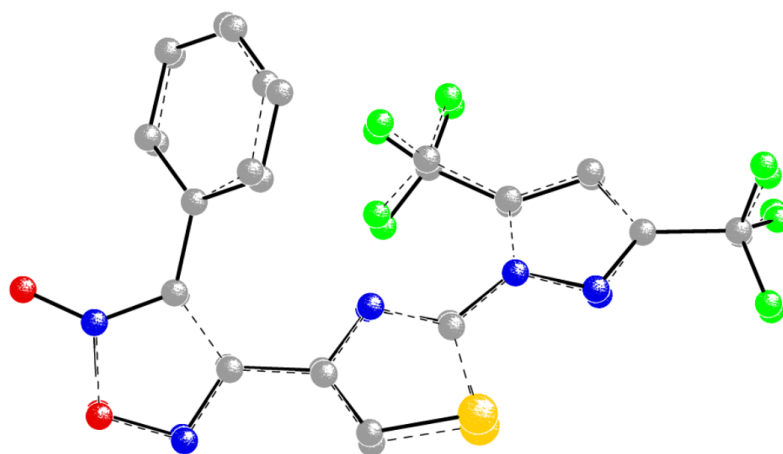


Рис. 138. Наилучшее среднеквадратическое наложение молекулярной конформации в кристалле **81** (жирные линии) и равновесной молекулы в газовой фазе (пунктирные линии).

По данным анализа в рамках ТАМ для изолированной молекулы в равновесной геометрии наблюдаемую конформацию стабилизирует набор внутримолекулярных невалентных взаимодействий (Рис. 139, слева), наибольший интерес из которых представляют взаимодействия между двумя электроотрицательными атомами F...N. Связывающая природа последних подтверждается как расчетом парных *in situ* энергий межатомных взаимодействий в рамках подхода IQA, так и меньшей амплитудой атомных смещений вовлеченных в упомянутые взаимодействия атомов F1 и F2 по сравнению с атомами фтора разупорядоченной CF<sub>3</sub> группы (Рис. 137, справа).

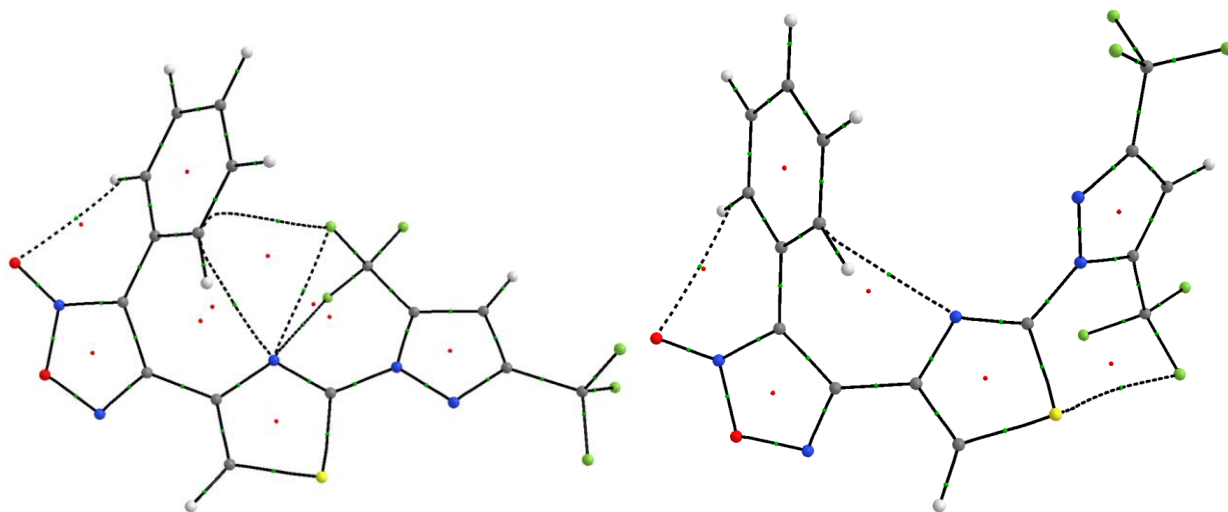


Рис. 139. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ, для более (слева) и менее (справа) стабильного конформера изученного тиазолил-фуросана **81**. Пунктирные связевые пути отвечают внутримолекулярным невалентным взаимодействиям.



Сканирование ППЭ вдоль позволило локализовать еще один минимум – конформер со значением торсионного угла S1C5N4N5 в  $105^\circ$  (Рис. 139, справа) и без упомянутых взаимодействий F...N. Энергия этого конформера оказывается на  $3.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  ( $3.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  с учетом энергии нулевых колебаний) выше, причем сумма энергий невалентных взаимодействий в нем также оказывается меньше по абсолютной величине (на  $1.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Можно заключить, что внутримолекулярные невалентные взаимодействия F...N играют решающую роль в стабилизации конформации молекулы, наблюдаемой в кристалле.

Роль внутримолекулярных невалентных взаимодействий в стабилизации конформации молекулы в кристалле была продемонстрирована и для замещенного заряд-скомпенсированного нидо-ортокарборана **82** (Рис. 140, слева), являющегося прекурсором агентов бор-нейтронозахватной терапии [286]. Для этого соединения по данным рентгенодифракционного исследования в кристалле реализуется компактная конформация с коротким геометрическим контактом между терминальным атомом азота азидогруппы и т.н. «экстра» атомом водорода (H1C...N4  $3.089 \text{ \AA}$ ).

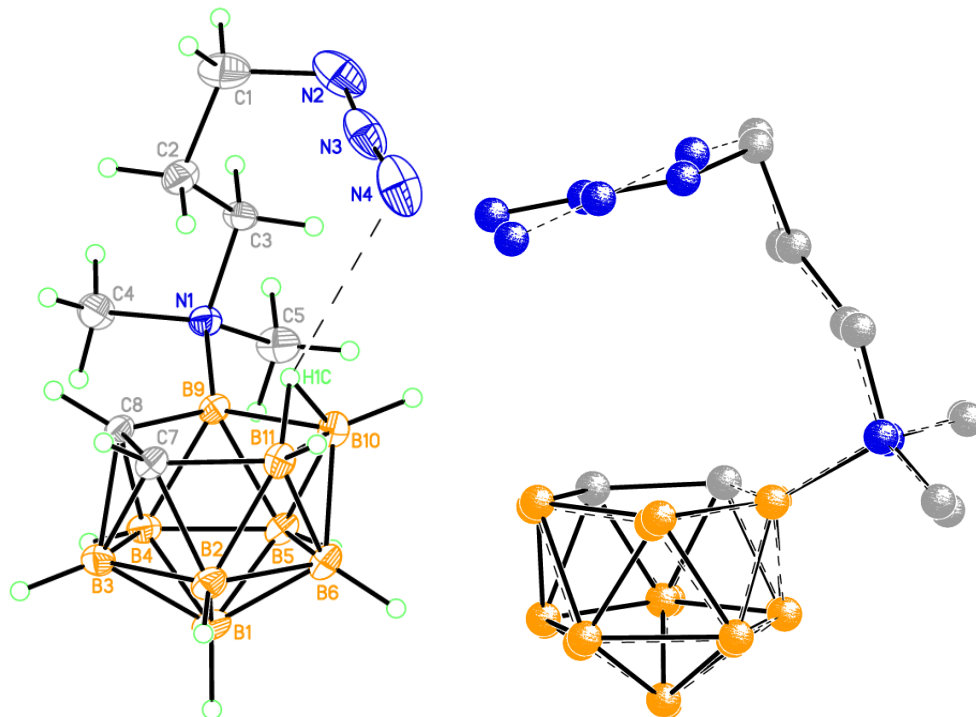


Рис. 140. Общий вид замещенного заряд-скомпенсированного нидо-ортокарборана **82** в кристалле (слева, пунктиром показан геометрический контакт, отвечающий предполагаемому внутримолекулярному невалентному взаимодействию) и наилучшее среднеквадратическое оптимизированной в газовой фазе (пунктирные линии) и кристаллической (жирные линии) конформации (справа).

По данным расчета на уровне PBE0-D3/def2TZVP конформация молекулы **82**, наблюдаемая в кристалле, слабо отличается от таковой в газовой фазе (среднеквадратическая разница для неводородных атомов составляет 0.17 Å, Рис. 140, справа), при этом расстояние H1C...N4 в изолированной равновесной структуре лишь немногим таковым в кристалле (3.217 Å). Другими словами, основными факторами стабилизации должны выступать внутримолекулярные эффекты. Анализ теоретической функции электронной плотности в рамках ТАМ (Рис. 141) действительно демонстрирует наличие внутримолекулярных взаимодействий H1C...N4 и H...H типа, причем последнее является чрезвычайно слабым (менее 0.5 ккал·моль<sup>-1</sup> по модулю), тогда как энергия взаимодействия с азидогруппой составляет -2.1 ккал·моль<sup>-1</sup>. Важно, что связевый путь взаимодействия H1C...N4 в значительной степени искривлен в области азидогруппы, что указывает на относительно пологий характер функции  $\rho(\mathbf{r})$  в этой области и, соответственно, многоцентровый характер взаимодействия. По аналогии с предыдущими работами, затрагивавшими проблематику невалентных взаимодействий «экстра» атома водорода в нидо-карборанах [287], можно предположить, что топологическая связь H1C...N4 является отражением В-Н... $\pi$  взаимодействия. Так, заряды топологических атомов H1C, N4 и N3 составляют -0.56, +0.12 и -0.16, соответственно, что не позволяет считать указанное взаимодействие следствием водородной связи.

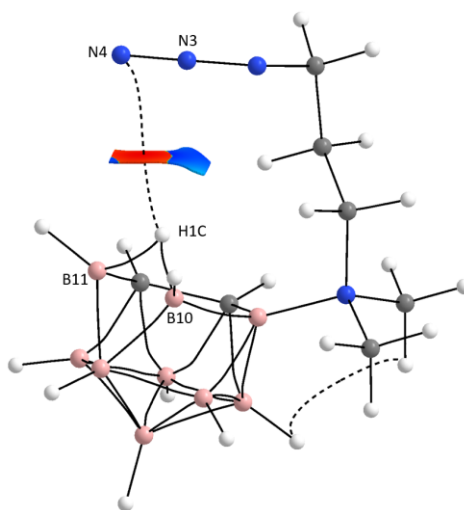


Рис. 141. Исоповерхность функции RDG (0.4) в области взаимодействия H1C...N4, раскрашенная в значения функции  $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$  (красный – отрицательные значения, синий – положительные значения) и граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности, для изолированной оптимизированной конформации молекулы **82**.

### 6.1.2. Вынужденное упрочнение внутримолекулярных невалентных взаимодействий под действием супрамолекулярных сил

Важность анализа прочности невалентных взаимодействий именно в седловых точках ППЭ была продемонстрирована [288] на примере другой биологически активной системы - замещенного (1,2,4-оксадиазолил)фуразана **83** (Рис. 142). Так, по данным рентгенодифракционного исследования монокристалла соединения молекула характеризуется сильно уплощенной конформацией: наибольший выход неводородных атомов гетероциклов из их среднеквадратической плоскости не превышает 0.10 Å, торсионные углы O3C12C13C14, C2C1C11N5, N2C2N3C3 и N3C3C4C5 составляют, соответственно, 0.6, 6.2, 1.8 и 1.7°. Такая геометрия приводит к образованию ряда укороченных внутримолекулярных контактов, из анализа которых можно предположить наличие внутримолекулярной N3-H...N5 водородной связи (H...N5 2.095 Å, угол NHN 127.0°), взаимодействия N2...O2 (2.731(4) Å) и взаимодействия H...H между атомами водорода при атомах N3 и C5 (1.842 Å). Последнее особенно интересно с учетом дискуссионного характера таких взаимодействий [60,289–291] и формального положительного заряда для атома водорода при электроотрицательном атоме азота.

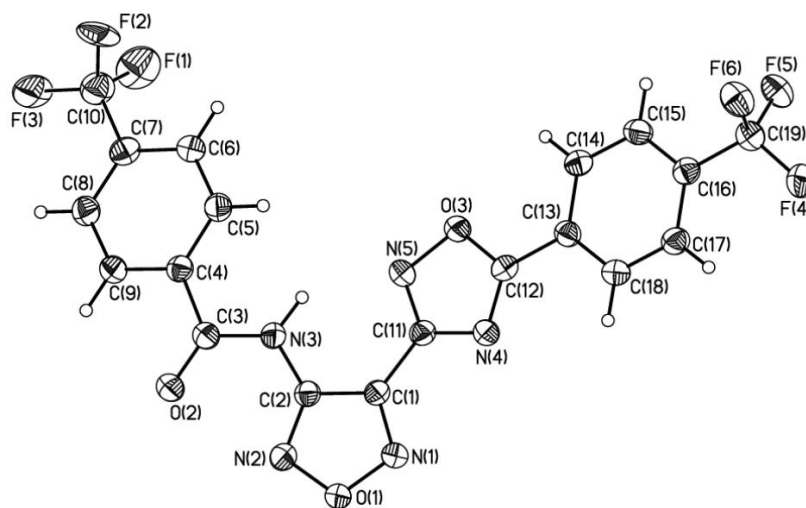


Рис. 142. Общий вид молекулы изученного замещенного (1,2,4-оксадиазолил)фуразана **83** в кристалле.

Полная оптимизация геометрии соединения (PBE0-D3/6-311++G(d,p)), однако, приводит к совершенно иной конформации молекулы (Рис. 143): торсионные углы N2C2N3C3 и N3C3C4C5 составляют, соответственно, -1.2° и -18.7°. При этом частичная оптимизация для конформации из кристалла (координаты атомов водорода) дает структуру с энергией на 3.1

ккал·моль<sup>-1</sup> выше. Искажение уплощенной конформации молекулы при переходе в газовую фазу может быть следствием а) стерического отталкивания атомов (см. обсуждение геометрии межатомных контактов выше), б) отсутствия специфических межмолекулярных взаимодействий и в) отсутствия эффектов неспецифической сольватации. Последний фактор исключается из рассмотрения расчетами в рамках модели SCRF-PCM (диэлектрическая проницаемость воды): полная оптимизация геометрии не приводит к существенному изменению конформации по сравнению с конформацией в газовой фазе. Геометрический анализ кристаллической упаковки, тем не менее, указывает на наличие межмолекулярных взаимодействий, которые могли бы способствовать уплощению конформации. В частности, в кристалле образуются слои из молекул, стабилизированные сильными  $\pi\cdots\pi$  стекинг взаимодействиями (расстояния между среднеквадратическими плоскостями молекул менее 3.15 Å, Рис. 144).

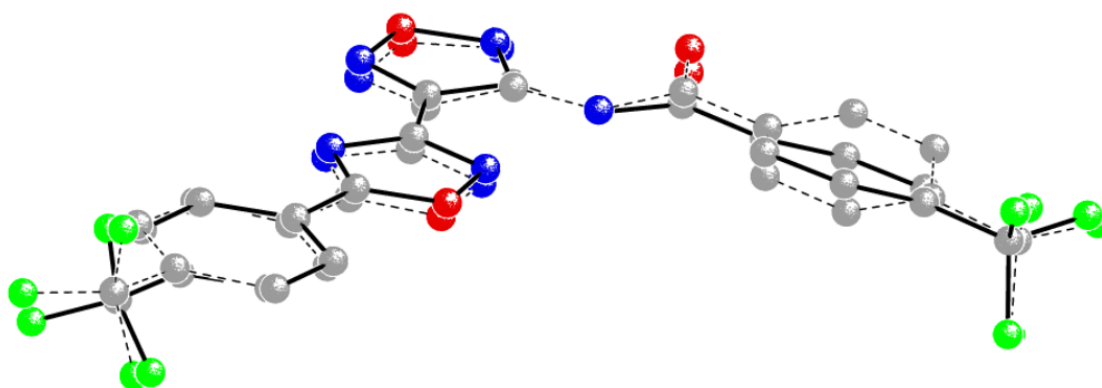


Рис. 143. Наилучшее среднеквадратическое наложение молекулярной конформации **83** в кристалле (пунктирные линии) и равновесной молекулы в газовой фазе (жирные линии).

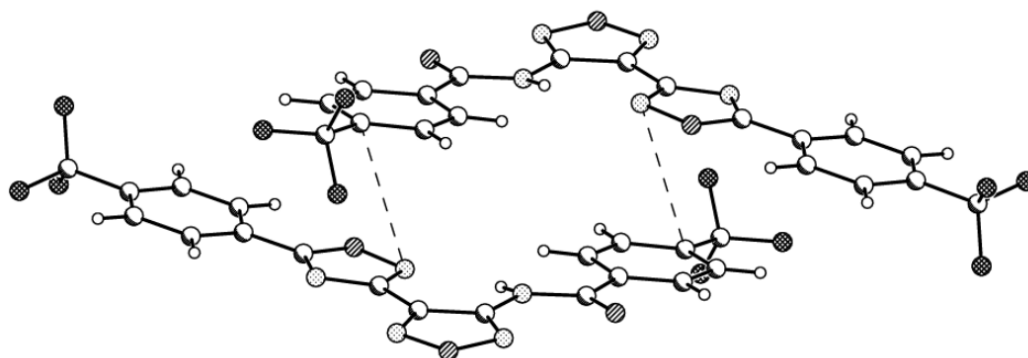


Рис. 144. Стекинг взаимодействия между молекулами **83** в кристалле.

По данным анализа в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности плоская (из кристалла с учетом оптимизированных координат атомов водорода) и равновесная конформации молекулы характеризуются идентичными графами связности атомов (Рис. 145). Оценки энергии невалентных взаимодействий при этом демонстрируют большую их прочность в случае плоской конформации (на  $0.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $-12.2$  против  $-11.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), что очевидно связано с уменьшением межъядерных расстояний при уплощении. Отметим, что наибольший вклад в прочность внутримолекулярных невалентных взаимодействий вносит водородная связь N3-H...N5 (до 80%). Это явно указывает на несостоятельность оценок прочности невалентных взаимодействий по разработанным методикам на основании свойств топологического связывания, получаемых вне седловых точек на ППЭ.

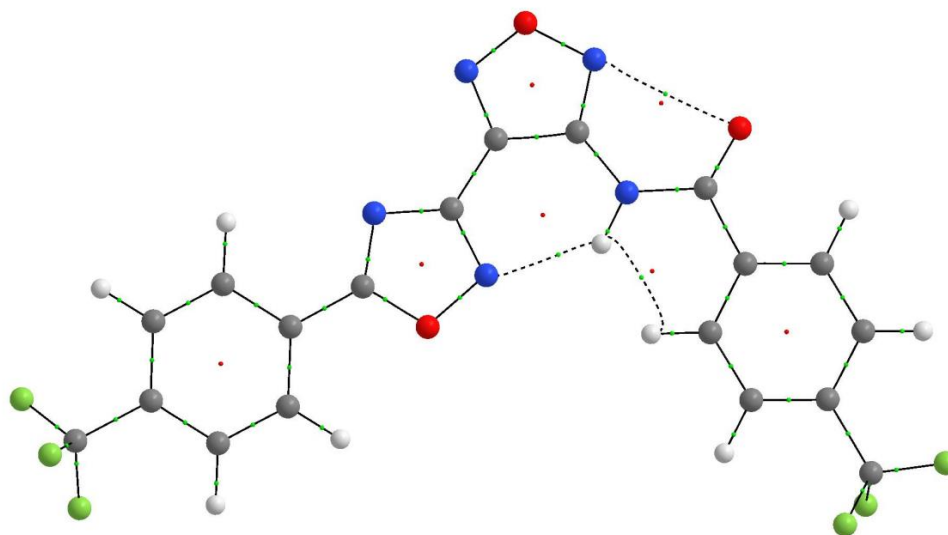


Рис. 145. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ, для равновесной газофазной конформации **83**. Пунктирные связевые пути отвечают внутримолекулярным невалентным взаимодействиям. Красные и зеленые точки отвечают, соответственно, КТ (3,+1) и (3,-1) функции  $\rho(\mathbf{r})$ .

Тем не менее, по данным расчета межатомных *in situ* энергий в рамках подхода IQA, взаимодействие H...N5 действительно оказывается аттрактивным, причем в обеих конформациях ( $< -27 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), и, таким образом, может дополнительно стабилизировать конформацию в кристалле. В то же время, взаимодействия H...H и N2...O2 являются дестабилизирующими во всех случаях ( $+1.1$  и  $+0.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  для H...H и  $+37.0$  и  $+32.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  для N2...O2 в уплощенной и равновесной конформациях, соответственно), что

определяется сильным электростатическим отталкиванием при малом вкладе обменно-корреляционной энергии. Несмотря на имеющиеся в данном случае проблемы оценок прочности слабых взаимодействий на основании свойств топологического связывания, дестабилизирующий характер взаимодействий  $H...H$  и  $N2...O2$  хорошо согласуется с малым расстоянием между критическими точками (3,-1) и (3,+1) функции электронной плотности и соответствующей близостью к ситуации катастрофы. Интересно, что репульсивный характер взаимодействия  $H...H$ , дестабилизирующего систему в гораздо меньшей степени по сравнению с  $N2...O2$ , не обнаруживается однозначно по данным анализа функции RDG (Рис. 146): в рамках этой метрики обычно полагается, что отрицательные значения функции  $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$  на изоповерхности RDG, отвечающей области локализации электронов, свидетельствуют о связывающем (стабилизирующем) характере межатомного взаимодействия.

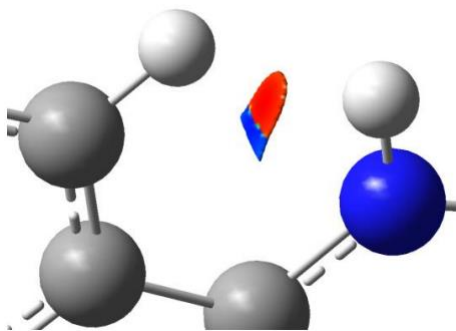


Рис. 146. Фрагмент изолированной оптимизированной структуры **83**, демонстрирующий изоповерхность функции RDG (0.3), раскрашенную в значения функции  $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$  (красный – отрицательные значения, синий – положительные значения).

Аналогичная ситуация обнаруживается и при сравнении структур кристалла замещенного азидогидразона **84** и диоксанового кристаллосольвата замещенного тетразола **85** (Рис. 147) – потенциальных антиоксидантов [292]. Так, в этих кристаллах фенильный заместитель оказывается либо значительно развернут относительно плоскости фуросанового кольца (азидогидразон,  $42.2(1)^\circ$ ), либо вовлечен с ним в эффективное сопряжение (тетразол,  $7.0(1)^\circ$ ). В принципе, подобные особенности могут быть объяснены эффектами неподеленной электронной пары атома азота  $N3$  (вовлеченной в сопряжение с фуросаном в азидогидразоне). Однако в той же степени релевантными факторами могут оказаться отталкивание атомов водорода аминогруппы и фенильного заместителя и эффекты кристаллической упаковки.

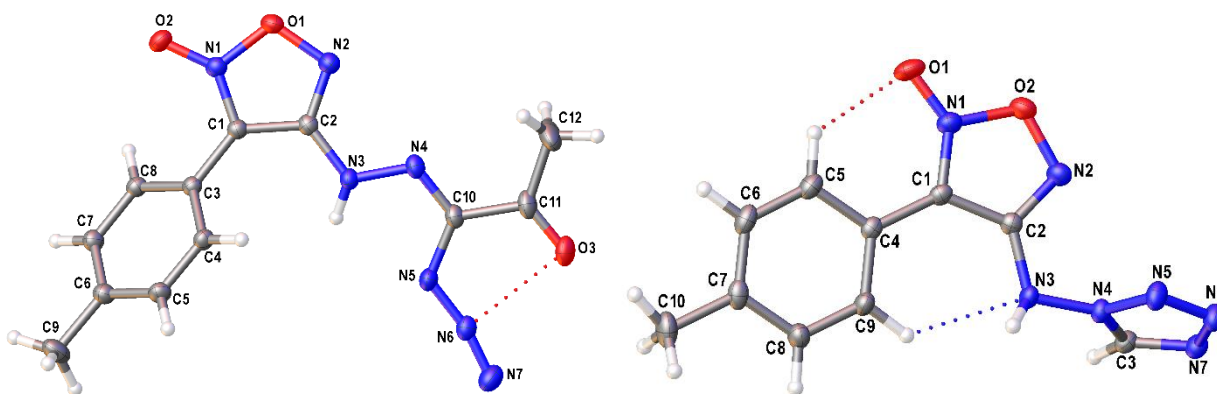


Рис. 147. Общий вид молекул **84** (слева) и **85** (справа) в кристаллах. Пунктиром показаны геометрические контакты, отвечающие предполагаемым невалентным взаимодействиям.

Действительно, по данным расчета изолированных молекул на уровне PBE0-D3/def2TZVP конформация азидогидразона **84** фактически не изменяется при переходе из газовой фазы в кристалл (взвешенная среднеквадратическая разница для неводородных атомов не превышает  $0.17 \text{ \AA}$ ), тогда как искажение молекулы **85** более значительны ( $0.35 \text{ \AA}$ , Рис. 148). Для последнего наибольшие изменения обнаруживаются именно для разворота фенильного кольца, что приводит к несколько более выраженному проигрышу в энергии при переходе в кристалл (на  $1.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  против  $0.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  для гидразона, энергии конформаций в кристалле рассчитаны с учетом оптимизированных положений атомов водорода).

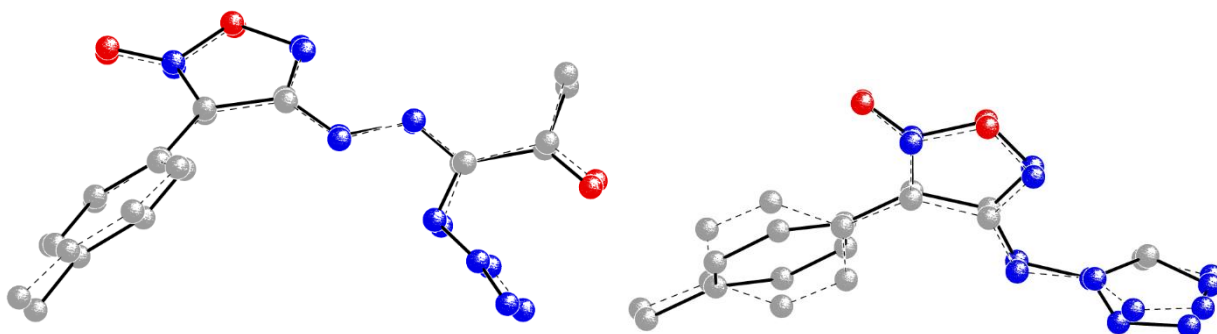


Рис. 148. Наилучшее среднеквадратическое наложение для газовой (оптимизированной, жирные линии) и кристаллической (пунктирные линии) конформации замещенных **84** (слева) и **85** (справа).

По данным ТАМ анализа обе конформации двух молекул характеризуются наличием ряда внутримолекулярных невалентных взаимодействий (Рис. 149 и Рис. 150), оценка энергии которых демонстрирует, что в случае азидогидразона их вклад фактически не

зависит от типа конформации (ослабление на  $0.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  при переходе из газовой фазы в кристалл), тогда как для тетразола они формально значительно упрочняются (с  $-3.9$  до  $-6.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Интересно, что для **84** переход газ-кристалл приводит к незначительной перестройке графа связности атомов (топологическая связь  $\text{H13}\dots\text{H10}$  переходит во взаимодействие  $\text{H13}\dots\text{N9}$ , Рис. 149), наличие которой легко предсказывается с учетом малого расстояния между КТ  $(3,-1)$  и  $(3,+1)$  функции электронной плотности. Такая нежесткость графа для диводородной связи хорошо согласуется с анализом парных *in situ* энергий взаимодействий топологических атомов, рассчитанных в рамках метода IQA: взаимодействие атомов водорода оказывается дестабилизирующим в газовой фазе ( $+2.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и даже слегка упрочняется ( $+2.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) при переходе в кристалл, а основным фактором стабилизации диводородного контакта выступают взаимодействия  $\text{C12}\dots\text{H10}$  и  $\text{H13}\dots\text{N9}$  ( $-6.1$  и  $-7.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в газе и  $-4.7$  и  $-6.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в кристалле, соответственно). Анализ *in situ* парных энергий межатомных взаимодействий для тетразола (Рис. 150) показывает, что прочность невалентного взаимодействия  $\text{H26}\dots\text{N5}$  фактически не изменяется ( $-8.8$  и  $-8.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в кристалле и газовой фазе, соответственно), тогда как основное для водородной связи взаимодействие  $\text{O1}\dots\text{H23}$  упрочняется при переходе в кристалл (с  $-8.8$  до  $-15.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Таким образом, оценки прочности топологического связывания оказываются неработоспособны при сравнении изменения энергии слабых невалентных взаимодействий между конформациями, не отвечающими минимумам энергии, однако качественно согласуются с парными *in situ* энергиями для прочных невалентных взаимодействий типа водородных связей (см. также выше обсуждение результатов для (1,2,4-оксадиазолил)фуразана **83**).

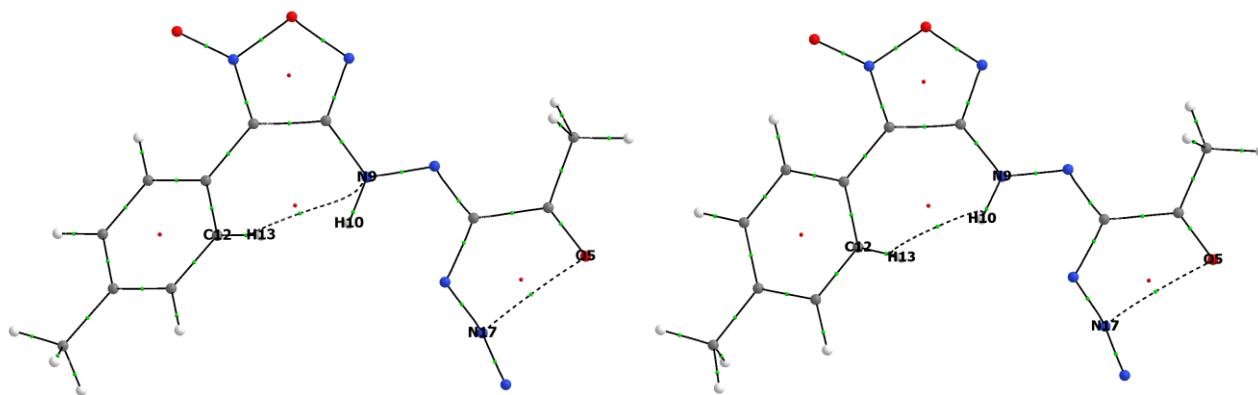


Рис. 149. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности, для кристаллической (слева) и газофазной равновесной (справа) конформаций замещенного азидогидразона **84**.



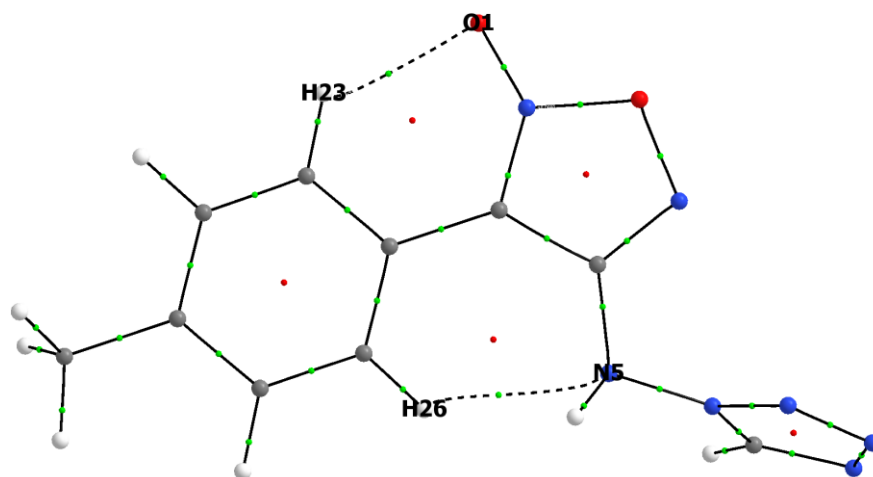


Рис. 150. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности для кристаллической конформаций **85**.

Хотя упрочнение внутримолекулярной водородной связи O1...H23 для тетразола, наблюдаемое при переходе газ-кристалл, и выступает важным фактором стабилизации невыгодной конформации молекулы, значительную роль и в этом случае играют особенности супрамолекулярной агрегации. Так, в диоксановом кристаллосольвате **85** обнаруживаются достаточно прочные стекинг-взаимодействия (кратчайшее межатомное расстояние 3.31 Å, Рис. 151), вовлекающие фенил-фуроксановые фрагменты и, тем самым, способствующие уплощению молекулярной конформации.

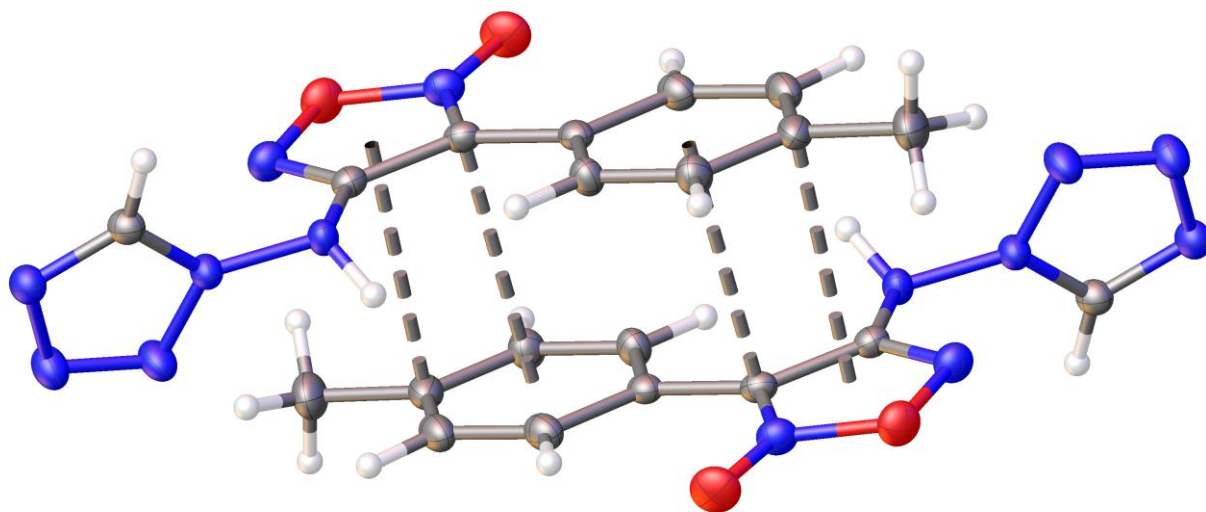


Рис. 151. Центросимметричный димер молекул замещенного тетразола **85** в диоксановом кристаллосольвате, стабилизированный  $\pi \dots \pi$  стекинг взаимодействием.

### 6.1.3. Конкуренция внутри- и межмолекулярных взаимодействий

В перхлорате сходного фуросанил-гидразиния **86** [293] конформация катиона (Рис. 152) определяется внутримолекулярными факторами, такими как 1) конкуренция  $\pi$ -сопряжения в  $C_6H_4-C=N$  и фенилфуроксановом фрагментах, 2) конкуренция  $\pi$ -сопряжения и стерического отталкивания внутри фенилфуроксанового фрагмента, 3) стереоэлектронное взаимодействие неподеленной электронной пары атома азота N3 и  $\sigma^*$ -орбитали связи N4-H. При этом именно для последнего эффекта наблюдается его конкуренция с особенностями супрамолекулярной организации.

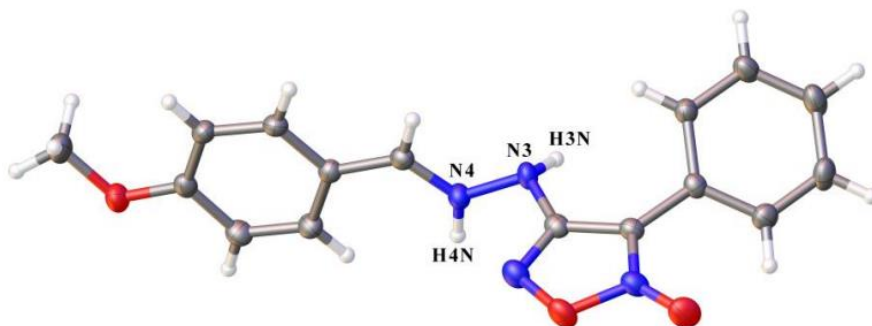


Рис. 152. Общий вид катиона фуросанил-гидразиния в кристалле соответствующего перхлората **86**.

Так, как в кристалле, так и в равновесной геометрии изолированного катиона (PBE0-D3/6-311++G(d,p)) фрагмент  $C_6H_4-C=N$  является практически плоским, тогда как фенилфуроксановый фрагмент характеризуется относительно большим углом разворота двух циклов ( $32.3(2)^\circ$  в кристалле). При этом среднеквадратическая разница при наложении неводородных атомов двух структур составляет  $0.235 \text{ \AA}$  и, в основном, является следствием изменений геометрии стереоэлектронного взаимодействия (Рис. 153). Торсионный угол  $H4N-N4-N3-lp$  ( $lp$  – позиция неподеленной электронной пары, предполагаемая из геометрических соображений) составляет всего  $151.6^\circ$  в кристалле против  $179.6^\circ$  в газовой фазе. Учет для газофазной модели неспецифической сольватации методом SCRF-PCM (диэлектрическая проницаемость воды) делает антиперипланарное расположение  $lp$  и связи  $N4-H4N$  более выгодным: соответствующий угол составляет  $169.0^\circ$  (среднеквадратическая разница с кристаллической конформацией  $0.158 \text{ \AA}$ , Рис. 153). В качестве наиболее очевидного фактора специфической сольватации, ответственного за стабилизацию наблюдаемой в кристалле геометрии катиона, выступают асимметричные водородные связи между гидразоновым фрагментом и двумя перхлорат-анионами (Рис. 154), агрегирующими молекулы в

бесконечные цепи (Рис. 155). А именно, фрагмент N4-H4N вовлечен в более прочную водородную связь по сравнению с фрагментом N3-H3N (расстояния N...O составляют 2.867(2) и 3.084(2) Å, соответственно). Явный учет такой сольватации на уровне PBE0-D3/6-311++G(d,p) вместе с описанием окружения ассоциата силовым полем UFF (метод ONIOM, Рис. 156) демонстрирует наилучший результат: угол H4N-N4-N3-Ip составляет 177.0°, среднеквадратическая разница с кристаллической геометрией для катиона составляет 0.128 Å (Рис. 153).

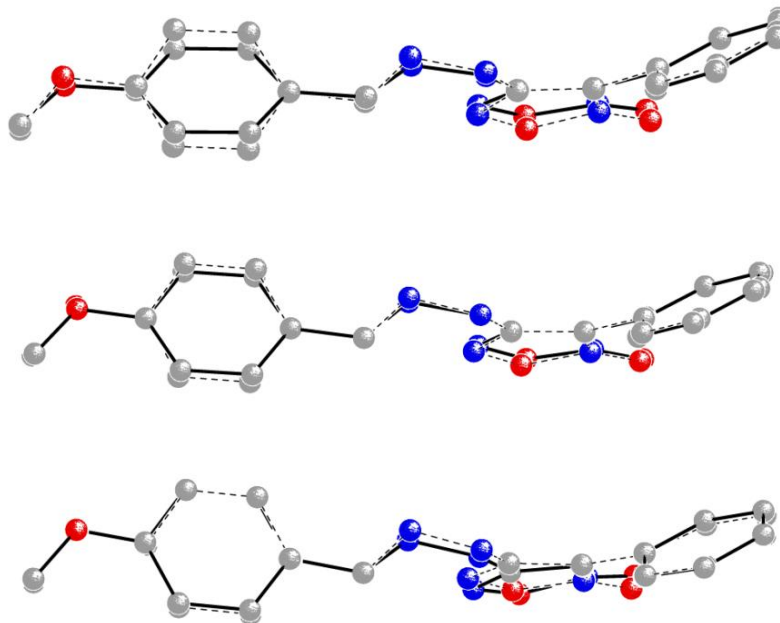


Рис. 153. Наилучшее среднеквадратическое наложение экспериментальной (жирные линии) и расчетной (пунктирные линии) конформаций катиона **86**: сравнение с изолированным катионом – наверху, сравнение с катионом с учетом неспецифической сольватации – в центре, сравнение с катионом с явным учетом межмолекулярных взаимодействий – внизу.

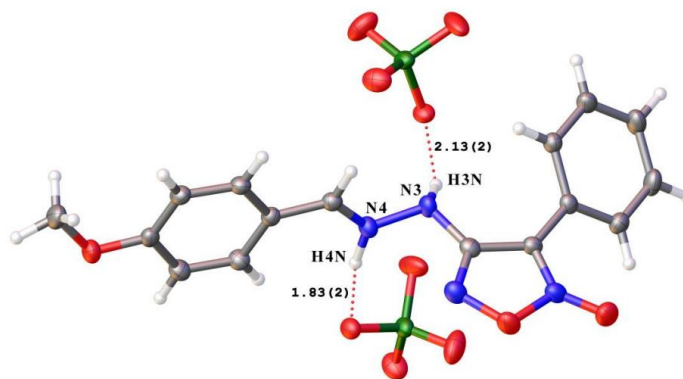


Рис. 154. Межионные водородные связи (пунктиром) в кристалле **86**.

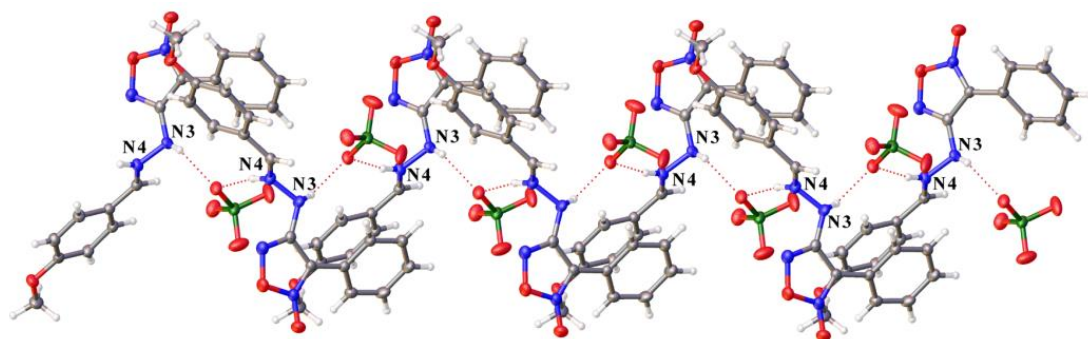


Рис. 155. Фрагмент бесконечных цепей в кристалле **86**.

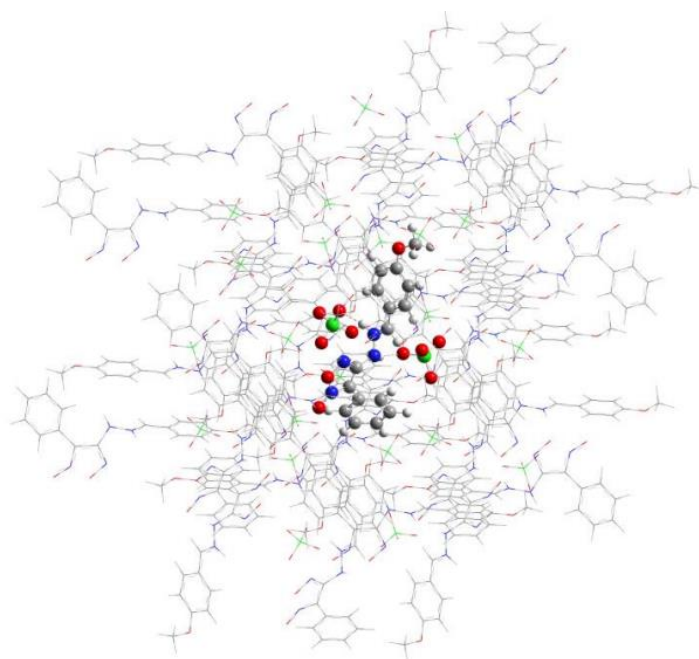


Рис. 156. Модельный кластер перхлората замещенного фуросанил-гидразиния, рассчитанный методом ONIOM.

Наличие стереоэлектронного взаимодействия подтверждается анализом вкладов переноса заряда в рамках теории возмущения второго порядка в базисе натуральных орбиталей связей (метод NBO). Так, энергия переноса заряда из области неподеленной электронной пары атома азота N3 на  $\sigma^*$ -орбиталь связи N4-H составляет  $-5.8$  ккал·моль<sup>-1</sup> в изолированном катионе и  $-6.9$  ккал·моль<sup>-1</sup> для катиона в кластере ONIOM. При этом такое перераспределение заряда хорошо согласуется с асимметрией упомянутых водородных связей: хотя суммарная энергия межионных невалентных взаимодействий (Рис. 157), рассчитанная для центрального фрагмента кластера ONIOM в рамках ТАМ, весьма близка для обоих анионов ( $-13.8$  и  $-11.4$  ккал·моль<sup>-1</sup>), энергии водородных связей существенно

различаются и составляют  $-8.8$  и  $-3.4$  ккал·моль $^{-1}$  для связи, образованной N4-H4N и N3-H3N группами, соответственно. Таким образом, аномерный эффект внутри катиона гидразиния усиливается эффектами кристаллической упаковки (в том числе и неспецифической сольватацией) и приводит к асимметрии структурообразующих межмолекулярных водородных связей.

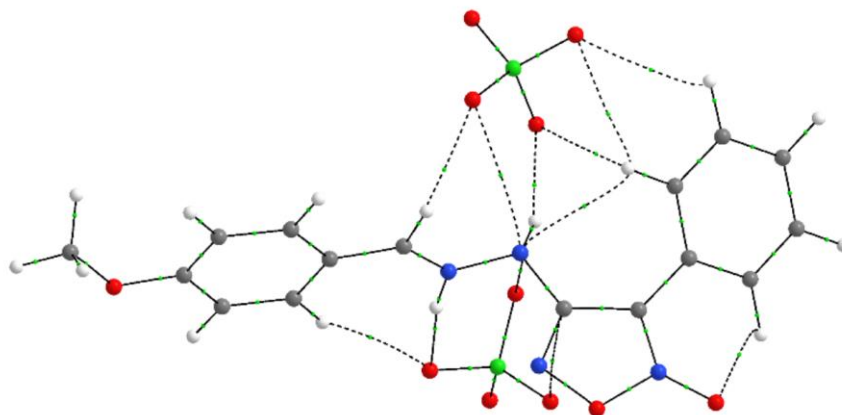


Рис. 157. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ для теоретической функции электронной плотности для центра кластера ONIOM перхлората замещенного фуроксанил-гидразиния **86**.

Более сложная (в смысле выявления конкретных структурообразующих межмолекулярных взаимодействий) ситуация наблюдается для оксониевых и тетрагидропириониевых производных бис(1,2-диркаболлидов) кобальта и железа **87-90**, молекулярная и кристаллическая структура которых не зависит от природы атома металла (Рис. 158), а определяется заместителем при атоме В8 и сочетанием слабых невалентных взаимодействий [294].

Сравнение конформаций соединений в кристалле и в газовой фазе (оптимизированные структуры для комплексов кобальта на уровне PBE0-D/6-311++G(d,p)) демонстрирует существенное влияние эффектов окружения на конформацию заместителей: среднеквадратическая разность при наложении кристаллической и газофазной конформации достигает 0.31 и 1.07 Å для тетрагидропириониевого **87** и оксониевого **88** производного, соответственно (Рис. 159). Причем в последнем случае конформацию в кристалле не удастся воспроизвести даже при использовании модели SCRF-PCM и вариации значений диэлектрической проницаемости (от 2 до 72 с шагом 10). Так, для наиболее полярной среды среднеквадратическая разница кристаллической и газофазной конформаций составляет 0.14 и 0.75 Å для **87** и **88** производного, соответственно.

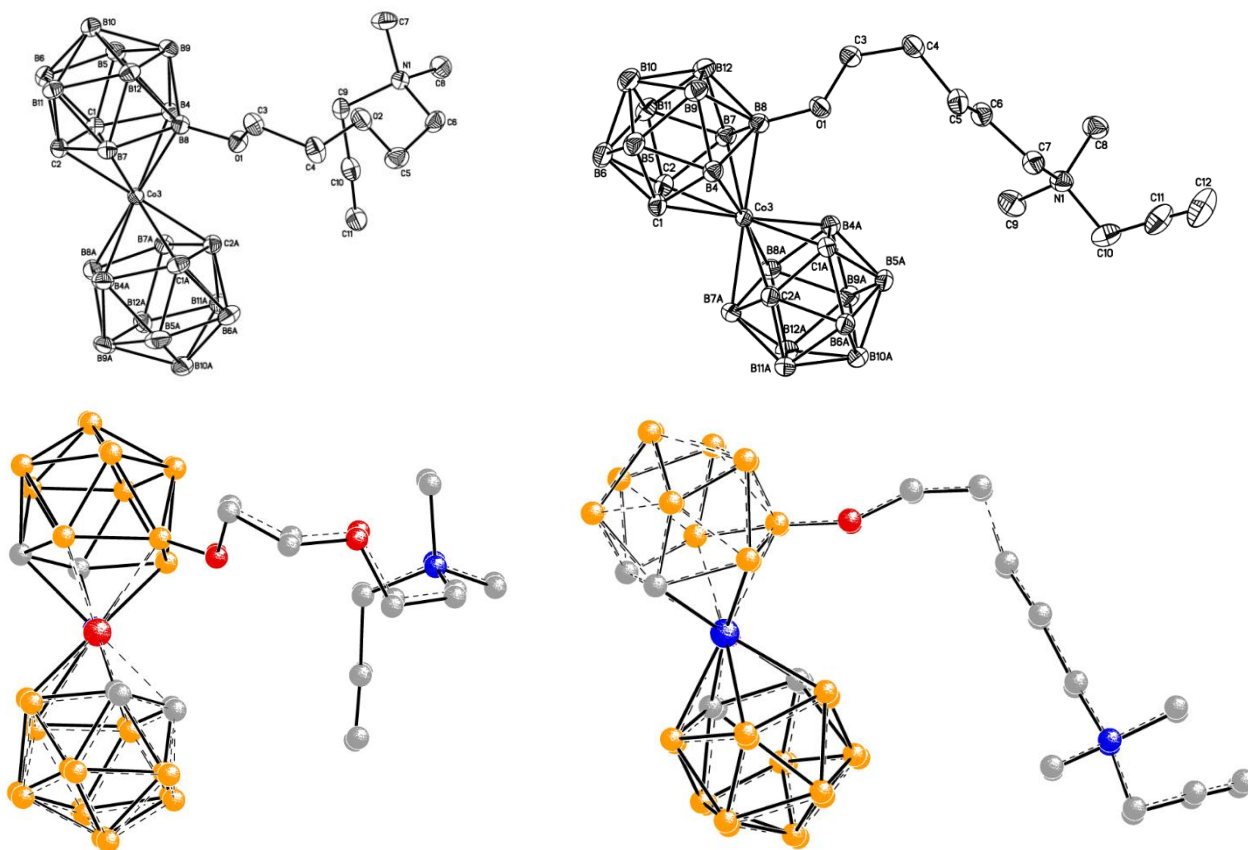


Рис. 158. Общий вид тетрагидропирониевого (**87**, слева) и оксониевого (**88**, справа) производных бис(1,2-диркаболлидов) кобальта в кристаллах и наилучшее среднеквадратическое наложение неводородных атомов этих структур с таковыми для аналога на основе атома железа (внизу).

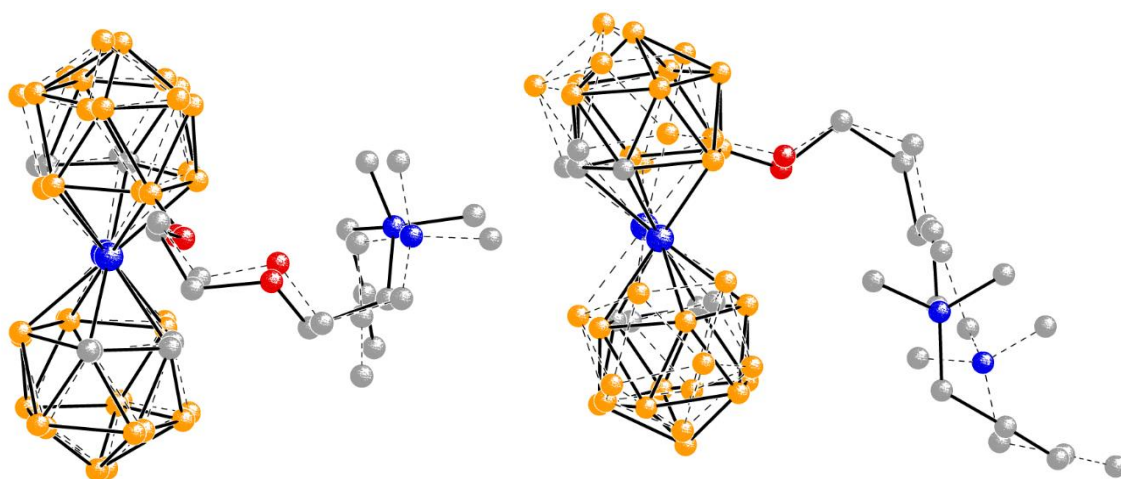


Рис. 159. Наилучшее среднеквадратическое наложение кристаллической (жирные линии) и газофазной (пунктирные линии) конформаций **87** (слева) и **88** (справа).

Большая гибкость оксониевого производного при переходе газ-кристалл объясняется в рамках ТАМ анализа, демонстрирующего наличие множества внутримолекулярных невалентных взаимодействий и для газофазных конформаций двух соединений (Рис. 160). Тогда как в оксониевом производном невалентные взаимодействия в основном образуются между атомами водорода заместителя и атомами водорода незамещенной клетки C2B9H11, в тетрагидропирониевом аддукте наблюдается и наличие взаимодействий C-H...O типа внутри заместителя. Энергия невалентных взаимодействий оказывается больше по абсолютной величине во втором случае (-12.7 против -9.5 ккал·моль<sup>-1</sup>), причем почти 50% этой величины в случае тетрагидропирониевого производного обеспечивается вкладом прочной внутримолекулярной C9-H...O1 водородной связи (-6.1 ккал·моль<sup>-1</sup>). Такое различие во внутримолекулярном связывании двух соединений свидетельствует о разной жесткости их структур (в пользу тетрагидропирониевого соединения).

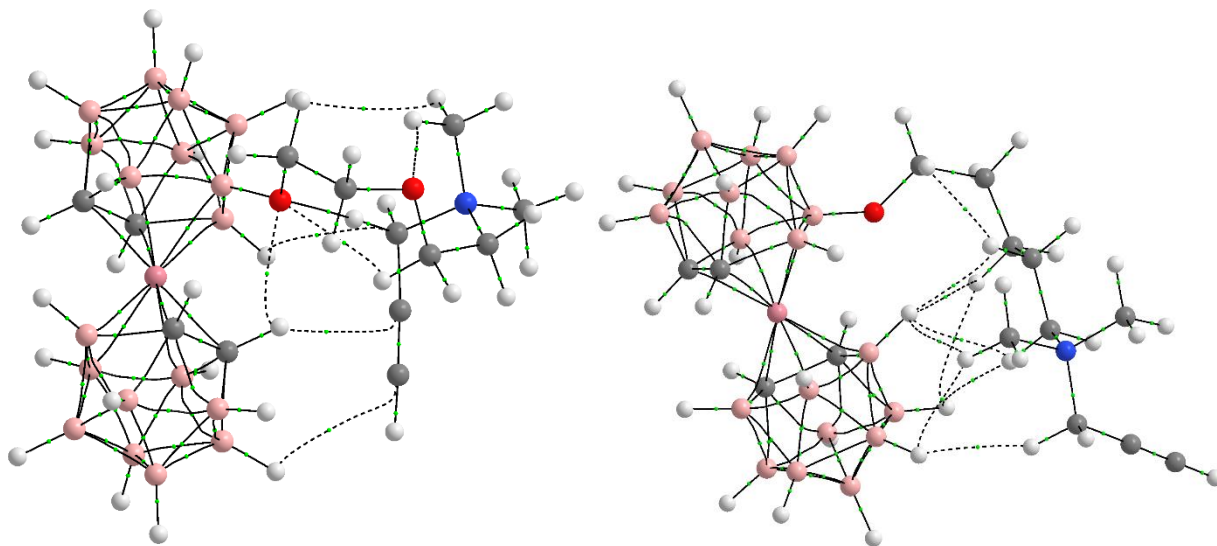


Рис. 160. Граф связности атомов, полученный в рамках ТАМ анализа для теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ , для газофазных конформаций **87** (слева) и **88** (справа).

Интересно, что конформация **88** в кристалле определяется сочетанием слабых межмолекулярных взаимодействий C-H...H-V, для которых невозможно выделить выраженные структурные предпочтения. При этом в кристалле **87** помимо этих взаимодействий обнаруживаются и укороченные межмолекулярные контакты. Так, терминальная ацетиленовая функция в кристалле этого соединения (Рис. 161, слева) оказывается вовлечена в достаточно прочное взаимодействие CH...V (H...V 2.998 Å) и ряд взаимодействий CH...л и VH...л (H...C 2.548-2.896 Å), что приводит к меньшим амплитудам атомных смещений соответствующих атомов углерода ацетиленового фрагмента по

сравнению с оксониевым производным, в кристалле которого ацетиленовый фрагмент вовлечен только в достаточно слабое С-Н...Н-В взаимодействие (Н...Н 2.593 Å, Рис. 161, справа). Интересно, что большая стабильность конформации тетрагидропирониевого аналога может служить объяснением его относительно пассивности в реакциях [3+2] циклоприсоединения с азидозамещенными соединениями.

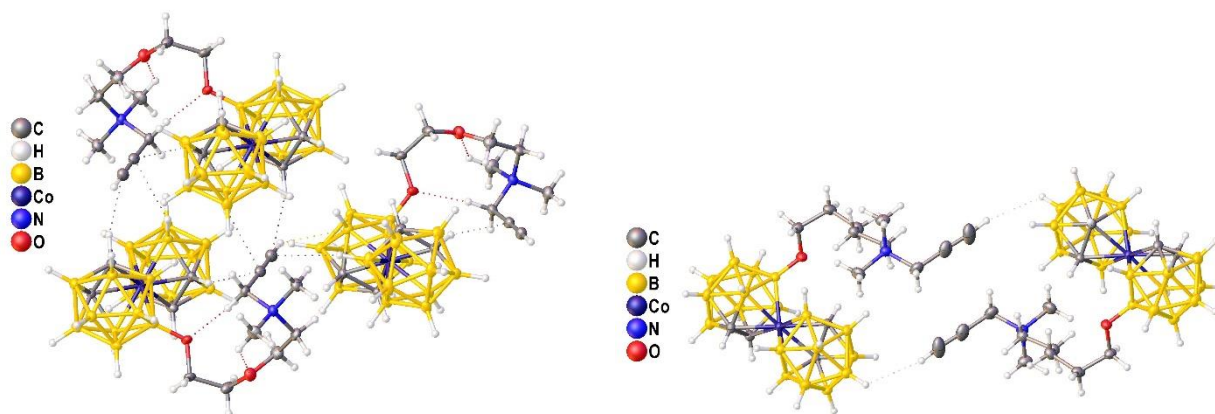


Рис. 161. Фрагменты кристаллической упаковки **87** (слева) и **88** (справа) в области межмолекулярных взаимодействий ацетиленового фрагмента.



## 6.2. Влияние невалентных взаимодействий на стабильность конформации фотоактивных органических соединений

При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [295-299]<sup>16</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования

Результаты, изложенные в разделе 6.1, демонстрируют работоспособность предлагаемых методов для изучения вопросов фундаментального или, по крайней мере, чисто структурно-химического характера по относительной устойчивости конформеров. В качестве демонстрации применимости оценок прочности невалентных взаимодействий на основе свойств топологического связывания для объяснения функциональных свойств были проведены исследования конформационно лабильных молекулярных соединений, интересных с точки зрения изучения фотоиндуцируемых процессов.

### 6.2.1. Влияние конкуренции внутримолекулярных невалентных взаимодействий на фотоизомеризацию арилазофуроксанов

При сравнении двух близких арилазофуроксанов (триметоксифенильного **91** и мезитильного **92** производных, Рис. 162) была установлена роль специфики внутримолекулярных невалентных взаимодействий в различной стабилизации молекулярных

---

<sup>16</sup> [295] Zhilin E.S., Polkovnichenko M.S., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Novel Arylazo-1,2,5-oxadiazole Photoswitches: Synthesis, Photoisomerization and Nitric Oxide Releasing Properties // ChemPhotoChem. — 2020. — Vol. 4, no. 12. — P. 5346–5354. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 20%.

[296] Farat O.K., Farat S.A., Ananyev I.V., Okovytyu S.I., Tatarets A.L., Markov V.I. Novel xanthene push-pull chromophores and luminophores: Synthesis and study of their spectral properties // Tetrahedron. — 2017. — Vol. 73, no. 51. — P. 7159–7168. 0.6 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 30%.

[297] Farat O.K., Ananyev I.V., Varenichenko S.A., Tatarets A.L., Markov V.I. Vilsmeier-Haack reagent: An efficient reagent for the transformation of substituted 1,3-naphthoxazines into xanthene-type dyes // Tetrahedron. — 2019. — Vol. 75, no. 19. — P. 2832–2842. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 40%.

[298] Farat O.K., Ananyev I.V., Varenichenko S.A., Zalznaya E. V., Markov V.I. A facile approach for the synthesis of novel xanthene derivatives with Vilsmeier-Haack reagent // Chem. Heterocycl. Compd. — 2019. — Vol. 55, no. 1. — P. 38–46. 0.5 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 40%.

[299] Farat O.K., Ananyev I.V., Tatarets A.L., Varenichenko S.A., Zalznaya E. V., Markov V.I. Influence of the amidine fragment on spectral properties of xanthene dyes // J. Mol. Struct. — 2021. — Vol. 1224, no. 1. — P. 129191-1–129191-10. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 17%.

конформаций для *E*-изомера, определяющей соотношение *E/Z* изомеров в фотоиндуцируемой реакции изомеризации (75:25 для мезитильного и 98:2 для триметоксифенильного) [295].

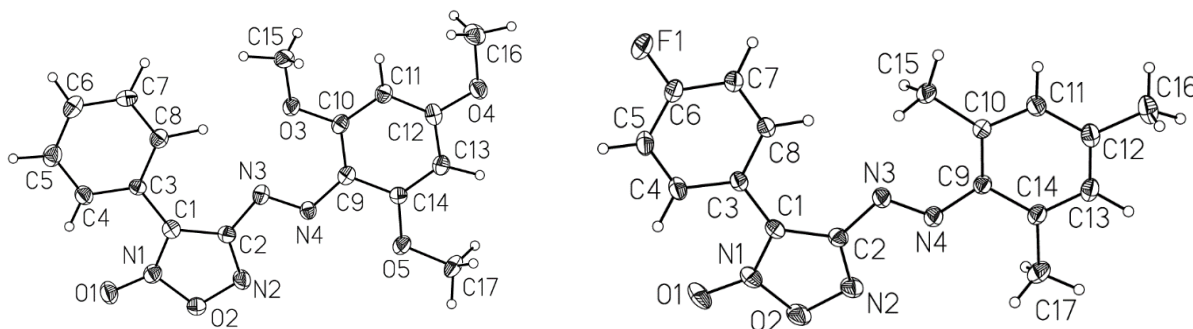


Рис. 162. Общий вид триметоксифенильного **91** (слева) и мезитильного **92** (справа) производных изученных арилазофуроксанов.

Так, в кристаллическом состоянии обоих соединений наблюдается транс-расположение заместителей при азогруппе, а конформации молекул оказываются похожими и сильно уплощенными: средняя величина выхода атомов из среднеквадратической плоскости неводородных атомов составляет 0.10 и 0.12 Å для **91** и **92**, соответственно. Наибольшее различие двух молекулярных структур в кристалле наблюдается для разворота фуроксанового цикла относительно плоскости азогруппы: угол N4-N3-C2-N2 составляет 10.3° и 0.6° для триметоксифенильного и мезитильного производного, соответственно.

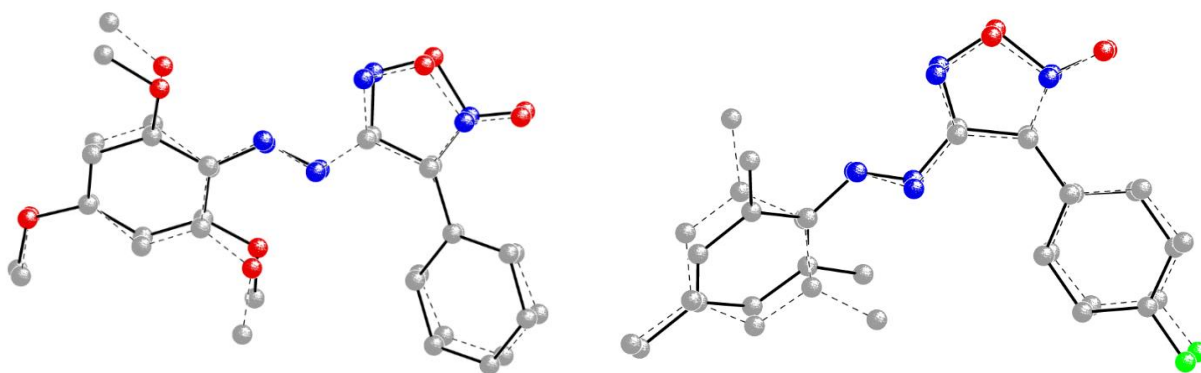


Рис. 163. Наилучшее среднеквадратическое наложение для неводородных атомов кристаллической (пунктирные линии) и газофазной (жирные линии) конформаций **91** (слева) и **92** (справа).

Однако это отличие фактически полностью пропадает при оптимизации изолированных структур *E*-изомера на уровне PBE0-D3/6-311++G(d,p) в поле растворителя (модель SCRF-PCM, диэлектрическая проницаемость ацетонитрила), хотя конформации при этом

оказываются существенно не плоскими (Рис. 163). Так, торсионный угол N4-N3-C2-N2 составляет  $33.3^\circ$  и  $35.8^\circ$  для **91** и **92** производного, соответственно, что указывает на некоторое нарушение  $\pi$ -сопряжения. По всей видимости, конформации в кристалле стабилизируются достаточно прочными  $\pi \dots \pi$  стекинг взаимодействиями (межплоскостное расстояние 3.20 и 3.38), агрегирующими молекулы в бесконечные колонны (Рис. 164).

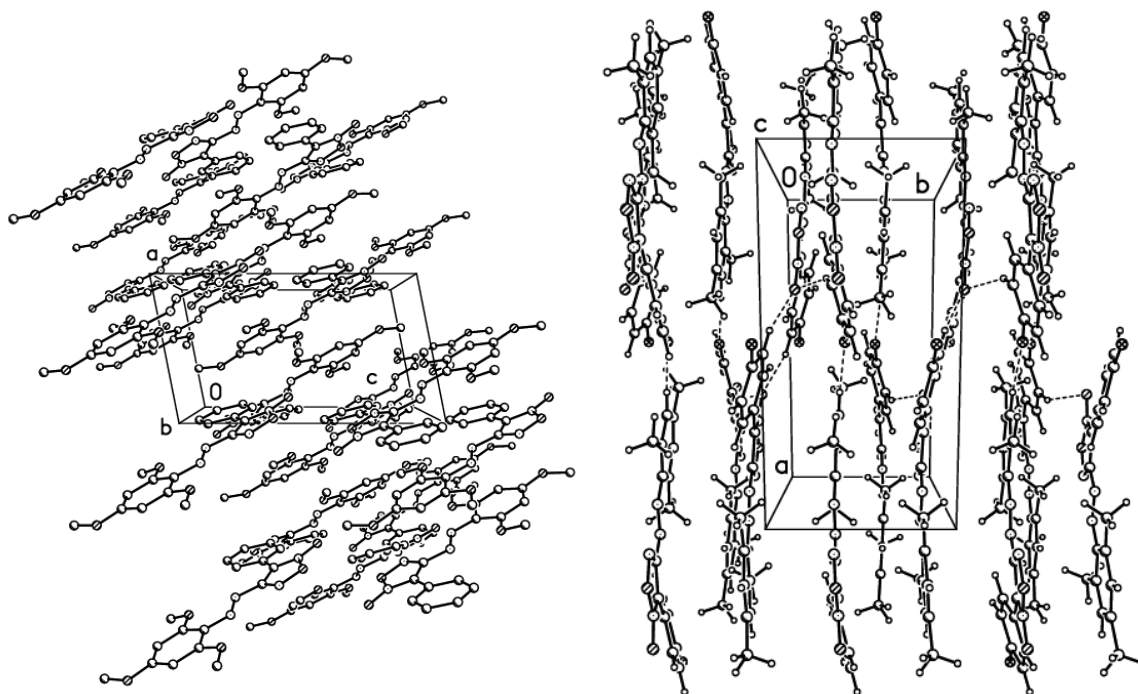


Рис. 164. Фрагменты кристаллической упаковки **91** (слева) и **92** (справа).

По данным анализа в рамках ТАМ, нарушение  $\pi$ -сопряжения в конформациях при учете только эффектов неспецифической сольватации, обусловленное, по всей видимости, сочетанием отсутствия межмолекулярных взаимодействий и стерического отталкивания между фенильными заместителями фуросана и арильными заместителями азогруппы, компенсируется наличием ряда внутримолекулярных невалентных взаимодействий (Рис. 165). Так, взаимодействие H(C4)...O1 в обоих соединениях стабилизирует разворот фенильного кольца относительно плоскости фуросана, причем несколько более прочным оно оказывается в **91** ( $-3.2$  против  $-2.7$  ккал·моль $^{-1}$  в мезитильном производном). В то же время, расположение заместителей при азогруппе стабилизируется взаимодействиями O3...N3 и H(C8)...N3 в триметоксифенильном и C15...N3 и H(C8)...N3 в мезитильном производном, прочность которых также оказывается больше в первом случае ( $-7.1$  против  $-$

5.1 ккал·моль<sup>-1</sup>). Важно, что все эти невалентные взаимодействия образуются за счет неподеленной электронной пары атома N3 и не могут быть реализованы в Z-изомере.

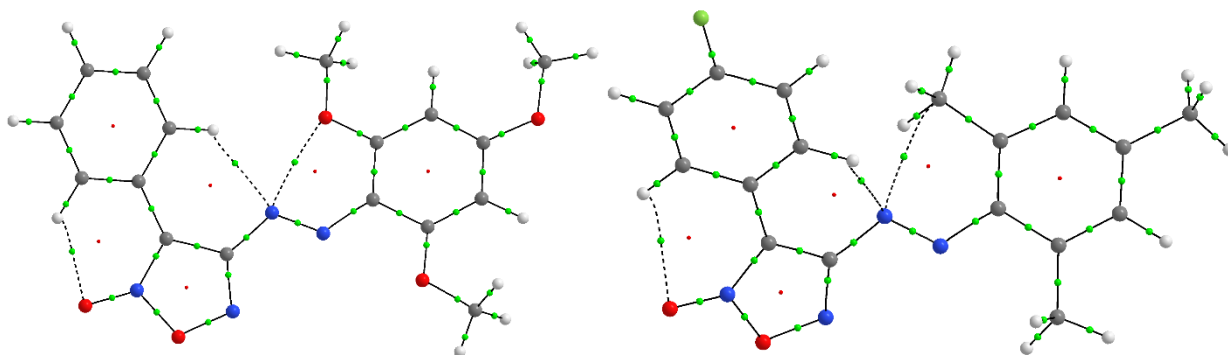


Рис. 165. Графы связности атомов, полученные в рамках ТАМ анализа теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$ , для газофазных конформаций триметоксифенильного (слева) и мезитильного (справа) производных изученных арилазофуроксанов.

#### 6.2.2. Стабилизация длинной цепи сопряжения в замещенных ксантеновых красителях

В рамках структурно-химических исследований замещенных ксантеновых красителей [296–299] было обнаружено, что невалентные взаимодействия между ксантеновым ядром и диметиламидиновым заместителем могут стабилизировать конформацию с большей длиной цепи сопряжения, приводя, таким образом, к существенному bathochromному сдвигу в спектрах поглощения.

Систематический анализ структурных данных для диметиламидиновых производных ксантена **93-100** показывает, что разворот диметиламидинового заместителя относительно средней плоскости гетероцикла подчиняется совокупности факторов, включающей  $\pi$ -сопряжения, влияние межмолекулярных взаимодействий и стерических эффектов. При этом в большинстве случаев разворот диметиламидинового заместителя, формально способного играть роль  $\pi$ -донора либо за счет  $\pi$ -связывающей орбитали C=N связи либо за счет неподеленной электронной пары атома азота, характеризуется промежуточными значениями торсионных углов (37-75°). Близкий к перпендикулярному разворот донорного заместителя наблюдается при затруднении сопряжения посредством увеличения числа CH<sub>2</sub> групп в частично гидрированном ксантеновом ядре и уменьшения акцепторного характера других заместителей гетероцикла (соединения **93-97**, Рис. 166).

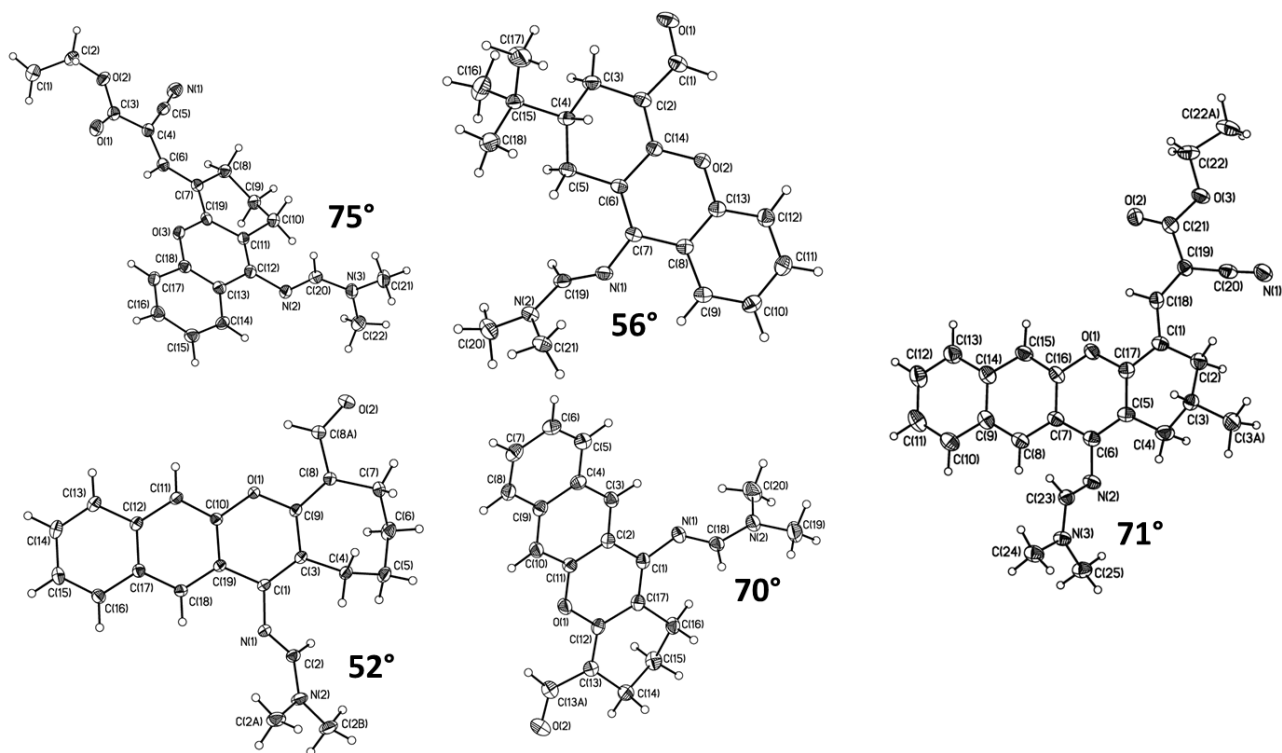


Рис. 166. Некоторые производные ксантенов **93-97** с относительно сильным разворотом диметиламидинового заместителя относительно плоскости гетероцикла, отвечающим сопряжению за счет неподеленной электронной пары азота.

По данным квантово-химических расчетов изолированных молекул на уровне PBE0-D3/6-311++G(d,p) конформация с разворотом диметиламидинового заместителя на  $40^\circ$  оказывается минимумом энергии только при уменьшении отталкивания этого заместителя от  $\text{CH}_2$  групп восстановленного фрагмента или при наличии у гетероцикла сильноакцепторного заместителя (Рис. 167). В частности, при введении в качестве заместителя димера нитрила малоновой кислоты (**100**, рис. 167, снизу) конформер дополнительно стабилизируется ненаправленным невалентным взаимодействием между  $\text{CH}$  группой ксантенового фрагмента и  $\text{C}=\text{N}$  связью диметиламидина. Энергия данного взаимодействия оказывается достаточно значительной: по данным анализа в рамках ТАМ величина может достигать  $-3.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  (Рис. 168). Искривленная траектория соответствующего связевого пути указывает на легкость перестройки графа связности атомов при изменении управляющих параметров функции электронной плотности, что позволяет предполагать наличие аттрактивных сил между диметиламиновым заместителем и ксантеновым ядром и для других конформаций. Важно, что именно для соединения **100** спектрально фиксируется наибольший батохромный сдвиг

(до 184 нм), что говорит о важной роли  $\pi$ -связывающей орбитали C=N связи диметиламидинового фрагмента в реализации цепи сопряжения в данных соединениях.

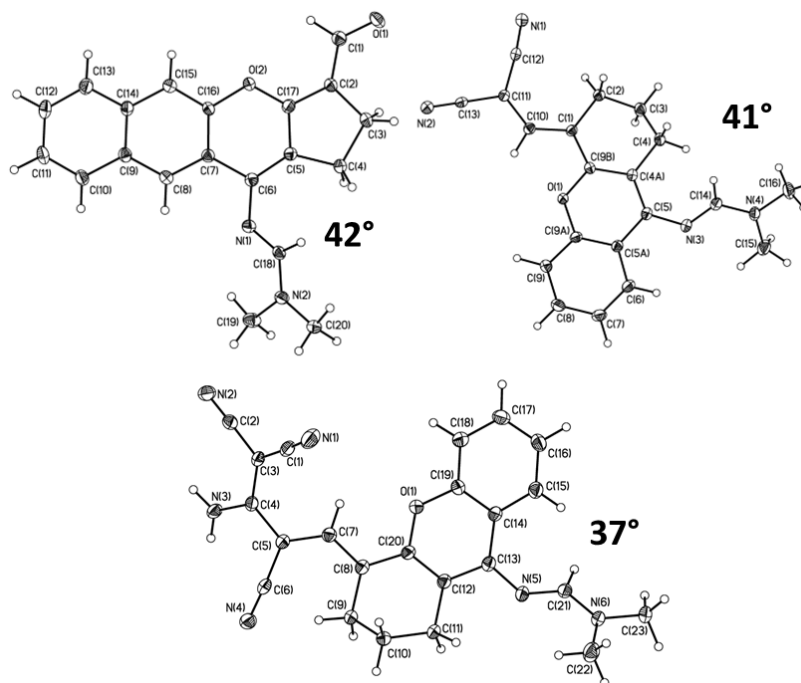


Рис. 167. Некоторые производные ксантенов **98-100** с относительно малым разворотом диметиламидинового заместителя относительно плоскости гетероцикла, отвечающим сопряжению за счет неподеленной электронной пары азота.

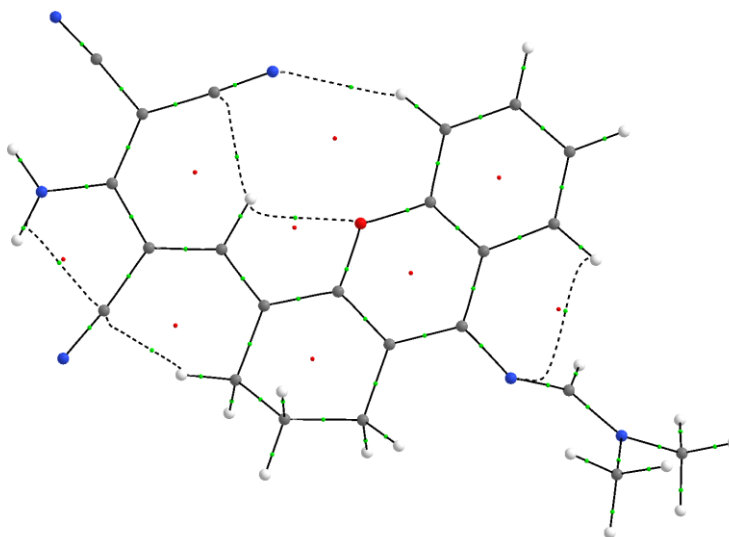


Рис. 168. Граф связности атомов для гидроксантиена **100**, содержащего диметиламиновый заместитель и дималонитрильную функцию, по данным топологического анализа теоретической функции  $\rho(\mathbf{r})$  для равновесной конформации в газовой фазе.

### 6.3. Изучение структурообразующих взаимодействий

*При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации: [300, 301, 306]<sup>17</sup>, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования*

Влияние на конформацию, как молекулярную, так и супрамолекулярную, может оказывать не только совокупность невалентных взаимодействий, как, например, в случаях, рассмотренных в разделах 6.1 и 6.2. Несколько менее стандартной, но гораздо более важной в практическом смысле кристаллохимической задачей является поиск новых структурообразующих взаимодействий – взаимодействий с явными геометрическими предпочтениями, ответственными за реализацию определенных конформаций и супрамолекулярных синтонов. Решение этой задачи подразумевает явное отделение вклада интересующего взаимодействия в стабильность многоатомной системы и соответствующая оценка вынужденного характера взаимодействия или, напротив, устойчивости его геометрических характеристик и прочности при изменении вкладов других взаимодействий. В ходе настоящего исследования данная задача также решалась при изучении некоторых классов соединений в рамках систематического приложения разработанных методов оценки прочности топологического связывания.

#### *6.3.1. Слабые координационные связи R-S...M в кристаллах комплексов переходных металлов*

Без углубленного изучения невалентные взаимодействия R-S...M [300] (M – переходный металл, R – заместитель), сходные по общим характеристикам с известными взаимодействиями типа R-Se...M и R-Te...M, могут быть отнесены либо к классу координационных связей, либо к классу сигма-дырочных взаимодействий с атомом металла

<sup>17</sup> [300] [Ananyev I.V.](#), Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Structure-directing sulfur...metal noncovalent semicoordination bonding // Acta. Crystallogr. — 2020. — Vol. B76, no. 3. — P. 436–449. 0.8 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 90%.

[301] Laskova J., [Ananiev I.](#), Kosenko I., Serdyukov A., Stogniy M., Sivaev I., Grin M., Semioshkin A., Bregadze V.I. Nucleophilic addition reactions to nitrilium derivatives [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Synthesis and structures of closo-odecaborate-based iminols, amides and amidines // Dalton Trans. — 2022. — Vol. 51, no. 8. — P. 3051–3059. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 13%.

[306] Torubaev Y.V., Skabitsky I.V., Anisimov A.A., [Ananyev I.V.](#) Long-range supramolecular synthon polymorphism: a case study of two new polymorphic cocrystals of Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>-1,4-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>I<sub>2</sub> // CrystEngComm. — 2022. — Vol. 24, no. 7. — P. 1442–1452. 0.65 п.л., Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад И.В. Ананьева составил 70%.

[270]. В этом смысле их наиболее предпочтительная геометрия будет отвечать либо развернутому углу R-S...M (халькогенная связь с металлом), либо меньшему тупому углу (слабая координационная связь).

Согласно анализу КБСД геометрические контакты типа R-S...M с расстоянием S...M меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов встречаются относительно редко и, в основном, являются внутримолекулярными. При этом независимо от природы заместителя и атома металла и типа контакта (внутри- и межмолекулярный) угол R-S...M в большинстве случаев оказывается меньше  $150^\circ$ , даже для относительно нуклеофильных поздних переходных металлов. Это проявляется даже для небольшой имеющейся выборки межмолекулярных контактов с углами более  $150^\circ$  (см. Рис. 169). Это позволяет предположить, что указанные контакты являются, скорее, следствием образования слабой координационной связи, а не халькогенной связи, затрагивающей  $\sigma$ -дырку связи R-S. Этот тезис, равно как и связывающий характер рассматриваемых взаимодействий в большинстве случаев подтверждается квантово-химическими расчетами ряда комплексных соединений **101-105** (Рис. 170) и анализом их электронной структуры в рамках методов МКП и МЛЮ (PBE0-D3 с трехрасщепленным базисным набором, подробнее см. главу 7).

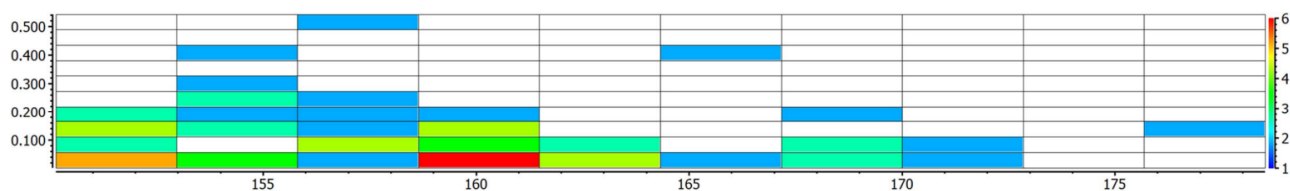


Рис. 169. Термальная карта укорочения расстояния S...M по сравнению с суммой ван дер Ваальсовых радиусов и угла R-S...M для межмолекулярных контактов R-S...M.



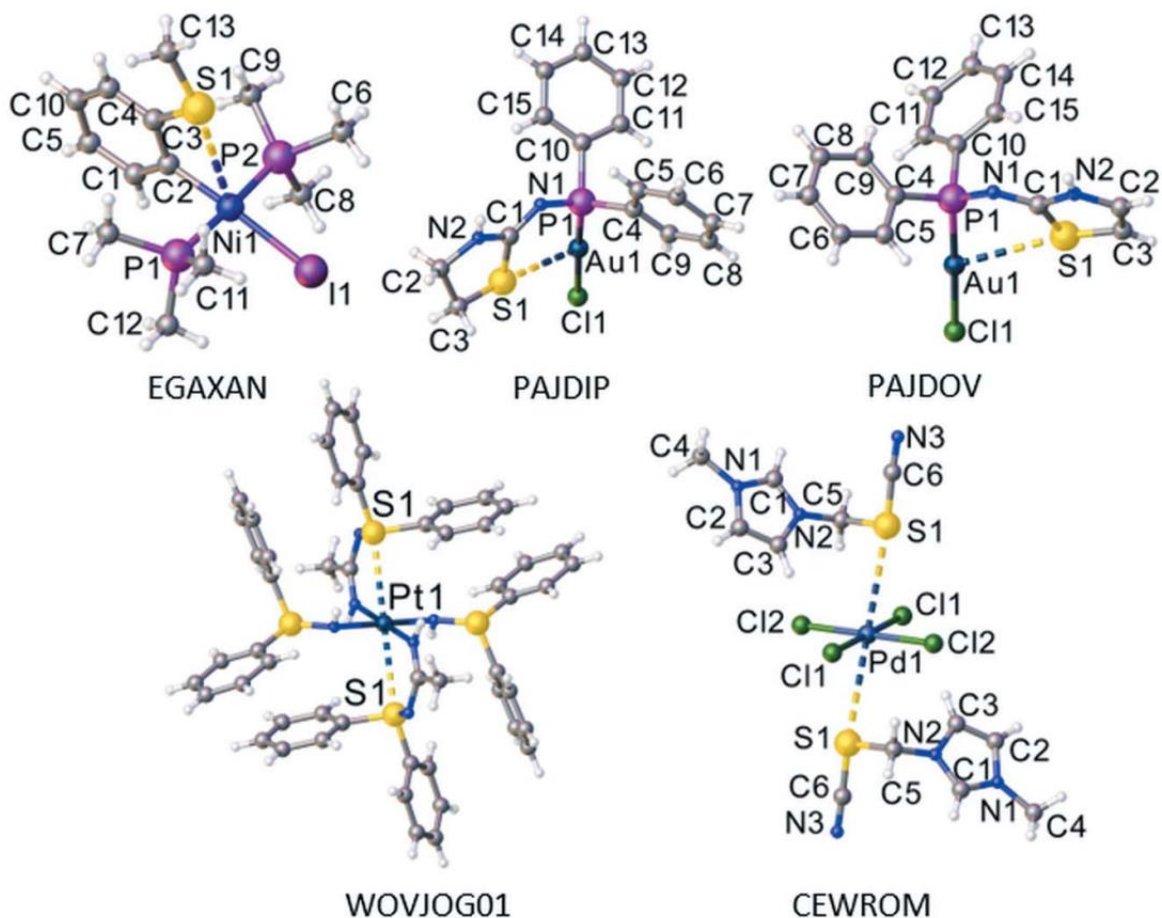


Рис. 170. Выбранные для исследования соединения переходных металлов **101-105** с контактами R-S...M и соответствующими им рефкоды в КБСД.

Оптимизация геометрии выбранных соединений в газовой фазе показывает, что взаимодействие R-S...M не является вынужденным по природе (обусловленным эффектами кристаллической упаковки). Для этих достаточно конформационно лабильных систем взвешенные среднеквадратические разности для неводородных атомов оказываются относительно малы (см. Таблица 12), а соответствующие изменения геометрии практически не изменяют угол R-S...M, хотя расстояние S...M и оказывается, в среднем, больше в газовой фазе (Рис. 171). Это указывает на увеличение прочности взаимодействий R-S...M при переходе в кристалл, что, по всей видимости, может быть связано с влиянием неспецифической сольватации. В этом смысле единственным исключением из представленного ряда выступает соединение **101** (EGAXAN), для которого расстояние S...M слегка меньше в газовой фазе (3.107 Å против 3.120 Å в кристалле).

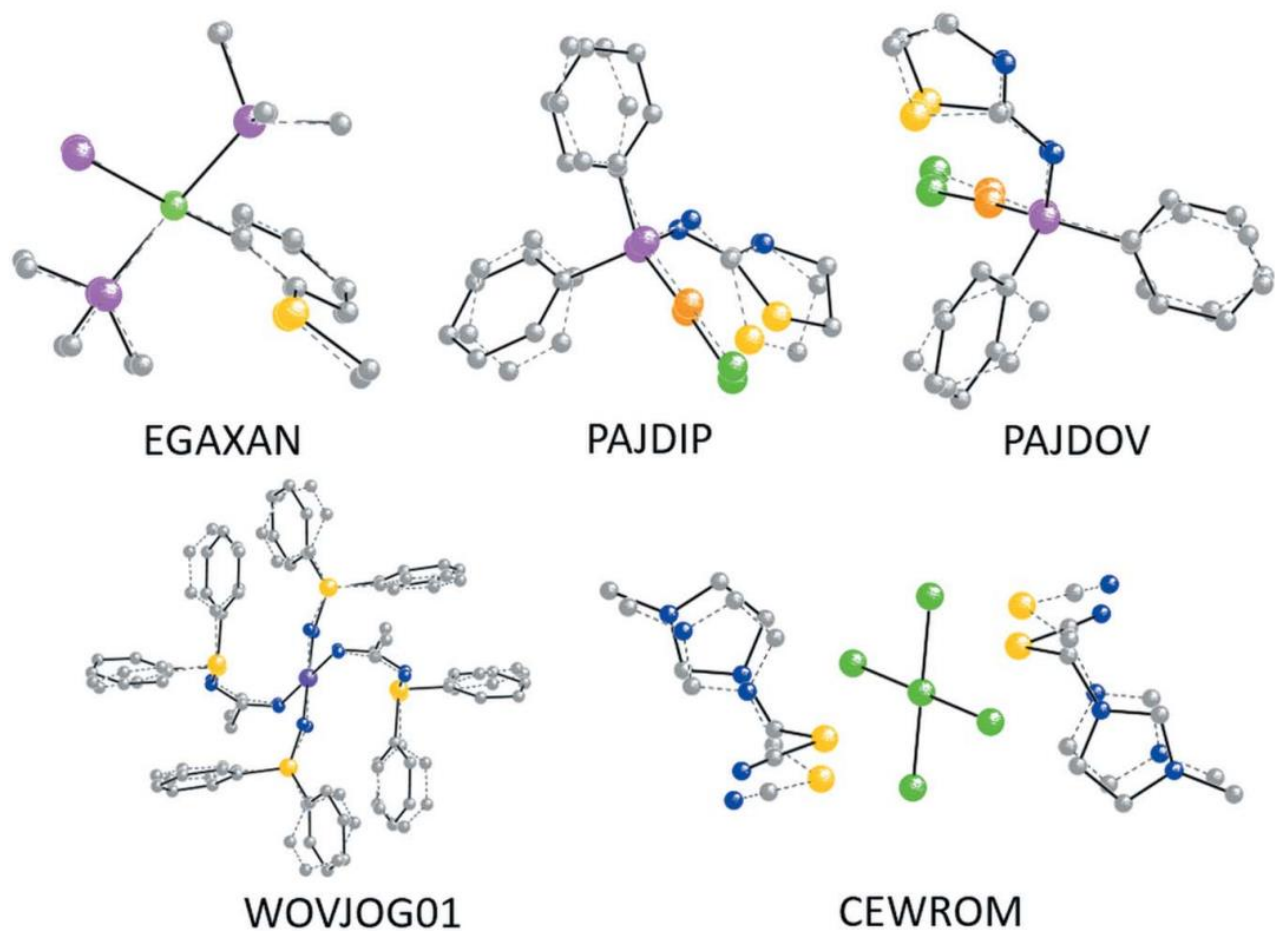


Рис. 171. Наилучшее среднеквадратическое наложение кристаллической (жирные линии) и оптимизированной в газовой фазе (пунктирные линии) конформаций структур комплексов **101-105**.

Таблица 12. Некоторые характеристики взаимодействий R-S...M в изученных комплексах **101-105**.

Структура	$E_{\text{int}}^{\text{a}}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	LP(S)→M, ккал·моль <sup>-1</sup>	d(M)→σ*(C-S), ккал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta^{\text{б}}$ , Å
EGAXAN <b>101</b>	-	-8.9	-0.6	0.11
PAJDIP <b>102</b>	-3.7	-9.6	-1.6	1.03
PAJDOV <b>103</b>	-2.7	-7.5	-0.5	0.54
WOVJOG01 <b>104</b>	-5.3	-24.7	-2.6	0.44
CEWROM <b>105</b>	-2.7	-7.6	-0.5	0.39

а) по данным анализа прочности топологического связывания, б) среднеквадратическая разность структур при наилучшем наложении неводородных атомов кристаллической и газофазной конформаций.

Наличие доминирующего вклада координационной связи во взаимодействия R-S...M следует как из анализа переноса заряда, рассчитанного методами теории возмущений второго порядка в базисе натуральных связевых орбиталей (как представитель МЛО [51]), так и из картирования функции  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , отражающей локализацию электронов, с идентификацией связевых путей (Таблица 12 и Рис. 172). Так, например, соответствующие взаимодействию S...M связевые пути всегда проходят через накопление заряда на атоме серы, а вклад переноса заряда с неподеленных электронных пар атома серы на атом металла LP(S)→M всегда значительно больше, чем вклад переноса заряда с d-орбиталей металла на  $\sigma^*$ -орбиталь связи C-S d(M)→ $\sigma^*(C-S)$ . Это согласуется с упрочнением взаимодействий по данным разработанных методов анализа прочности в рамках ТАМ при увеличении нуклеофильности атома серы и электрофильности соответствующего металлоцентра. Так, наиболее прочное взаимодействие обнаруживается для катионного комплекса платины (II) **104** (до  $-5.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>). При этом сравнение комплексов золота (I) **102** и **103** показывает, что взаимодействие R-S...M ослабляется при уменьшении донорности заместителя R:  $-3.7$  ккал·моль<sup>-1</sup> для **102** с  $sp^3$ -гибридным атомом углерода при атоме серы и  $-2.7$  ккал·моль<sup>-1</sup> для **103** с  $sp^2$ -гибридным атомом углерода при атоме серы. Наличие более прочного взаимодействия в **102** согласуется с большей жесткостью данной структуры (см. значение среднеквадратической разности структур в таблице 12, отвечающее переходу из газовой фазы в кристалл). Наконец, в предельном случае соединения **101**, в котором жесткий атом никеля находится в электронодонорном окружении, взаимодействие R-S...M оказывается несвязывающим в рамках ТАМ, хотя по данным IQA анализа взаимодействие топологических атомов S и M характеризуется значимым обменно-корреляционным вкладом  $V_{ee}^{\Omega'XC}$  ( $-9.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>) в in situ энергию ( $-8.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>).

В качестве примера межмолекулярного взаимодействия можно рассмотреть структуру **105**. Интересно, что для соответствующего кластера наблюдается образование как бифуркатного взаимодействия R-S...(Pd-Cl), так и трех слабых водородных связей. При этом энергия взаимодействия R-S...(Pd-Cl) по данным анализа прочности топологического связывания составляет  $-2.7$  ккал·моль<sup>-1</sup>, что составляет одну треть энергии всех невалентных взаимодействий между ковалентно-связанными фрагментами ( $-8.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>).

Таким образом, невалентные взаимодействия R-S...M являются относительно прочными, несмотря на их относительно малую распространенность, и относятся к классу слабых координационных связей с весьма малым вкладом  $\sigma$ -дырочного взаимодействия. Тем не менее, этот тип связывания является достаточно направленным и в отсутствие более прочных взаимодействий может быть использован для тонкой подстройки структурных характеристик кристаллической упаковки.

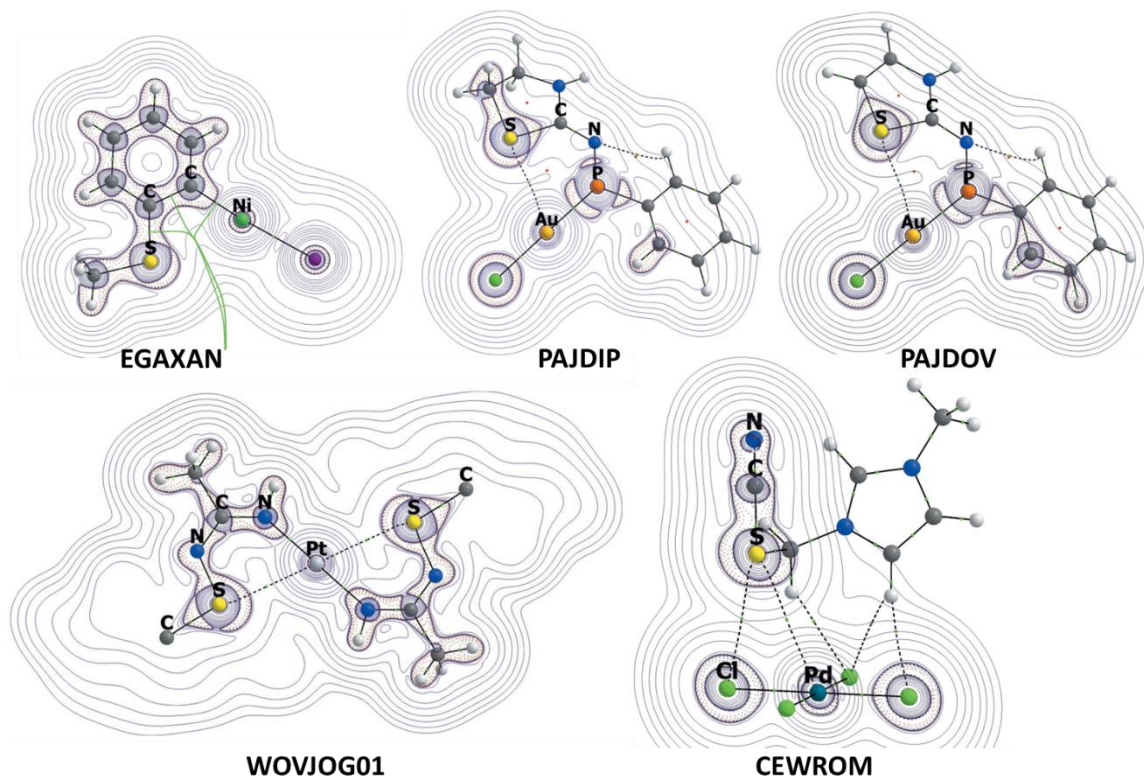


Рис. 172. Контурные карты функции  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и граф связности атомов в области взаимодействий R-S...M для комплексов **101-105**.

### 6.3.2. Взаимодействия $XH...H_3B_3$ в кристаллах полиэдрических боранов и карборанов.

Примером межмолекулярного связывания с более выраженными геометрическими предпочтениями является ненаправленное взаимодействие  $XH...H_3B_3$ , где X – электроотрицательный атом, а  $H_3B_3$  – треугольная грань полиэдрического кластера гидрида бора [301]. В рамках систематических исследований клозо-боранов и нидо-карборанов обнаружено, что подобные взаимодействия могут стабилизировать как невыгодные конформации молекул или молекулярных ионов в кристаллах, так и задавать определенный паттерн кристаллической упаковки.

Так, для кристаллосольвата соли  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3)](\text{NH}_4\text{Et}_3)$  с ацетоном **106** (Рис. 173) обнаружено, что разворот заместителя борановой клетки в кристалле, достаточно сильно отличаясь от такового для изолированного аниона (PBE0-D3/6-311++G(d,p), торсионный угол C1-O1-C3-H3A 34.6 и 41.6° в кристалле, и газе, соответственно), определяется эффектами специфической сольватации. В частности, в кристалле анионы связываются в centrosymmetric димеры за счет невалентных взаимодействий C3-H3A, содержащей формально достаточно кислый атом водорода с гранью B2(H)-B3(H)-B7(H) с расстояниями H3A...B 3.049-3.174 Å (нормированная длина связи C3-H3A) и углом C3-H3A-(центроид грани) в 139.9° (Рис. 174, слева). Оптимизация геометрии соответствующего димера в газовой фазе приводит к значению упомянутого торсионного угла в 33.9°. Анализ в рамках ТАМ действительно демонстрирует наличие множества взаимодействий Н...Н и только одно, весьма ненаправленное взаимодействие H3A...B (Рис. 174, справа), прочность которого лишь немногим выше, чем таковая для Н...Н (-1.7 ккал·моль<sup>-1</sup> против, в среднем, -1.2 ккал·моль<sup>-1</sup>).

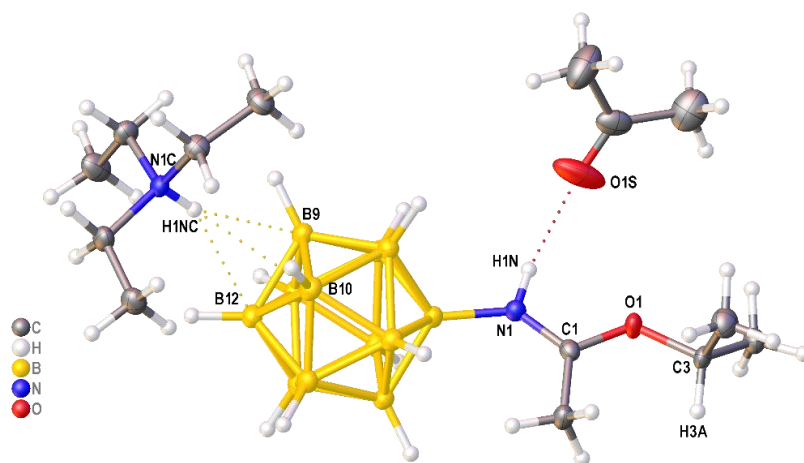


Рис. 173. Независимая часть элементарной ячейки кристаллосольвата **106**.

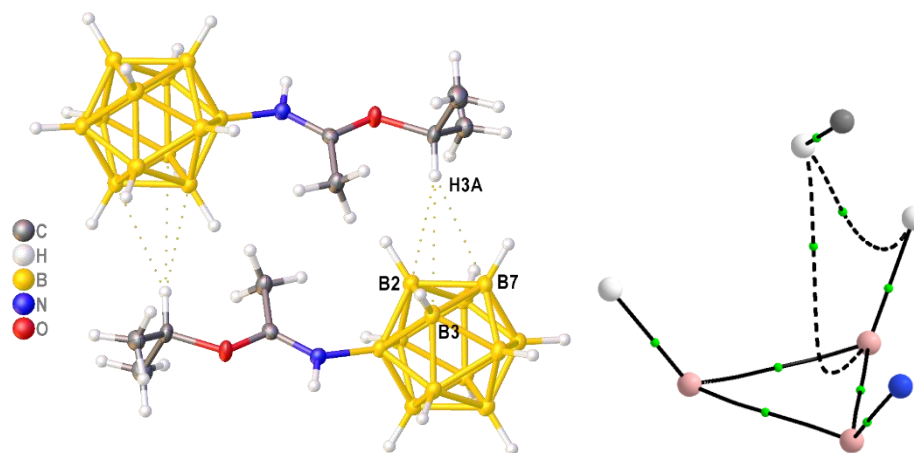


Рис. 174. Центросимметричный димер анионов  $[B_{12}H_{11}NHC(OCH(CH_3)_2)CH_3]$  в кристаллосольвате **106** (слева) и граф связности атомов в области взаимодействия  $CH...H_3B_3$  для оптимизированной геометрии димера в газовой фазе (справа).

При этом в кристаллической упаковке соединения также присутствуют и весьма короткие контакты между NH группой катиона и  $B_9(H)-B_{10}(H)-B_{12}(H)$  гранью борановой клетки (см. Рис. 173). Этот контакт оказывается более симметричным и более коротким, чем  $CH...H_3B_3$ , что хорошо согласуется с формальным повышением положительного заряда на атоме водорода: углы  $N1C-H1NC-B$ , расстояния  $H1NC...B$  и  $H1NC...H(B)$  находятся в узких диапазонах ( $154.1 - 159.0^\circ$ ,  $2.495 - 2.603 \text{ \AA}$  и  $2.151 - 2.361 \text{ \AA}$ , соответственно), а угол  $N1C-H1NC$ -(центроид грани) составляет  $176.9^\circ$ .

По данным анализа КБСД (нормализация длин связей X-H) контакты  $N-H...H_3B_3$  с расстояниями  $H...B$  меньше суммы соответствующих ван дер Ваальсовых радиусов встречаются достаточно часто: в 173 случаях из 1029 депонированных структур, содержащих фрагменты NH и  $B_3H_3$ . При этом в подавляющем большинстве случаев указанные контакты образуются между противоионами, хотя и существует ряд структур, в которых контакты  $N-H...H_3B_3$  наблюдаются между замещенными борановыми анионами. Геометрические характеристики для  $N-H...H_3B_3$  оказываются достаточно дисперсны: например, распределение расстояний  $H...B$  характеризуется достаточно большими несмещенными дисперсиями (до  $0.2 \text{ \AA}^2$ ), а их среднее значение варьируется в широком диапазоне от  $2.42$  до  $3.13 \text{ \AA}$ . Тем не менее, распределение углов  $N-H$ - (центроид грани) значительно скошено в сторону больших значений (225 из 318 фрагментов  $N-H...H_3B_3$  имеют значение больше  $150^\circ$ ), что хорошо согласуется с высокой симметрией контакта, обнаруженного для изученного соединения выше.

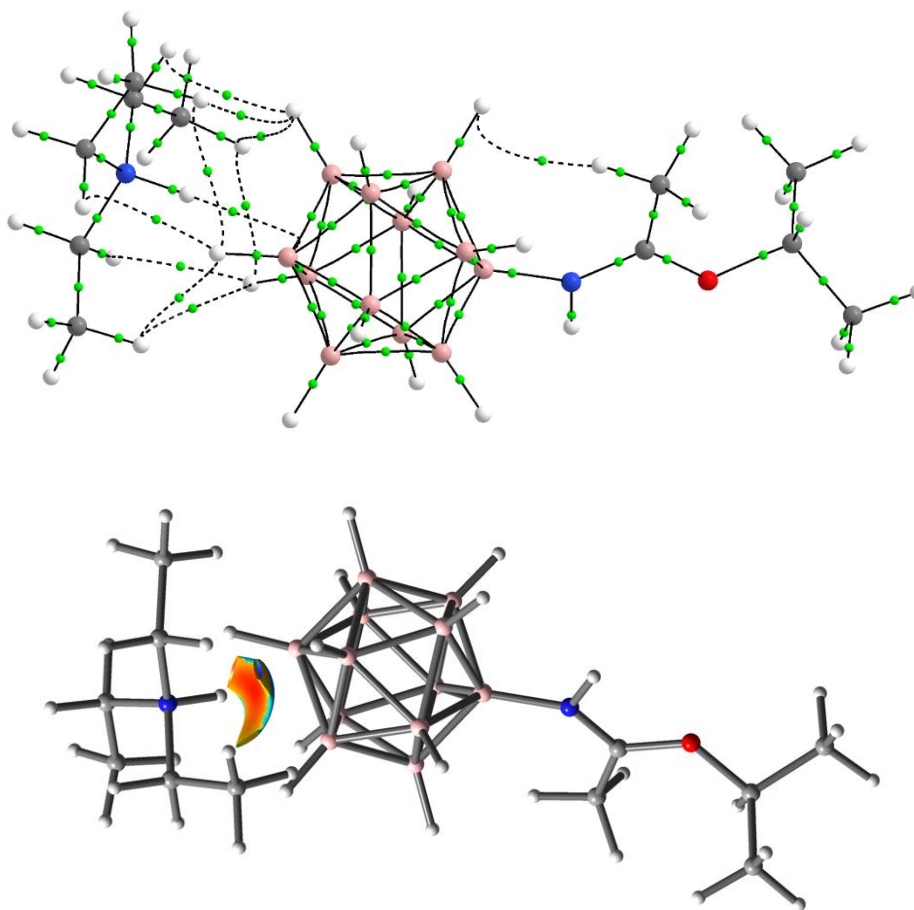


Рис. 175. Граф связности атомов для оптимизированной ионной пары  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3](\text{NHEt}_3)$  из кристаллосольвата **106** (сверху) и изоповерхность функции приведенного градиента плотности (значение 0.3), раскрашенная согласно распределению функции  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$  (снизу, красный, зеленый и голубой отвечают, соответственно, отрицательным, нулевым и положительным значениям).

Оптимизация геометрии тесной ионной пары  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3](\text{NHEt}_3)$  также демонстрирует, что взаимодействие  $\text{N-H}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  характеризуется явными геометрическими предпочтениями: в газовой фазе геометрия контакта становится еще более симметричной (расстояния  $\text{H}\dots\text{B}$  2.271 – 2.310 Å, угол  $\text{N-H}$ -(центроид грани) составляет  $179.0^\circ$ ), а среднеквадратическая разность для кристаллической и газофазной конформаций не превышает 0.2 Å. Несмотря на высокую симметрию, граф связности атомов по данным ТАМ анализа в области  $\text{N-H}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  взаимодействия характеризуется наличием только одного ребра  $\text{N1NC}\dots\text{B12}$  (Рис. 175, сверху). При этом наблюдаются и множественные  $\text{H}\dots\text{H}$  топологические связи между  $\text{CH}$  группами катиона и  $\text{BH}$  группами борановой клетки.

Несмотря на это взаимодействие H1NC...B12 играет важнейшую роль в связывании: его энергия составляет  $-3.4$  ккал·моль $^{-1}$ , тогда как средняя энергия Н...Н взаимодействий – всего  $-1.4$  ккал·моль $^{-1}$ . При этом топологическая связь оказывается существенно ненаправленной, что следует из кривизны соответствующего связевого пути, высокого значения эллиптичности в КТ (3,-1) (0.59) и карты приведенного градиента плотности с нанесением функции  $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ , демонстрирующей большую область локализации электронов (Рис. 175, снизу). Это указывает на значимое влияние других атомов на данное связывание, что подтверждается анализом т.н. функции источника [302].

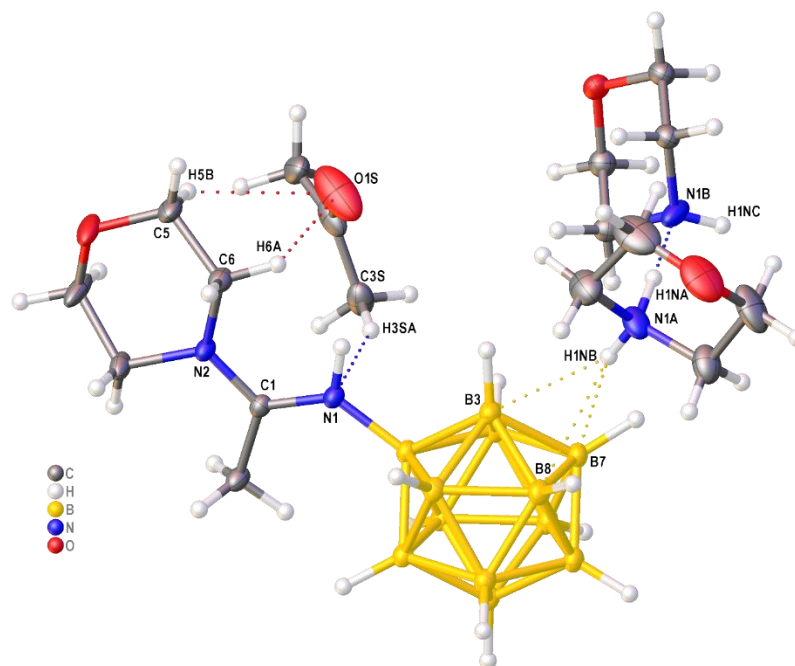


Рис. 176. Независимая часть элементарной ячейки кристаллосольвата **107** морфолинморфолиниевой соли  $[B_{12}H_{11}NHC(N(CH_2CH_3)_2O)CH_3]$  с ацетоном.

Ацетоновый кристаллосольват **107** соли схожего аниона  $[B_{12}H_{11}NHC(N(CH_2CH_3)_2O)CH_3]$ , содержащего морфолиновую функцию, является интересным сочетанием примера взаимодействия N-H...H<sub>3</sub>B<sub>3</sub> и прочной водородной связи (Рис. 176). В качестве катиона выступает N-протонированная молекула морфолина, вовлеченная в Н-связь N-H...N типа с формально нейтральной молекулой морфолина. Геометрические характеристики этой водородной связи (N1A...N1B 2.722 Å, угол N1A-H1NA...N1B 173.9° с учетом нормализации длины связи N1A-H1NA) вместе с достаточно длинным расстоянием N1A-H1NA при свободном уточнении координат атома H1NA (1.059 Å) и сравнительно большим значением изотропного параметра атомных смещений H1NA



( $0.067 \text{ \AA}^2$ ) указывают на значительную прочность этой водородной связи (см. разделы 5.2 и 5.3). В этом смысле атом N1NA можно рассматривать как протон, сольватированный двумя молекулами морфолина, а сам Н-связанный ассоциат как Цундель-подобный катион.

Оптимизация геометрии Н-связанного ассоциата в газовой фазе подтверждает этот тезис. Так, расположение неводородных атомов фактически не изменяется при переходе из кристалла в газовую фазу и при смещении атома водорода от атома N1A к атому N1B: для двух газофазных таутомеров среднеквадратические разности их структур (для неводородных атомов) и кристаллической структуры не превышают  $0.1 \text{ \AA}$ , расстояния N1A...N1B составляют  $2.694$  и  $2.695 \text{ \AA}$ , угол N1A-N1NA-N1B  $175.1$  и  $175.6^\circ$ , расстояние N1A-N1NA  $1.122$  и  $1.572 \text{ \AA}$ , расстояние N1B-N1NA  $1.575$  и  $1.124 \text{ \AA}$ . При этом энергии двух таутомеров отличаются менее чем на  $0.15 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а барьер переноса протона (оцененный путем релаксированного сканирования поверхности потенциальной энергии вдоль координаты растяжения связи N1A-N1NA) не превышает  $0.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Это, в частности, указывает, что решающую роль в стабилизации таутомера, отвечающего Н-связи N1A-N1NA-N1B играют эффекты кристаллической упаковки (см. обсуждение в пп. 5.2.3 и 5.3.1).

Основным мотивом упаковки ионов в рассматриваемом кристаллосольвате являются бесконечные цепи, составленные из чередующихся противоионов, между которыми снова наблюдаются симметричные контакты N-H...N<sub>3</sub>V<sub>3</sub> (Рис. 177, сверху). Такая агрегация достигается за счет наличия двух NH групп в Н-связанном катионном ассоциате, «свободных» для взаимодействия с анионами (Рис. 177, снизу). При этом контакт, вовлекающий фрагмент N1A-N1NB (где N1A –кватернизованный атом азота), оказывается короче, чем таковой с N1B-N1NC: расстояния N1NC...V и N1NB...V варьируются в диапазонах  $2.662 - 2.674 \text{ \AA}$  и  $2.418 - 2.532 \text{ \AA}$ , соответственно. Большая симметричность контакта N1A-N1NB...(N<sub>3</sub>V<sub>3</sub>) следует и из значений углов N-H-(центроид грани):  $177.5$  и  $167.9^\circ$  для N1A-N1NB и N1B-N1NC, соответственно. Это хорошо согласуется с оценкой энергии соответствующих невалентных взаимодействий в терминах прочности топологического связывания, которая проводилась для изолированного ассоциата, содержащего один Н-связанный аддукт и два аниона (оптимизация только атомов водорода). Суммарная энергия всех невалентных взаимодействий между двумя противоионами составляет  $-6.8$  и  $-5.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , для пар, стабилизированных N1A-N1NB...(N<sub>3</sub>V<sub>3</sub>) и N1B-N1NC...(N<sub>3</sub>V<sub>3</sub>) взаимодействиями, соответственно. Как и в случае первого кристаллосольвата, основную роль играют особенности взаимодействия NH...N<sub>3</sub>V<sub>3</sub>: его

энергия составляет  $-2.5$  и  $-1.5$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно, что по разнице неплохо соответствует приведенным выше величинам. Отметим, что и данном кристаллосольвате обнаруживается только одна весьма ненаправленная топологическая связь  $H\dots B$  для каждого взаимодействия  $NH\dots H_3B_3$ , несмотря на их высокую симметрию (Рис. 178).

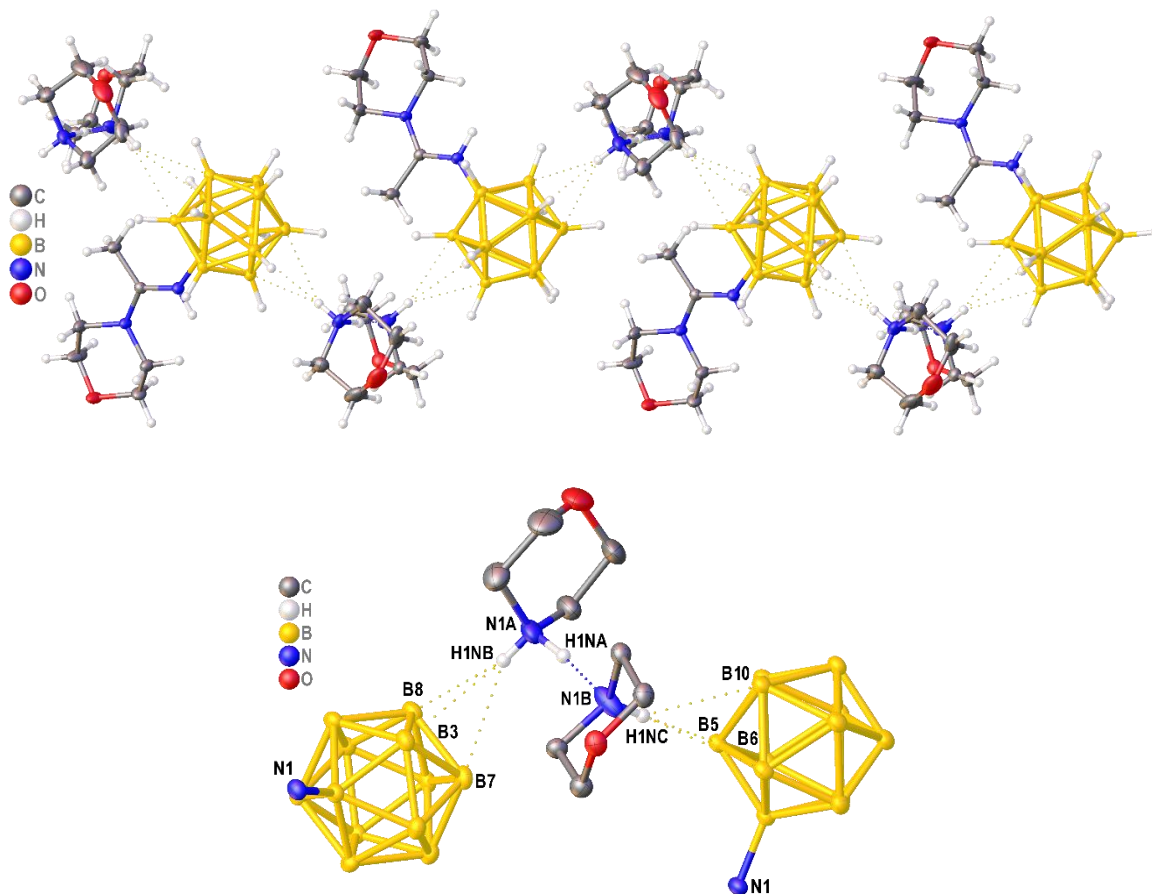


Рис. 177. Фрагмент бесконечной цепи из чередующихся протонированных (сверху) и депротонированных (снизу) молекул в кристаллосольвате **107**.

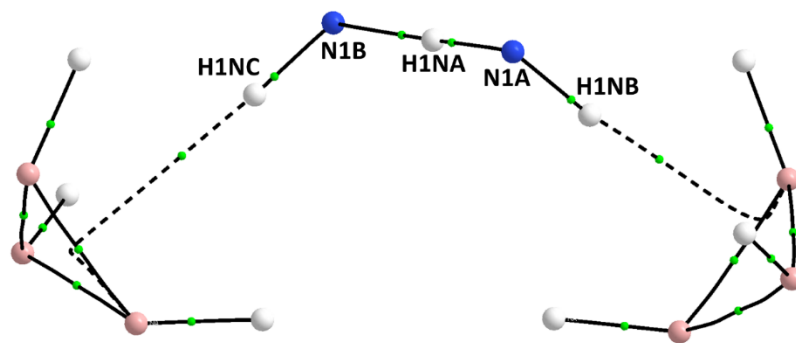


Рис. 178. Граф связности атомов в области взаимодействий  $NH\dots H_3B_3$  в оптимизированном ассоциате из кристаллосольвата **107**.

Другими словами, взаимодействие  $\text{NH}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  для формально кватернизованного атома азота (т.е. для более кислого атома водорода) оказывается прочнее, что должно асимметризовать каналы переноса заряда между противоионами и приводить к стабилизации наблюдаемого в кристалле таутомера. Здесь важно отметить, что все попытки уточнить суперпозицию положений атома  $\text{H1NA}$  оказались безуспешными даже при обработке рентгенодифракционных данных высокого разрешения (межплоскостное расстояние  $0.45 \text{ \AA}$ ). Экспериментально наблюдаемое положение атома водорода подтверждается и квантово-химическими вычислениями: оптимизация положения атома водорода  $\text{H1NA}$  при атоме  $\text{N1B}$  при релаксации позиций других атомов водорода для ассоциата анион-катион-анион, рассматриваемого выше, дает несколько менее выгодную структуру (на  $2.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Таким образом, взаимодействия  $\text{XH}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  при достаточной электроотрицательности атома  $\text{X}$  могут выступать в качестве структурообразующих взаимодействий, успешно конкурирующих со слабыми взаимодействиями  $\text{H}\dots\text{H}$  в кристаллах соединений, содержащих полиэдрические кластеры бора. Прочность взаимодействий  $\text{XH}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  оказывается достаточно большой даже при использовании аппарата ТАМ, который, хотя и определяет только один парный связывающий вклад  $\text{H}\dots\text{B}$  в рассмотренных случаях, явно свидетельствует о ненаправленном характере этого взаимодействия. Формально говоря, взаимодействия  $\text{XH}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  можно считать примером «трифуркатной» диводородной связи, для которой по сравнению с обычными диводородными связями [303–305] наблюдаются явные геометрические предпочтения.

### 6.3.3. Халькогенные связи в полиморфных модификациях $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ и $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ .

Если взаимодействия  $\text{R-S}\dots\text{M}$  и  $\text{XH}\dots\text{H}_3\text{B}_3$  могут успешно конкурировать с более слабыми взаимодействиями и, таким образом, оказываются применимы для, соответственно, подстройки геометрии системы и задания определенного мотива кристаллической упаковки, то более прочные взаимодействия, такие как, например, халькогенные связи, с очевидностью являются еще более интересными для инженерии органических и элементоорганических кристаллов. Вместе с тем прочные взаимодействия не обязаны играть решающую роль в стабилизации всей кристаллической архитектуры. Хорошим примером такого рода является соединения  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  и  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  [306].

Для  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  сокристаллизация с 1,4-диодтетрафторбензолом дает две различных полиморфных модификаций, различающиеся как конформацией молекулы  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  (Рис. 179), так и мотивами кристаллической упаковки. В одной из модификаций **108** конформация

молекулы оказывается более выгодной и сходной с таковой в кристалле чистого  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  **110**, а основным паттерном упаковки являются цепи, построенные за счет взаимодействий  $\text{Te}\dots\pi$ , по всей видимости затрагивающих  $\sigma$ -дырку связи  $\text{Te}-\text{Te}$  (Рис. 180, сверху). Этот мотив упаковки также наблюдается в кристалле чистого  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ . Другая полиморфная модификация **109** характеризуется менее выгодной конформацией молекулы и типом упаковки, наблюдаемым для кристалла чистого аналогичного соединения  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  **111** (Рис. 180, снизу).

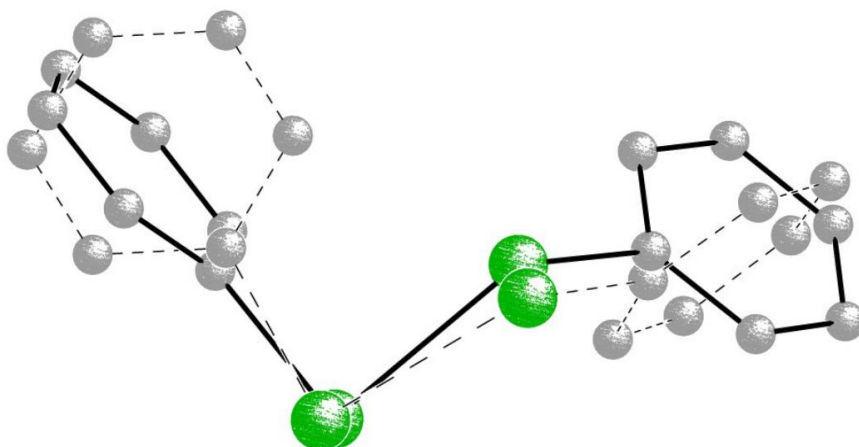


Рис. 179. Конформации молекулы  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  в двух разных модификациях сокристалла с 1,4-дииндотетрафторбензолом.

Такое разнообразие модификаций сокристалла  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  позволяет предположить, что чистое соединение  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  также может кристаллизоваться с менее выгодной молекулярной конформацией в виде модификации, аналогичной  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ . Квантовохимические расчеты с периодическими граничными условиями (PBE0-D3/POB-TZVP с релятивистским псевдопотенциалом для 28 остовных электронов теллура) для известных полиморфных модификаций  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  **110** и  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  **111** и гипотетических модификаций  $\text{Ph}_2\text{Te}_2_{\text{as}}\text{Ph}_2\text{Se}_2$  и  $\text{Ph}_2\text{Se}_2_{\text{as}}\text{Ph}_2\text{Te}_2$  действительно показывают, что различие в энергиях когезии ( $E_{\text{coh}} = E_{\text{latt}} + E_{\text{rel}}$ , см. выражения (14) и (40)) между **110** и  $\text{Ph}_2\text{Te}_2_{\text{as}}\text{Ph}_2\text{Se}_2$  весьма невелико, причем предполагаемая модификация оказывается более термодинамически выгодной ( $-29.8$  и  $-30.9$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно). Для  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ , напротив, оказывается, что более термодинамически стабильной является известная модификация ( $-28.1$  для **111** против  $-24.9$  ккал·моль $^{-1}$  для  $\text{Ph}_2\text{Se}_2_{\text{as}}\text{Ph}_2\text{Te}_2$ ). При этом энергия релаксации конформации при переходе в газовую фазу оказывается меньше для известного полиморфа в случае  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  и для гипотетической модификации в случае  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ . Таким образом, известная структура

дифенилдителлурида является кинетическим полиморфом, а дифенилдиселенида – термодинамическим.

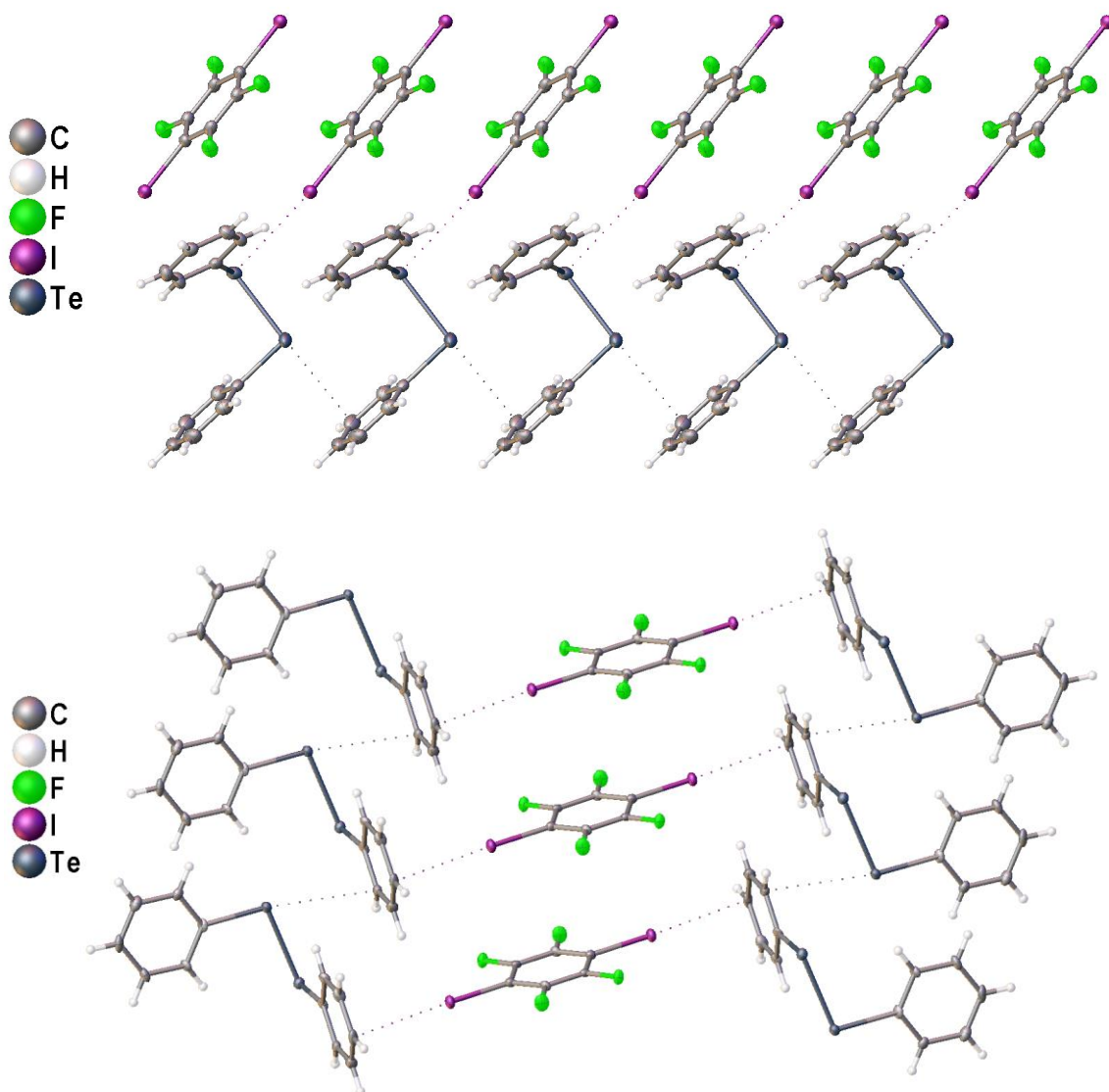


Рис. 180. Фрагменты кристаллической упаковки полиморфов **108** (сверху) и **109** (снизу).

Анализ парных вкладов в энергию кристаллической решетки в рамках ТАМ (PBE0/def2TZVP для димеров молекул из кристалла), суммарно неплохо аппроксимирующих значения, полученные из периодических расчетов, показывает, что наибольший вклад в стабилизацию кристаллической упаковки (от 24% в известном Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> **111** до 31% в известном Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> **110**) всегда вносит агрегация за счет наиболее направленных взаимодействий Ch...Ch (Ch=Se,Te) и π...π стеклинг взаимодействий фенильных заместителей (Рис. 181). При этом во всех случаях эти взаимодействия приводят к генерации 1D упаковочных мотивов в виде бесконечных цепей. Это соответствует классической логике описания кристаллической

упаковки: наиболее прочное взаимодействие предполагается ответственным за определенный паттерн упаковки.

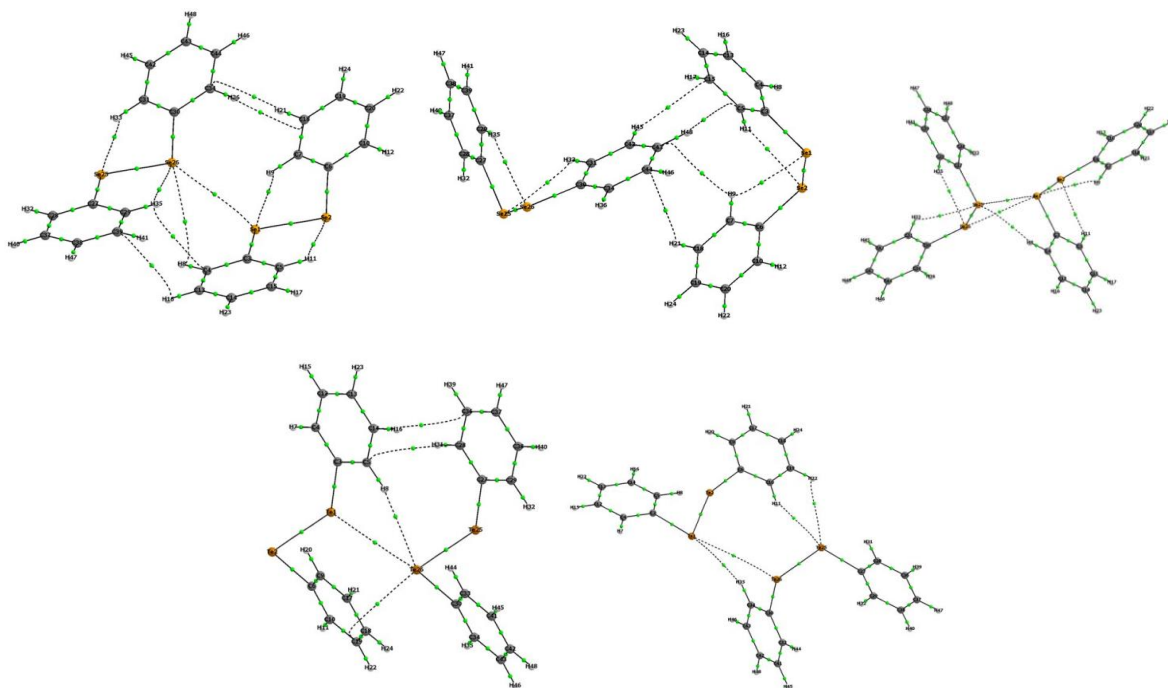


Рис. 181. Графы связности атомов для наиболее прочно связанных димеров из известных полиморфов  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  (сверху) и  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  (снизу).

Однако величины этих парных вкладов противоречат относительной стабильности кристаллов, которая определяется более слабыми и менее направленными взаимодействиями. Так, для  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  сумма парных энергий для димеров, содержащих взаимодействия  $\text{Se}\dots\text{Se}$ , приблизительно одинакова в известном и гипотетическом полиморфе ( $-10.6$  и  $-10.4$  ккал·моль $^{-1}$ , соответственно), тогда как связывание в оставшихся парах, содержащих  $\text{CH}\dots\text{Ph}$ ,  $\text{CH}\dots\text{Se}$  и  $\text{H}\dots\text{H}$  взаимодействия, оказывается на  $1.5$  ккал·моль $^{-1}$  более выгодным в известном (термодинамически более стабильном, см. выше) полиморфе. Похожая ситуация наблюдается и для  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ : димеры, содержащие взаимодействия  $\text{Te}\dots\text{Te}$ , вносят существенно больший вклад в известной модификации **110** ( $-15.5$  против  $-14.1$  ккал·моль $^{-1}$  в гипотетическом полиморфе), которая является кинетической (см. выше).

Таким образом, роль вклада прочных и направленных взаимодействий с явными структурными предпочтениями нельзя переоценивать при сравнении структур полиморфных модификаций. Этот тезис согласуется и с результатами для взаимодействий  $\text{R-S}\dots\text{M}$ , способными конкурировать с более слабыми взаимодействиями, однако редко встречающимися в кристаллах в силу своей малой прочности (по абсолютной величине).

## 7. Детали расчетов, экспериментов и обработки данных

Несмотря на то, что почти для каждого объекта исследования (или набора объектов) в главах 1-6 в явном виде приводится способ получения информации о поверхности потенциальной энергии, геометрии систем и особенностях их электронной структуры, принципиально важным является изложение общей методологии расчетов и экспериментов. Именно поэтому, в данной главе кратко суммируются основные техники, используемые в настоящей работе для получения описанных выше результатов.

В то же время, автор считает необходимым выделить роль своих коллег, в связи с чем их неоценимый вклад в проведенные исследования отражается в каждом из разделов этой главы при описании методологии решения соответствующих задач.

### 7.1. Детали теоретических расчетов

#### 7.1.1. Общая методология теоретических расчетов

Все квантово-химические расчеты проводились в простом приближении Борна-Оппенгеймера [4–6] и для основного электронного состояния в рамках приближения одно-ссылочного модельного пространства, если это не указано особо. Для систем с открытыми оболочками привлекалась неограниченная по спине процедура самосогласования. Выбор метода расчета электронной энергии производился исходя из специфики изучаемой системы и решаемой задачи с учетом ресурсозатратности. При прочих равных предпочтение всегда отдавалось пост-хартрифовским методам расчета, в особенности для верификации методов, предлагаемых в главах 1-4, – методу связанных кластеров с одинарными и двойными возбуждениями [307–309], который рассматривался как реперный метод, и теории возмущения Мёллера-Плессе старше 2го порядка [310,311]. Везде, где это было возможно, учет динамической корреляции пост-хартрифовскими методами проводился с включением всех электронов. Расчет объемных систем (содержащих большое число атомов) проводили в рамках теории функционала плотности Кона-Шема [312,313], причем в этом случае предпочтение, где это возможно, отдавалось гибридным непараметризованным [314] схемам (PBE0 [315–317], B98 [318], TPSSh [319,320], B3LYP [321–323], B3PW91 [323–325], B2PLYPD [326–328], M06-2x [329], M06 [329]).

Расчеты изолированных ассоциатов (молекул, ионов, молекулярных кластеров) проводились в программах Gaussian (09 D.01 и 16 C.01) [330], Orca (4.2.1 и 5.0.4) [331], PSI4 [332] и MRCC [333] с использованием атом-центрированных базисных наборов Попла

[334,335], Олрича [336–339] и Данинга [340–345]. Для изолированных систем с атомами старше четвертого периода, требующих оптимизации геометрии, использовали псевдопотенциалы (по возможности, полностью релятивистские, подогнанные по плотности) для остовных электронов тяжелых атомов [346–351]. Моделирование сольватации для изолированных ассоциатов проводили либо методом самосогласованного реакционного поля в модели поляризуемого континуума в формализме интегральных уравнений [352], либо при использовании методов QM:MM [353,354] с описанием электростатического взаимодействия между слоями через включение зарядов молекулярно-механического слоя в Гамильтониан. Расчеты с периодическими граничными условиями проводили в базисе присоединенных плоских волн с псевдопотенциалами (программа VASP [355–359] в соавторстве с А.А. Корлюковым, ИНЭОС РАН) и в базисе атом-центрированных функций и релятивистскими псевдопотенциалами для атомов старше четвертого периода (программа Crystal17 [360,361]). Размер атом-центрированного базисного набора, где это было возможно не в ущерб времязатратности расчета, увеличивался за счет диффузных функций при моделировании анионных систем и систем с межмолекулярными взаимодействиями. Если это не указано особо, все расчеты в атом-центрированных базисных наборах проводились с использованием поляризационных функций и в, как минимум, трех-расщепленных базисах.

Координаты атомных ядер всегда оптимизировались, если это не указано отдельно, причем всюду применялся подход Ньютона-Рафсона и алгоритм оптимизации Берни [362] с использованием методов экстраполяции шага DIIS или GEDIIS [363]. Оптимизация координат атомных ядер проводилась либо с использованием стандартных критериев останова (**условия останова I**,  $4.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-3}$  и  $1.2 \cdot 10^{-3}$  а.е. для максимальной силы, средней силы, максимального среднеквадратического смещения и среднего среднеквадратического смещения, соответственно), либо с более строгими критериями (**условия останова II**,  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $6 \cdot 10^{-6}$  и  $4 \cdot 10^{-6}$  а.е. для максимальной силы, средней силы, максимального среднеквадратического смещения и среднего среднеквадратического смещения, соответственно). Для всех систем с равновесной геометрией подтверждался тип седловой точки на поверхности потенциальной энергии путем расчета частот нормальных колебаний. **Условия останова II** использовались при численном расчете производных электронной энергии по сдвигам атомных ядер методом конечных разностей, а также при сканировании пологих участков ППЭ. При малой кривизне ППЭ как в ходе оптимизации геометрии, так и в ходе других типов сканирования ППЭ уменьшали размер ячейки сетки



интегрирования: для методов теории функционала плотности со стандартной обрезанной сетки размера 99 радиальных на 590 угловых точки (**сетка 99590**) до необрезанной сетки размера 199 радиальных на 974 угловых точки (**сетка 199974**). При сканировании ППЭ в области невалентных взаимодействий методами теории функционала плотности использовали эмпирическую поправку, предложенную Ш. Гримме для учета дисперсионных взаимодействий [364], имеющую явную зависимость дисперсионных коэффициентов от локальной геометрии (поправка третьего уровня, D3) и обязательно использующую сглаживающую функцию Беке-Джонсона [365].

Сканирование ППЭ методом молекулярной динамики проводилось в программе Gaussian [330] микроканоническом ансамбле (постоянное число частиц, постоянный объем, постоянная энергия) при описании атомных ядер как классических частиц, движущихся по гиперповерхности, задаваемой решением квантово-химической электронной задачи (Борн-Оппенгеймеровская молекулярная динамика [366–368]). Использование микроканонического ансамбля представляется разумным выбором в силу отсутствия для целей настоящего исследования необходимости расчета термодинамических величин из полученных траекторий. Для расчета исходных скоростей атомных ядер использовался формальный разогрев колебательных мод, причем его подбирали таким образом, чтобы сканирование ППЭ проходило в окрестности минимума энергии. Траектории рассчитывались при полном пересчете вторых производных электронной энергии на каждом шаге. Интегрирование проводили при использовании алгоритма Грэгга-Булирша-Штёра [369] и полиномиального приближения (5го порядка) для коррекции шага.

Анализ электронной структуры в рамках МЛЮ проводился с использованием разложения на натуральные связевые орбитали в программе NBO 3.1 [370], встроенной в комплекс Gaussian [330]. Анализ электронной структуры в рамках МКП проводился в программах AIMAll [189], MultiWFN [371] (версия 3.8) и TWOe [192]. Интегрирование в рамках IQA проводили в программах AIMAll (приближенные 2-МП) и TWOe (точные 2-МП). Новые методы МКП на основе 1-МП (функция плотности делокализации и ее аналитические производные, алгоритмы поиска межатомных поверхностей и связевых путей в рамках ТАМ, интерполяционные алгоритмы интегрирования по поверхностям, модули для оценки энергии взаимодействия на основании разработанных корреляционных зависимостей и т.д.) имплементированы в модифицированную версию программы MultiWFN и собственные внешние программы на языках Python и C++ (в соавторстве с А.А. Анисимовым, ИНЭОС

РАН). Логика и процедура «облачного» подхода к анализу графа связности представлена как собственный блокнот на языке Python 3.

Структура 1-МП из пост-хартрифовских методов восстанавливалась релаксированием по методу неопределенных множителей Лагранжа. Структуру 2-МП получали либо приближенно (с использованием теории функционала плотности [66,67] или в рамках приближения натурализации Мюллера [68] для пост-хартрифовских методов) либо в точной форме в нерелаксированном виде (метод связанных кластеров с одинарными и двойными возбуждениями). В последнем случае квантово-химические расчеты проводили в программах PSI4 [332] и MRCC [333] (в соавторстве с А.А. Анисимовым, ИНЭОС РАН). Структуры 1-МП (в том числе в соавторстве с А.С. Новиковым, СПбГУ) и 2-МП для систем с атомами старше четвертого периода получали при перерасчете системы без оптимизации геометрии с использованием релятивистского Гамильтониана Дугласа-Кролла-Хесса [372–376] (DKH), включающего поправки 4го порядка и спин-орбитальные взаимодействия, и гауссова приближения к распределению заряда ядра [377]. Расчеты по упрощенным моделям построения следа 1-МП (см. п. 4.3.1), в том числе и расчеты производных функции электронной плотности и поиск ее топологических особенностей, проводили в программе MultiWFN [371] (модель SIAM) и в программах MoleCoolQt [378] и XD2016 [379] (модель MULINV). При этом для систематического анализа КБСД в рамках моделей SIAM и MULINV использовали сочетание встроенного Python API [228] и специально разработанного интерфейса.

#### *7.1.2. Объекты и конкретные особенности расчетов в части разработки методов*

Данные, обсуждаемые в главах 1-4 и лежащие в основе разработанных методов, основаны на расчетах нескольких модельных наборов, проведенных в подавляющем большинстве случаев лично автором работы, однако и дополненных результатами, любезно предоставленными коллегами. Характеристики этих наборов, вместе с деталями их расчетов приведены в Таблица 13.

Таблица 13. Описание наборов модельных систем, использованных для получения результатов в главах 1-4.

Название набора	Системы	Уровни теории	Примечания	Использование/авторский вклад
SET_A	H, Li, N, Ne, Ar, Sc, Zn, Kr, H <sub>2</sub> , CO, BH <sub>3</sub> , BrF, NH <sub>3</sub> , SOCl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> •, BF <sub>3</sub> , PCl <sub>5</sub> , BrF...NH <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	CCSD(full)/aug-cc-pVTZ	Геометрия многоатомных молекул оптимизирована с использованием условия останова I и сетка 99590. Для H <sub>2</sub> , CO, BH <sub>3</sub> ...BrF, NH <sub>3</sub> и BH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub> проведен ряд расчетов в неравновесных геометриях. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Демонстрация работоспособности функции плотности локализации (раздел 1.2). Получено лично автором.
SET_D	Ar <sub>2</sub> , BeH <sup>+</sup> , BeH•, BeO, BN, BO, Cl <sub>2</sub> , ClF, ClO, CN <sup>-</sup> , CO, F <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , HBr, HCl, He <sub>2</sub> , He <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HF, LiCl, LiF, LiH, LiO, N <sub>2</sub> , NaCl, NaF, NaH, Ne <sub>2</sub> , Ne <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> , NO•, O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , OF, OH <sup>-</sup> , OH•, SH <sup>-</sup> , SH•	CCSD(full)/aug-cc-pVTZ, MP4SDQ/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ, HF/aug-cc-pVTZ, PBE0-D3/aug-cc-pVTZ, B98/aug-cc-pVTZ, TPSSH/aug-cc-pVTZ, V3PW91/aug-cc-pVTZ, M062x/aug-cc-pVTZ, PBE0/3-21G, PBE0/6-311++G(d,p),	Оптимизация геометрии с условия останова II и сетка 199974 . Расчет силовых постоянных по методу конечных разностей пятого порядка с шагом в 0.0001 Å (сетка 199974 ). Одночастичные дескрипторы электронной структуры из	Оценки обменно-корреляционной энергии и делокализационного индекса (раздел 2.1), оценки эффективных силовых постоянных (раздел 3.1), оценки поверхностных интегралов из свойств в КТ (раздел 4.1). Расчет силовых постоянных проведен В.А. Карноуховой (ИНЭОС РАН), все остальные

		PBE0/aug-cc-pVDZ, PBE0/aug-cc-pVQZ, PBE0/aug-cc-pV5Z	релаксированной 1-МП. Двухчастичные дескрипторы: а) в приближении к 2-МП из теории функционала плотности, б) в приближении Мюллера для пост-хартрифовских методов, в) из нерелаксированной 2-МП (см. п. 2.1.3).	результаты получены лично автором.
<b>SET_M</b>	BFCl <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> HOBO, HCOOH, CHClF <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S, PCl <sub>2</sub> F, P(O)HClF, P(O)Cl <sub>2</sub> F, SCl <sub>2</sub> , SiHCl <sub>2</sub> F, SO <sub>2</sub> , SOCl <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub> , BeH <sub>2</sub> , BF <sub>2</sub> <sup>+</sup> , BH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , BHF <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , COS, CS <sub>2</sub> , HCN, HNC, LiH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CCSD(full)/aug-cc- pVTZ, MP4SDQ/aug-cc- pVTZ, B98/aug-cc- pVTZ	Оптимизация геометрии с <b>условия останова II</b> и <b>сетка 199974</b> . В равновесном состоянии одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП. В равновесном состоянии двухчастичные дескрипторы: а) в приближении к 2-МП из теории функционала плотности, б) в приближении Мюллера для пост-хартрифовских методов.	Оценки обменно-корреляционной энергии (раздел 2.2), оценки эффективных силовых постоянных (раздел 3.1). Получено в соавторстве с А.А. Анисимовым (ИНЭОС РАН, расчеты методом связанных кластеров). Интерпретация и обобщение выполнены лично автором.
<b>SET_N</b>	He...He, He...Ne,	CCSD/cc-pVTZ,	Оптимизация	Оценки энергии

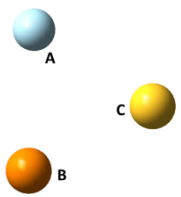
	<p>He...Ar, He...Kr,  Ne...Ne, Ne...Ar,  H2...H2, Ne...Kr,  Ar...Ar, F2...F2,  Ar...Kr, Kr...Kr,  CHF3...F2,  CH3F...F2,  CH3Cl...F2,  CF4...F2,  CH4...CH4,  CH2F2...F2,  CH2Cl2...F2,  CCl4...F2,  CF3H...Cl2,  CF4...Cl2,  CH4...Cl2,  H2CO...CH4,  CH2F2...Cl2,  CH3Cl...Cl2,  CH3F...CH3F,  C2H2...C2H2,  C2H4...C2H2,  CCl4...Cl2,  CH2Cl2...Cl2,  CH3F...Cl2,  C2H4...H2O,  C2H2...H2O,  CHCl3...CHCl3,  NH3...NH3,  C6H6...H2O,  CH3OH...CH3F,  CH3OH...CH3Cl,  CH3NH2...CH3NH2,  H2O...CH3C(O)NH  CH3 (N-H...O),  H2O...H2O,  HNO2...HNO2,  H2O...CH3OH,</p>	<p>PBE0-D3/aug-cc-  pVTZ, B3LYP/aug-  cc-pVQZ</p>	<p>геометрии с <b>условия</b>  <b>останова II</b> и <b>сетка</b>  <b>199974</b>  . Расчет без  оптимизации  геометрии с  расстоянием между  центрами масс  молекул 50 Å для  расчета энергии связи.  В равновесии  одночастичные  дескрипторы  электронной  структуры из  релаксированной 1-  МП. В равновесии  двухчастичные  дескрипторы: а) в  приближении к 2-МП  из теории  функционала  плотности, б) в  приближении  Мюллера для пост-  хартрифовских  методов.</p>	<p>невалентных  взаимодействий и ее  вкладов (раздел 2.2),  оценки поверхностных  интегралов из свойств в  КТ (раздел 4.1), поиск  графа связности для  сильно пологих функций  электронной плотности  (раздел 4.2), взаимосвязь  изменения объема и  энергии деформации  (раздел 5.1). Расчеты  энергии взаимодействия в  рамках теории  функционала плотности  проведены А.А.  Романовой (ИНЭОС  РАН). Все остальные  результаты получены  лично автором.</p>
--	---	---	--	---

	CH <sub>3</sub> OH...CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O...пиридин, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ...CH <sub>3</sub> C(O) NHCH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O...CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH...CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O...CH <sub>3</sub> C(O)NH CH <sub>3</sub> (O-H...O)			
<b>SET_L</b>	Cl <sub>2</sub> Zn(H <sub>2</sub> O)L (L = NMe <sub>3</sub> , OMe <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO, NF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , PMe <sub>3</sub> , MeOH, py, H <sub>2</sub> O, PF <sub>3</sub> , MeCN, PH <sub>3</sub> )	PBE0/def2TZVP	Оптимизация геометрии с <b>условия останова I</b> и <b>сетка 99590</b> . Расчет без оптимизации геометрии с фиксированным расстоянием Zn-L на 100 Å. В равновесии одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1- МП.	Оценки энергии координационных связей (раздел 2.2). Получено лично автором.
<b>SET_C</b> (в скобках приведено число молекул и ссылка на структуру в КБСД или Crystallogra phy Open Database, использова нную для предоптими	CH <sub>3</sub> COOH (19 молекул, ACETAC07), CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (19 молекул, METAMI), CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (17 молекул, DUCKOV04), C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (21 молекула, ETHANE01), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (19 молекул, ETHLEN10), НСООН (21	PBE0-D3/def2TZVP	Предварительная оптимизация кристаллов на уровне PBE0-D3/def2TZVP с релаксацией периодических граничных условий ( <b>условия останова I</b> ), расчет энергии кристаллической решетки, последующая оптимизация центральной	Оценки энергии невалентных взаимодействий (раздел 2.2), оценки силовых постоянных трансляционных колебаний молекулы в окружении (раздел 3.2). Получено в соавторстве с И.В. Федяниным (ИНЭОС РАН, периодические расчеты), и В.А. Карноуховой (ИНЭОС РАН, расчеты вторых

зации)	<p>молекула, FORMAC01), H<sub>2</sub>CO (27 молекул, KEMZIL01), HC(O)NH<sub>2</sub> (22 молекулы, FORMAM01), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (23 молекулы, 1008189), CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (17 молекул, ABEWAG), CH<sub>3</sub>OH (17 молекул, METHOL04), CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub> (18 молекул, 2101172), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (19 молекул, JAYDUI)</p>		<p>молекулы в изолированном кластере с <b>условия останова II</b> и <b>сетка 199974</b>. Расчеты вторых производных вдоль координат смещения центральной молекулы по методу конечных разностей пятого порядка с шагом в 0.0005 Å (<b>сетка 199974</b>). В равновесии одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП. В равновесии двухчастичные дескрипторы: в приближении к 2-МП из теории функционала плотности.</p>	<p>производных по методу конечных разностей). Интерпретация и обобщение выполнены лично автором.</p>
<b>SET_Z</b>	<p>CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, Ar...Ar, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, ClCN, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>Fe, HCOOH, H<sub>2</sub>CO, HC(O)NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>,</p>	<p>PBE0/aug-cc-pVTZ, PBE0-D3/aug-cc-pVTZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, HF/aug-cc-pVTZ, HF/aug-cc-pVTZ, M062x/aug-cc-pVTZ, TPSSh/aug-cc-pVTZ</p>	<p>Оптимизация геометрии с <b>условия останова II</b> и <b>сетка 199974</b>. Расчет энергии нулевых колебаний с <b>сетка 199974</b>. В равновесии одночастичные дескрипторы электронной</p>	<p>Оценки энергии нулевых колебаний (раздел 3.2). Получено в соавторстве с В.А. Карноуховой (ИНЭОС РАН, оптимизация геометрии набора <b>SET_Z</b>) и Е.В. Дубасовой (ИНЭОС РАН, оптимизация геометрии набора <b>SET_I</b>). Интерпретация и</p>

	<p>CH<sub>3</sub>OH,  CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,  N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaCl,  H<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO,  N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, COS, PH<sub>3</sub>,  CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>,  Al<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>,  Al<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,  Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>,  (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>,  (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>,  CpMn(CO)<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>,  Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.</p>		<p>структуры из  релаксированной 1-  МП.</p>	<p>обобщение выполнены  лично автором.</p>
<b>SET_I</b>	<p>NaNCS, NaSCN,  цис-  диамминдихлороп  латина(II), транс-  диамминдихлороп  латина(II), орто-  диметилбензол,  пара-  диметилбензол,  мета-  диметилбензо,  орто-  динитробензол,  пара-  динитробензол,  мета-  динитробензол,  циклобутан,  метилциклопропан  , этанол,  диметиловый эфир,  транс-бутен-2, цис-  бутен-2, бутановая  кислота,</p>	<p>PBE0/aug-cc-pVTZ,  PBE0-D3/aug-cc-  pVTZ, B3LYP/aug-  cc-pVTZ, HF/aug-cc-  pVTZ, HF/aug-cc-  pVTZ, M062x/aug-  cc-pVTZ,  TPSSh/aug-cc-pVTZ</p>		



	этилацетат, транс хлорбутен, цис хлорбутен, бутаналь, бутанон, пропиламин, триметиламин, изопропиламин, метилэтиламин			
<b>SET_T</b>	 <p>Где  <math>R(AB)=R(BC)=R(AC)=5 \text{ \AA}</math>, а А, В и С  пробегают от Н до  Аг.</p>	MP2(full)/aug-cc- pVTZ	Расчеты с фиксированными координатами ядер (сетка <b>99590</b> ), усиление критериев останова процедуры самосогласования до $10^{-12}$ а.е.. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1- МП.	Оценки поверхностных интегралов из свойств в КТ (раздел 4.1). Получено лично автором.
<b>SET_E</b>	этан этилен, пропан, циклопропан CMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , борадамантан, BMe <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> , BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> F, CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub>	MP2/6-311++G(d,p)	Геометрия оптимизирована с использованием <b>условия останова I</b> и <b>сетка 99590</b> . В равновесии одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1- МП.	Иллюстрация несостоятельности оценок кратности связи на основании эллиптичности электронной плотности (раздел 4.2). Получено в соавторстве с Д.Е. Архиповым (ИНЭОС РАН, механистическая идея о роли давления атомов). Интерпретация и обобщение выполнены лично автором.
<b>SET_MD1</b>	Li <sup>+</sup> ...HCCF	PBE0/aug-cc-pVTZ	Оптимизация геометрии с <b>условия останова II</b> и <b>сетка</b>	Сравнение колебательного размывания топологии электронной плотности

			<p><b>199974</b></p> <p>. Молекулярная динамика:</p> <p>Равномерный начальный разогрев для всех мод нормальных колебаний равновесного состояния на 1 ккал·моль<sup>-1</sup>, время релаксации 200 фс, шаг 0.01 фс. На каждом шаге одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП. На каждом шаге одночастичные дескрипторы электронной структуры из проекции базисных функций для равновесной геометрии.</p>	(раздел 4.3). Получено лично автором.
<b>SET_MD2</b>	SiH <sub>4</sub> ...BF <sub>3</sub>	PBE0-D3/6-311++G(d,p)	<p>Оптимизация геометрии с <b>условия останова II</b> и <b>сетка 199974</b></p> <p>. Молекулярная динамика:</p> <p>Равномерный начальный разогрев шести низкоэнергетических</p>	<p>Проверка правомочности перенесения методов, предложенных для равновесной геометрии, на неравновесные структуры (раздел 5.4). Получено лично автором.</p>

			колебательных мод нормальных колебаний равновесного состояния на 0.1 ккал·моль <sup>-1</sup> , время релаксации 10.66 пс, шаг 2 фс. На каждом шаге одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1- МП.	
--	--	--	---	--

### 7.1.3. Объекты и конкретные особенности расчетов в части применения методов

В свою очередь, главы 5 и 6 в том числе содержат и результаты по моделированию более конкретных систем; соответствующие детали вместе с указанием личного вклада автора приведены в Таблица 14. Оптимизация геометрии для этих систем всюду проводилась с использованием условия останова II и сетка 199974.

Таблица 14. Список объектов и краткое описание расчетов для глав 5 и 6.

Шифры соединений	Объекты	Краткое примечание по методам и подходам	Данные
1-11, п. 5.1.3	Фрагменты кристаллов аммонийных солей азидо, нитро- и триазолил-тетразолилфуроксанов, нитро-тринитроэтил- и нитрофуроксанил производные динитроазетидина, 5-нитратометил-триазолил-нитрофуразан, 4-нитратометил-триазолил-нитрофуразан и 4,5-бис(нитратометил)-триазолил-нитрофуразан, азобиснитрофуроксанилфуроксана и динитродифуроксана	RBE0/6-311++G** Расчет фрагментов соответствующих кристаллов без оптимизации геометрии с нормализацией длин связей X-H на идеальные значения (фрагменты электронейтральны и построены из молекул, формирующих геометрические контакты длиной меньше суммы ван дер ваальсовых радиусов и 0.5 Å). Расчет изолированных	Получены лично автором.

		центральных молекул кластеров в той же геометрии. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП (объем для изолированной молекулы как объем, ограниченный изоповерхностью $\rho(\mathbf{r})=0.0004$ а.е.).	
12-20, п. 5.2.1	Фрагменты кристаллов тетракис-фуразано[3,4-с:3',4'-g:3'',4''-к:3''',4'''-о][1,2,5,6,9,10,13,14]-октаазациклогексадециана и его сокристаллов с дихлорэтаном и ацетонитрилом, фрагменты сокристаллов [Pt(2-фенилпиридин)(асас)] и [Pt(2-фенилбензотиазол)(асас)] с перфторбензолом, перфтортолуолом, перфторпиридином, пентафторбензолом, перфторнафталином.	РВЕ0/def2TZVP. Без оптимизации геометрии с нормализацией связей Х-Н. Расчет изолированных молекулярных кластеров, построенных из молекул, образующих геометрические контакты длиной меньше суммы ван дер ваальсовых радиусов и 0.5 Å. Расчет пар взаимодействующих (контактирующих) молекул. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены лично автором.
21-23, п. 5.2.1	Изолированные ассоциаты 2-метоксипропан-2-ола с основными анионами CN <sup>-</sup> , NCO <sup>-</sup> , MeCOO <sup>-</sup> .	РВЕ0-D3/cc-pVTZ. Частичная оптимизация геометрии. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП	Получены М.Г. Медведевым и М.В Пановой. Интерпретация и обобщение сделаны лично автором.
24, п. 5.2.2	Кристалл [(PyPy) <sub>2</sub> (PyPyH) <sub>2</sub> ][Bi <sub>6</sub> I <sub>26</sub> ]	РВЕ/pw-PAW (900 eV). Периодические расчеты, оптимизация геометрии. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП по гриду.	Получены А.А. Корлюковым и П.А. Буйкиным, ИНЭОС РАН. Интерпретация и обобщение сделаны лично автором.

25-26, п. 5.2.2	Фрагменты кристаллов полиморфов $\text{Co}(\text{OOCPh})_2(\text{Hdmpz})_2$	Полная и частичная оптимизация геометрии на уровне PBE0/6-311G**. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП	Получены лично автором.
63, п. 5.3.2	Фрагменты кристалла 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила	Методы MP2, CISD [380], PBE0, M062x, базис aug-cc-pVTZ. Полная оптимизация изолированной молекулы из кристалла и оптимизация только атомов водорода. Тримолекулярный ассоциат из кристалла с оптимизацией геометрии для атомов водорода на уровне PBE0/aug-cc-pVTZ. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены лично автором.
64, п. 5.3.2	Изолированная молекула клатрохелата кобальта (II)	V3LYP*/6-311+G*. Оптимизация геометрии высоко- и низкоспинового состояния.	Получены лично автором.
66-69, п. 5.3.3	Фрагменты сокристаллов бис(третбутилбетадикетоната) меди (II) с диоксаном, 1,2-диiod-2,3,5,6-тетрафторбензолом и 1,3,5-триiod-2,4,6-трифторбензолом	Изолированная молекула бис(третбутилбетадикетоната) меди (II): два изомера, PBE0-D3/def2TZVP, SCRf-PCM. Ассоциаты молекулы из чистого кристалла, полная и частичная оптимизация, PBE0-D3/6-311G. Ассоциаты из сокристаллов, оптимизация геометрии PBE0-D3/def2TZVP и PBE0/6-311G без оптимизации. Во всех случаях одночастичные дескрипторы электронной	Получены лично автором.

		структуры из релаксированной 1-МП.	
70, п. 5.3.3	Фрагмент кристаллосольвата соли цис-[PdBr(CNCy){C(NHCy)=NHC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> }]Br с хлористым метиленом	Ассоциат из кристалла без оптимизации геометрии с нормализацией длин связей X-H, PBE0/6-311G. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены лично автором.
71-73, п. 5.3.4	Фрагменты сокристаллов [RhCl(cod)] <sub>2</sub> с диодтетрафторбензолом и иоднафтордифенилом, фрагмент сокристалла [Pt(асас) <sub>2</sub> ] с 1,3,5-триод-2,4,6-трифторбензолом	Ассоциаты из кристаллов без оптимизации геометрии с нормализацией длин связей X-H, PBE0/def2TZVP. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены лично автором.
74-75, п. 5.3.4	Фрагмент сокристалла кристаллосольвата [PtCl <sub>2</sub> (NCN(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ].CHI <sub>3</sub> , фрагмент сокристалла Ni{NH=C(NMe <sub>2</sub> )NN(O)} <sub>2</sub> с молекулярным иодом	Ассоциаты из кристаллов без оптимизации геометрии с нормализацией длин связей X-H, M06/DKH/def2TZVP. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Предоставлены А.С. Новиковым, СПбГУ. Их взаимосвязь с результатами многотемпературного эксперимента получена лично автором.
76, Раздел 5.4	Изолированный ассоциат NH <sub>3</sub> ...CH <sub>3</sub> F	CCSD/cc-pVTZ, оптимизация геометрии, одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены И.Ю. Чернышевым, ИТМО. Интерпретация и обобщение сделаны лично автором.
77, п. 5.4.1	Фрагмент кристалла [Fe(NO) <sub>2</sub> (S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	QM:MM на уровне B3LYP/6-311++G(d,p):uff (32 молекулы, образующие геометрические контакты с центральной молекулой длиной менее чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов и 5 Å). Оптимизация геометрии центральной	Получены лично автором.

		молекулы. Оптимизация геометрии изолированной молекулы.	
78, п. 5.4.1	Кристалл $[\text{Cr}(\text{CO})_3([\text{2,2}] \text{парациклофан})]$ и его фрагменты.	Методы: PBE0, M06, B2PLYPD. Базисы TZVP, 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2p). Оптимизация геометрии изолированной молекулы. Периодические граничные условия, полная оптимизация на уровне PBE/PAW-pw, 800 eV. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Данные периодических расчетов любезно предоставлены А.А. Корлюковым, ИНЭОС РАН. Все остальные данные и их интерпретация получены лично автором.
79-99, Разделы 6.1 и 6.2	Изолированный катион бензилдиметил{3-[(1-оксотетрадецил)амино]пропил}аммония. Изолированные молекулы замещенного тиазол-фуроксан, азидозамещенного зарядскомпенсированный нидо-ортокарборан, замещенного (1,2,4-оксадиазолил)фуразан, метилфенилфуроксанил-замещенных азидогидразона и тетразола. Фрагменты кристалла перхлората фуроксанил-гидразиния. Изолированные молекулы оксониевого и тетрагидропирониевого производных бис(1,2-диркаболлидов) кобальта и железа, триметоксифенильного и мезитильного производных арилазофуроксанов, производные ксантенов.	PBE0/6-311++G(d,p) или PBE0-D3/def2TZVP, оптимизация геометрии, SCRF-PCM. QM:MM на уровне PBE0-D3/6-311++G(d,p):UFF с оптимизацией геометрии центральной молекулы. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.	Получены лично автором.
100-104, п. 6.3.1	Комплексные соединения переходных металлов с R-S...M взаимодействиями	Метод PBE0-D3, оптимизация геометрии. Базис aug-cc-pVTZ для легких атомов. Для тяжелых атомов старше четвертого: периода	Получены лично автором.

		<p>релятивистские (“density fitted”) псевдопотенциалы на осовные электроны, базис cc-pVTZ для валентных электронов. Для аппроксимации 2-МП расчеты без оптимизации геометрии в базисе х2с-TZVPPall с релятивистским Гамильтонианом DKH. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.</p>	
105-106, п. 6.3.2	<p>Фрагменты кристаллосольватов солей <math>[B_{12}H_{11}NHC(OCH(CH_3)_2CH_3)](NHEt_3)</math> и <math>[B_{12}H_{11}NHC(N(CH_2CH_3)_2O)CH_3]</math> с ацетоном</p>	<p>Метод PBE0-D3/6-311++G(d,p), оптимизация геометрии. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.</p>	<p>Получены лично автором.</p>
109-110, п. 6.3.3	<p>Кристаллы и фрагменты кристаллов <math>Ph_2Te_2</math> и <math>Ph_2Se_2</math></p>	<p>Периодические расчеты на уровне PBE0-D3/POB-TZVP. Для теллура: релятивистский псевдопотенциал для 28 осовных электронов. Расчет изолированных димеров молекул на уровне PBE0/def2TZVP. Одночастичные дескрипторы электронной структуры из релаксированной 1-МП.</p>	<p>Получены лично автором.</p>



## 7.2. Экспериментальные данные о структуре кристаллов

Для моделирования кристаллических структур или их фрагментов в качестве источника данных о пространственном строении использовали либо анализ Кембриджской Базы Структурных Данных, либо технику рентгенодифракционных экспериментов. Рентгенодифракционные исследования кристаллов использовались не только как источник данных о пространственной структуре для интересных с точки зрения работы объектов исследования, но и как способ анализа динамики атомов в кристаллах и как реперный метод получения функции электронной плотности. Монокристаллические объекты для рентгенодифракционных исследований предоставлены множеством химиков-синтетиков, среди которых необходимо особо выделить группу д.х.н. Ферштата Л.Л. (ИОХ РАН, в частности, к.х.н. Ларина А.А.), группу академика РАН В.Ю. Кукушкина (СПбГУ, в частности, д.х.н. Бокач Н.А., к.х.н. Иванова Д.М., к.х.н. Кинжалова М.А., к.х.н. Рожкова А.В.), группу академика РАН И.Л. Еременко (ИОНХ РАН, в частности, к.х.н. Николаевского С.А.), группу академика РАН С.М. Алдошина (ИПХФ РАН, в частности, безвременно ушедшего П.Ю. Барзиловича).

### *7.2.1. Общая методология рентгенодифракционных экспериментов и особенности обработки экспериментальных данных*

При постановке рентгенодифракционного эксперимента при помощи поляризационного микроскопа отбирали кристаллы с размерами меньше сечения рентгеновского пучка (порядка 0.1-0.3 мм), причем, где это возможно, предпочтение отдавали прозрачным кристаллам с визуально изометричной формой и выраженной огранкой. Все эксперименты проведены на автоматических дифрактометрах приборного парка ИНЭОС РАН Bruker SMART 1000 (CCD детектор, MoK $\alpha$ ), Bruker Apex II (CCD детектор, MoK $\alpha$ ), Bruker Apex II Duo (CCD детектор MoK $\alpha$  и CuK $\alpha$ ), Bruker D8 Quest (CMOS детектор, MoK $\alpha$ ) с предпочтением к молибденовому аноду рентгеновских трубок и выделением рабочих линий с помощью графитового монохроматора. Конкретные условия съемки (температура, интервал и шаг изменения температуры, время экспозиции, шаг сканирования обратного пространства и т.д.) подбирались для каждого образца отдельно, исходя из поставленной конкретной задачи исследования. Все рутинные (т.е. не прецизионные и не многотемпературные исследования) проводили при температуре 100К.

Проверка отражающей способности и монокристалличности образцов, равно как и процедура индексирования кристаллов проводились либо при помощи измерений серий из

нескольких десятков фреймов с использованием  $\omega$ -сканирования при углах  $2\theta$ ,  $\phi$ :  $-28^\circ$ ,  $0^\circ$ ;  $-28^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $28^\circ$ ,  $0^\circ$  (на CCD-детекторах, шаг  $0.5^\circ$ , время экспозиции 4 – 20 с) либо при помощи измерений 180 фреймов с использованием  $\phi$ -сканирования при углах  $2\theta$ ,  $\omega$ :  $0^\circ$ ,  $0^\circ$  (на CMOS детекторах, шаг  $1^\circ$ , время экспозиции 1 – 20 с). Определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием метода наименьших квадратов либо метода быстрого преобразования Фурье. Окончательное уточнение параметров ячейки проводили после завершения съемки полного эксперимента (при той же температуре).

Данные полного рентгенодифракционного эксперимента накапливали до достижения полноты массива выше 98 % при избыточности данных (статистике по эквивалентным отражениям) не менее 3 на разрешении 0.69-0.71 Å для рутинных и многотемпературных экспериментов и не менее 7 на разрешении 0.45 Å для прецизионных экспериментов. Для прецизионных экспериментов время экспозиции для отражений в ближней ( $>0.71$  Å), средней ( $<0.71$  Å и  $>0.52$  Å) и дальней ( $<0.52$  Å и  $>0.4$  Å) областях подбиралось специально, исходя из отражающей силы образца.

Интегрирование интенсивностей и профильный анализ осуществляли с использованием процедуры, встроенной в программный комплекс APEX3 (SAINT) [381,382]. Поглощение учитывалось полуэмпирически по эквивалентным отражениям согласно методике Р. Блессинга [383] по программе SADABS [384]. Для сильно поглощающих рентгеновское излучение кристаллов поглощение также учитывалось по реальной форме для улучшения качества получаемой в дальнейшем модели, в частности – параметров атомных смещений.

Обработку экспериментальных данных и расчеты по расшифровке и уточнению кристаллических структур проводили с использованием программных комплексов SHELX2014 [385] и Olex2 [386]. Решение структур в смысле получения структурных моделей проводилось при использовании либо прямых методов, либо алгоритма двойного пространства [387]. Уточнение структурных моделей проводилось в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода, по возможности, выявлялись из разностных синтезов Фурье, и в дальнейшем уточнялись строго в изотропном приближении при возможном добавлении модели наездника для плохо сходящихся случаев уточнения. Длины связей Х-Н в прецизионных рентгенодифракционных исследованиях перед мультипольным уточнением нормализовали на идеальные нейтронографические и квантовохимически рассчитанные расстояния. Аналогично поступали с обработкой литературных данных о кристаллической структуре.

### 7.2.2. Обработка данных для получения информации об экспериментальной функции электронной плотности

Мультипольное уточнение для построения экспериментальной функции электронной плотности в модели MULREF (см. п. 4.3.1) проводили на основании данных прецизионных рентгенодифракционных экспериментов в рамках мультипольной модели Хансена-Коппенса [85] с использованием программного комплекса XD2016 [379]. Схема уточнения включала в себя следующие стадии:

1. Высокоугловое уточнение ( $\sin\theta/\lambda > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) параметров атомных смещений и координат неводородных атомов.
2. Уточнение заселенностей мультиполей до октупольного уровня ( $l = 3$ ) для неводородных атомов (для тяжелых атомов уточняли также гексадекапольные параметры  $l = 4$ ), до дипольного ( $l = 1$ ) для атомов водорода. Для атомов водорода, участвующих с геометрической точки зрения в образовании прочных Н-связей, уточняли также гармонику  $h_{40}$ , удовлетворяющую цилиндрической симметрии.
3. Шаги 1 и 2 повторяли до достижения сходимости параметров.
4. Одновременное или последовательное (в зависимости от соединения) уточнение заселенности монополей и величин их параметров расширения-сжатия  $\kappa$  с контролем по величинам параметров и значению  $R_1$ .
5. Уточнение значений параметров расширения-сжатия мультиполей  $\kappa'$ . Для атомов водорода величины параметров расширения-сжатия монополей и мультиполей были фиксированы ( $\kappa = \kappa' = 1.20$ ).
6. Заселенности мультиполей фиксировали и уточняли снова координаты и параметры атомных смещений неводородных атомов. Далее повторяли стадию 3.

Абсолютные значения остаточной электронной плотности не превышали  $0.30 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

Топологический анализ экспериментальной функции электронной плотности и расчет свойств графа связности атомов проводился с использованием программ XD2016 [379] и WinXPRO [388].

Для поиска топологических связей применялась следующая процедура: вокруг рассматриваемого атома строился кластер радиусом  $6 \text{ \AA}$ , включающий все атомы, полученные путем симметрических преобразований из независимой части кристаллической ячейки, после чего проводился поиск критических точек (3,-1) функции электронной плотности между всеми парами атомов. Данный способ гарантирует нахождение всех

аттрактивных взаимодействий, как меж-, так и внутримолекулярных. При этом для взаимодействующих пар атомов X...Y контакты находились дважды, что служило дополнительной проверкой их наличия. Определение поверхностей нулевого потока для атомов, а также интегрирование экспериментальной функции электронной плотности и электронной энергии по атомным бассейнам и поверхностям также проводили по программе WinXPRO. При интегрировании особое внимание уделяли отсутствию отрицательных значений функции полной электронной плотности и близости к нулю значений лагранжиана электронной плотности для атомов.

### 7.2.3. Объекты исследования пространственной структуры кристаллов

В этом разделе приведены данные о кристаллических объектах, для которых проводились исследования их пространственного и/или электронного строения методами теоретического моделирования кристаллов и их фрагментов или на основе данных прецизионных рентгенодифракционных экспериментов. Таблица 15 содержит ссылки на структурные данные, депонированные в КБСД, тогда как Таблица 16 суммирует основные данные по кристаллическим структурам, установленным в ходе настоящего исследования экспериментально лично автором или в соавторстве с коллегами. В Таблица 16 данные прецизионных экспериментов отмечены (\*) напротив параметров элементарной ячейки.

Таблица 15. Объекты исследования, для которых использовались депонированные в КБСД данные о кристаллической структуре.

Шифр	Рефкод КБСД
2	TILMEI
3	DUQGUT
6	CIWMEA10
28	KHPHAL05
29	KHDFRM05
31	CARVAS
101	EGAXAN
102	PAJDIP
103	PAJDOV
104	WOVJOG01
105	CEWROM
110	DPHDTE01
111	DPHDSE02

Таблица 16. Основная информация об объектах исследования, для которых использовались данные о кристаллической структуре, полученные в ходе рентгенодифракционных исследований.

Шифр соединения (указание авторского вклада)	$a(\text{Å}), b(\text{Å}), c(\text{Å}), \alpha(^{\circ}), \beta(^{\circ}), \gamma(^{\circ})$	Пр. группа	R-фактор
1 (лично)	4.8372(2), 9.6045(4), 10.1054(4), 94.895(3), 92.103(2), 98.814(2)	P-1	0.0429
4 (лично)	35.7181(13), 5.4680(2), 11.2106(4), 90, 92.986(2), 90	C2/c	0.0389
5 (лично)	8.5418(5), 7.1633(4), 9.5501(5), 90, 101.7793(16), 90	Pn	0.0352
7 (лично)	11.2782(3), 6.3430(2), 13.7366(4), 90, 104.6130(10), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0306
10 (лично)	13.5304(3), 6.8581(2), 16.4971(4), 90, 90, 90	Pca2 <sub>1</sub>	0.0572
11 (лично)	23.0585(4), 23.0585(4), 6.4498(2), 90, 90, 90	I4 <sub>1</sub> /a	0.0395
12 (в соавторстве с К.Ю. Супоницким и К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	25.5408(3), 6.8099(1), 16.3783(2), 90, 95.3730(10), 90 *	C2/c	0.0418
13 (в соавторстве с К.Ю. Супоницким и К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	30.4180(5), 7.0834(1), 16.0390(2), 90, 108.6860(10), 90	C2/c	0.0402
14 (в соавторстве с К.Ю. Супоницким и К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	15.1136(17), 6.5756(8), 18.463(2), 90, 113.538(2), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0391
15 (лично)	6.8597(2), 9.5439(4), 17.6426(6), 91.846(3), 99.675(3), 95.669(3)	P-1	0.0296
16 (лично)	6.6378(2), 10.5900(3), 19.6575(3), 96.535(2), 93.201(2), 106.123(3)	P-1	0.0542
17 (лично)	8.8315(2), 7.6318(2), 29.3994(7), 90, 96.314(2), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0512
18 (лично)	6.6869(2), 19.1706(4), 17.1158(4), 90, 90, 90	Cmcm	0.0247
19 (лично)	6.5668(1), 18.2729(3), 16.9170(3), 90, 90, 90	Cmcm	0.0370
20 (лично)	8.9221(3), 7.4039(2), 30.0048(10), 90, 94.336(3), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0377
25 (лично)	8.5177(5), 12.0381(7), 12.7619(7), 96.7040(10), 103.2840(10), 107.0850(10) *	P-1	0.0278
26 (лично)	12.2005(2), 14.0314(2), 14.2607(2), 90, 95.4273(7), 90 *	P2 <sub>1</sub> /n	0.0339
27 (лично)	100К: 5.3298(4), 6.4933(4), 7.9425(4), 82.039(1), 87.943(1), 67.264(1) * 150К: 5.3352(5), 6.5495(6), 7.9435(7), 82.093(2), 87.953(2), 67.230(2) 200К: 5.3403(5), 6.5443(6), 7.9451(7), 82.134(2), 87.969(2), 67.198(2)	P-1	0.0266 0.0308 0.0310

	250К: 5.3472(6), 6.5737(7), 7.9466(8), 82.191(2), 87.998(2), 67.167(2) 300К: 5.3534(7), 6.6038(9), 7.9446(11), 82.252(3), 88.021(3), 67.127(2)		0.0330 0.0344
<b>30</b> (лично)	100К: 6.2337(4), 6.7932(5), 7.4636(5), 67.872(1), 72.638(1), 63.296(1) * 150К: 6.2351(4), 6.8144(5), 7.4635(5), 67.999(1), 72.700(1), 63.337(1) 200К: 6.2374(4), 6.8401(4), 7.4662(4), 68.133(1), 72.766(1), 63.394(1) 250К: 6.2401(3), 6.8687(4), 7.4695(4), 68.270(1), 72.836(1), 63.450(1) 300К: 6.2421(4), 6.8981(5), 7.4726(5), 67.407(1), 72.903(1), 63.504(1)	P-1	0.0219 0.0231 0.0235 0.0238 0.0242
<b>32</b> (лично)	14.873(4), 31.050(8), 17.737(4), 90, 90.749(5), 90	P2i/c	0.0765
<b>33</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	11.8097(6), 21.5927(12), 16.8574(9), 90, 103.977(2), 90 *	P2i/c	0.0270
<b>34</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	16.7722(2), 9.00030(10), 14.9516(2), 90, 90, 90 *	Pbcn	0.0247
<b>35</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	11.0829(2), 17.8079(3), 12.9364(2), 90, 100.3653(7), 90 *	Pbcn	0.0247
<b>36</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	6.67530(10), 9.10200(10), 11.6033(2), 69.5820(10), 88.9330(10), 69.3850(10) *	P-1	0.0132
<b>37</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	7.91360(10), 6.51390(10), 9.61780(10), 90, 93.7144(7), 90 *	P2/n	0.0139
<b>38</b> (лично)	13.088(1), 18.160(1), 15.924(1), 90, 95.878(2), 90	P2i/n	0.0314
<b>39</b> (лично)	10.540(1), 16.808(1), 16.162(1), 90, 97.290(2), 90	P2i/c	0.0281
<b>40</b> (лично)	7.6263(5), 9.2167(6), 18.1436(12), 80.9940(10), 84.3410(10), 88.3480(10)	P-1	0.0223
<b>41</b> (лично)	7.6255(2), 9.2186(3), 18.1601(5), 80.9340(10), 84.3240(10), 88.2070(10)	P-1	0.0239
<b>42</b> (лично)	7.6696(5), 9.2597(6), 18.1904(11), 81.2310(10), 84.3400(10), 88.996(2)	P-1	0.0345
<b>43</b> (лично)	7.6434(2), 9.2356(2), 18.1635(4), 81.0070(10), 84.3130(10), 88.4690(10)	P-1	0.0337
<b>44</b> (лично)	7.6373(9), 9.2194(11), 18.165(2), 80.912(2), 84.324(2), 88.199(2)	P-1	0.0554
<b>45</b> (лично)	17.4005(6), 20.4160(7), 7.2757(3), 90, 90.3380(10), 90	P2i/c	0.0224
<b>46</b> (лично)	7.0698(7), 11.1908(11), 17.8915(17), 98.054(2), 94.304(2), 99.176(2)	P-1	0.0378
<b>47</b> (лично)	17.4102(4), 20.4237(4), 7.2900(2), 90, 90.232(2), 90	P2i/c	0.0230
<b>48</b> (лично)	17.3950(18), 20.420(2), 7.2759(8), 90, 90.311(2), 90	P2i/c	0.0353
<b>49</b> (лично)	7.5116(7), 9.7161(9), 18.6555(17), 87.893(2), 82.345(2), 79.366(2)	P-1	0.0324
<b>50</b> (лично)	7.5050(15), 9.696(2), 18.666(4), 87.88(3), 82.53(3), 79.26(3)	P-1	0.0193
<b>51</b> (лично)	7.5045(2), 9.7097(3), 18.6436(6), 87.8850(10), 82.3620(10), 79.3650(10)	P-1	0.0173
<b>52</b> (лично)	7.5091(3), 9.7184(3), 18.6417(6), 87.9139(7), 82.3714(7), 79.4508(7)	P-1	0.0225
<b>53</b> (лично)	7.5027(15), 9.7020(19), 18.648(4), 87.80(3), 82.27(3), 79.20(3)	P-1	0.0216
<b>54</b> (лично)	8.2769(5), 23.0354(14), 14.1436(8), 90, 105.4440(10), 90	P2i/c	0.0222
<b>55</b> (лично)	8.2291(4), 22.8662(10), 14.1818(6), 90, 105.1110(10), 90	P2i/c	0.0337
<b>56</b> (лично)	19.736(2), 20.540(2), 7.1487(8), 90, 95.859(2), 90	P2i/c	0.0211

<b>57</b> (лично)	13.8351(10), 13.9321(10), 14.3665(11), 104.122(2), 103.011(2), 90.451(2)	P-1	0.0475
<b>58</b> (лично)	12.9077(9), 14.4129(10), 15.1241(11), 68.017(2), 85.058(2), 67.071(2)	P-1	0.0486
<b>59</b> (лично)	14.9659(6), 20.1159(8), 19.9500(8), 90, 93.5650(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0390
<b>60</b> (лично)	14.6959(6), 18.4470(8), 19.3224(9), 90, 92.6155(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0365
<b>61</b> (лично)	11.7358(14), 22.044(3), 30.788(4), 90, 100.651(3), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0505
<b>62</b> (лично)	85К: 6.9539(11), 17.392(3), 7.1291(11), 90, 109.625(2), 90 * 90К: 6.9527(9), 17.391(2), 7.1273(9), 90, 109.615(2), 90 95К: 6.9531(9), 17.393(2), 7.1272(10), 90, 109.613(2), 90 100К: 6.9533(9), 17.396(2), 7.1271(10), 90, 109.610(2), 90 105К: 6.9543(9), 17.399(2), 7.1272(10), 90, 109.606(2), 90 110К: 6.9542(9), 17.400(2), 7.1269(9), 90, 109.601(2), 90 115К: 6.9551(9), 17.403(2), 7.1268(9), 90, 109.595(2), 90 120К: 6.9558(9), 17.406(2), 7.1268(9), 90, 109.587(2), 90 125К: 6.9570(9), 17.410(2), 7.1274(9), 90, 109.581(2), 90 130К: 6.9568(9), 17.411(2), 7.1265(9), 90, 109.571(2), 90 135К: 6.9577(8), 17.415(2), 7.1268(9), 90, 109.562(2), 90 140К: 6.9585(8), 17.418(2), 7.1269(8), 90, 109.550(2), 90 145К: 6.9585(8), 17.420(2), 7.1259(8), 90, 109.532(2), 90 150К: 6.9605(8), 17.425(2), 7.1268(8), 90, 109.515(2), 90 155К: 6.9784(13), 17.459(3), 7.1285(14), 90, 109.082(3), 90 160К: 6.9912(9), 17.493(2), 7.1343(9), 90, 108.753(2), 90 165К: 6.9918(8), 17.495(2), 7.1335(8), 90, 108.726(2), 90 170К: 6.9925(8), 17.4973(19), 7.1332(8), 90, 108.713(2), 90 180К: 6.9947(7), 17.5054(19), 7.1342(8), 90, 108.683(2), 90 200К: 6.9986(7), 17.5219(16), 7.1356(7), 90, 108.6290(10), 90	P-1	0.0595 0.0221 0.0224 0.0221 0.0223 0.0225 0.0229 0.0223 0.0225 0.0230 0.0224 0.0228 0.0231 0.0229 0.0318 0.0228 0.0231 0.0232 0.0230 0.0235
<b>63</b> (предоставлено Ю.В. Нелюбиной, ИНЭОС РАН)	7.8102(2), 11.8025(3), 10.2102(2), 90, 90, 90 *	Pca2 <sub>1</sub>	0.0303
<b>64</b> (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН и Г.В. Романенко, МТЦ СО РАН)	30К: 8.5004(3), 23.8520(7), 9.6082(3), 90, 106.9068(15), 90 60К: 8.5069(2), 23.8865(6), 9.6215(2), 90, 107.0070(10), 90 80К: 8.5144(2), 23.9085(7), 9.6361(3), 90, 107.0880(10), 90 100К: 8.5111(2), 23.9471(5), 9.6394(2), 90, 107.1523(8), 90 * 125К: 8.5228(5), 23.9528(12), 9.6494(5), 90, 107.2050(12), 90 150К: 8.5329(4), 23.9853(12), 9.6634(5), 90, 107.2914(11), 90 175К: 8.5450(4), 24.0126(12), 9.6771(5), 90, 107.3856(12), 90 187.5К 8.5512(5), 24.0233(12), 9.6841(5), 90, 107.4346(12), 90 200К: 8.5564(5), 24.0321(13), 9.6885(5), 90, 107.4860(13), 90 250К: 8.5937(5), 24.0908(13), 9.7233(5), 90, 107.6734(14), 90 298К: 8.6215(6), 24.1389(16), 9.7465(6), 90, 107.8488(17), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0317 0.0367 0.0283 0.0372 0.0312 0.0315 0.0340 0.0343 0.0359 0.0385 0.0403
<b>65</b> (в соавторстве)	100К: 8.44990(10), 24.2386(4), 9.7489(2), 90, 108.6668(7), 90 *	P2 <sub>1</sub> /c	0.0317

с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	125К: 8.4544(4), 24.2907(12), 9.7641(4), 90, 108.6991(8), 90 150К: 8.4595(4), 24.3223(12), 9.7753(4), 90, 108.7395(8), 90 200К: 8.4728(4), 24.3846(11), 9.7992(4), 90, 108.8243(8), 90 250К: 8.4890(4), 24.4393(12), 9.8227(5), 90, 108.9147(9), 90 298К: 8.5058(4), 24.4879(13), 9.8457(5), 90, 109.0058(10), 90		0.0436 0.0273 0.0283 0.0298 0.0356 0.0397
<b>66</b> (лично)	100К: 9.36110(10), 12.4194(2), 12.5216(2), 90, 92.6120(10), 90 150К: 9.3903(3), 12.4545(5), 12.5555(4), 90, 92.778(3), 90 200К: 9.42360(10), 12.5017(2), 12.5961(2), 90, 92.9760(10), 90 250К: 9.4593(2), 12.5537(2), 12.6410(2), 90, 93.223(2), 90 300К: 9.50516(18), 12.6220(3), 12.6986(3), 90, 93.5048(18), 90	P2 <sub>i</sub> /c	0.0291 0.0320 0.0289 0.0301 0.0304
<b>67</b> (лично)	6.9762(3), 8.2841(4), 8.9187(4), 74.484(4), 74.683(4), 88.906(4)	P-1	0.0306
<b>68</b> (лично)	100К: 5.8660(4), 12.3881(9), 24.8709(18), 101.8640(10), 95.9280(10), 95.0310(10) 150К: 5.8998(4), 12.4312(8), 24.8874(17), 101.9100(10), 95.7890(10), 95.3360(10) 200К: 5.9405(3), 12.4752(6), 24.8995(13), 101.9480(10), 95.6090(10), 95.6960(10) 250К: 5.9945(3), 12.5260(7), 24.9016(13), 101.9500(10), 95.3650(10), 96.1490(10) 300К: 6.0903(17), 10.041(3), 10.540(3), 75.308(6), 81.046(6), 88.879(6)	P-1	0.0349 0.0355 0.0307 0.0324 0.0316
<b>69</b> (лично)	7.1664(3), 15.7523(5), 26.3818(8), 90, 93.604(4), 90	P2 <sub>i</sub> /c	0.0430
<b>70</b> (лично)	100К: 27.564(5), 14.020(3), 17.186(3), 90, 123.568(3), 90 200К: 27.601(4), 14.055(2), 17.294(3), 90, 123.081(3), 90 300К: 28.125(6), 14.154(3), 17.144(4), 90, 119.536(4), 90	C2/c	0.0416 0.0486 0.0668
<b>71</b> (лично)	100К: 9.9794(8), 20.0881(17), 6.9767(6), 90, 114.8730(10), 90 150К: 10.0142(7), 20.1265(15), 6.9901(5), 90, 114.8660(10), 90 200К: 10.0504(7), 20.1625(13), 7.0112(5), 90, 114.9350(10), 90 250К: 10.0873(6), 20.1950(11), 7.0378(4), 90, 115.0530(10), 90 300К: 10.1214(7), 20.2231(14), 7.0683(5), 90, 115.2150(10), 90	C2/m	0.0256 0.0274 0.0312 0.0355 0.0389
<b>72</b> (лично)	100К: 15.1257(12), 22.4935(18), 9.8200(8), 90, 122.187(2), 90 150К: 15.1779(10), 22.5564(14), 9.8509(6), 90, 122.4010(10), 90 200К: 15.2478(9), 22.6160(13), 9.8841(6), 90, 122.6150(10), 90 250К: 15.3178(9), 22.6903(14), 9.9231(6), 90, 122.8390(10), 90, 300К: 15.3901(14), 22.765(2), 9.9625(10), 90, 123.045(2), 90	C2/c	0.0322 0.0340 0.0345 0.0364 0.0424
<b>73</b> (лично)	100К: 12.1215(4), 17.8414(6), 7.3462(2), 90, 99.7390(10), 90 150К: 12.1462(4), 17.8660(6), 7.3776(2), 90, 99.8480(10), 90 200К: 12.1714(4), 17.8866(6), 7.4115(3), 90, 99.9090(10), 90 250К: 12.2003(4), 17.9075(7), 7.4507(3), 90, 99.9350(10), 90 300К: 12.2282(5), 17.9253(7), 7.4916(3), 90, 99.9410(10), 90	P2 <sub>i</sub> /c	0.0219 0.0228 0.0269 0.0286 0.0314
<b>74</b> (лично)	100К: 9.1465(11), 9.1681(11), 10.0680(12), 113.589(2), 100.676(2), 107.808(2) 150К: 9.1680(15), 9.1918(15), 10.1090(16), 113.897(3), 100.373(3), 107.948(3)	P-1	0.0302 0.0333



	200К: 9.1724(12), 9.2419(12), 10.1625(13), 114.172(2), 100.036(2), 108.096(2) 250К: 9.1743(13), 9.2939(12), 10.2287(14), 114.480(2), 99.652(2), 108.236(2) 300К: 9.1580(14), 9.3355(14), 10.2955(16), 114.801(3), 99.221(3), 108.383(3)		0.0344 0.0344 0.0348
75 (лично)	100К: 6.4731(7), 12.6979(14), 11.7122(13), 90, 100.201(2), 90 150К: 6.4635(7), 12.7116(13), 11.7907(13), 90, 100.217(2), 90 200К: 6.4570(7), 12.7489(14), 11.8865(14), 90, 100.240(3), 90 250К: 6.4439(4), 12.7889(9), 11.9817(8), 90, 100.323(2), 90 300К: 6.4335(12), 12.837(2), 12.058(2), 90, 100.460(4), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0270 0.0301 0.0308 0.0367 0.0445
77 (лично)	100К: 8.5765(3), 10.6985(3), 10.6655(3), 90, 105.9620(10), 90 * 120К: 8.5899(3), 10.6976(4), 10.6732(4), 90, 105.8841(7), 90 140К: 8.6024(3), 10.6961(3), 10.6806(3), 90, 105.8127(6), 90 160К: 8.6166(3), 10.6966(4), 10.6875(4), 90, 105.7409(7), 90 180К: 8.6303(3), 10.6959(4), 10.6969(3), 90, 105.6615(6), 90 210К: 8.6528(3), 10.7047(4), 10.7168(4), 90, 105.5263(7), 90 240К: 8.6763(3), 10.7085(4), 10.7307(4), 90, 105.4147(7), 90 280К: 8.7083(4), 10.7161(5), 10.7506(5), 90, 105.2507(8), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0200 0.0214 0.0193 0.0200 0.0202 0.0211 0.0213 0.0228
78 (в соавторстве с К.А. Лысенко, ИНЭОС РАН)	6.3770(7), 7.6952(8), 12.1089(14), 73.445(3), 85.072(3), 85.935(4) *	P-1	0.0224
79	10.6404(5), 11.0203(5), 12.9938(5), 90, 90, 90 *	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	0.0279
80 (предоставлено Ф.М. Долгушиным, ИНЭОС РАН)	8.8980(5), 13.0356(8), 46.455(3), 90, 90, 90	Pbca	0.0471
81 (лично)	20.6989(15), 14.7854(11), 13.9162(10), 90, 123.6480(10), 90	C2/c	0.0434
82 (лично)	6.7746(5), 26.5914(18), 8.8809(6), 90, 111.415(2), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0461
83 (лично)	15.3819(10), 26.6504(18), 9.0553(6), 90, 90, 90	Pccn	0.0493
84 (лично)	9.3325(4), 7.1076(3), 21.1730(9), 90, 99.114(2), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0513
85 (лично)	10.2862(3), 8.9941(3), 14.8511(5), 90, 93.2505(14), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0448
86 (лично)	10.6435(6), 9.9069(5), 17.0046(9), 90, 97.0213(12), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0405
87 (лично)	10.4803(5), 18.6184(9), 13.4053(6), 90, 90.1570(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0408
88 (лично)	11.2486(4), 22.1433(7), 10.6754(3), 90, 93.1870(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0313
89 (лично)	10.5744(5), 18.6144(9), 13.3615(6), 90, 90.4650(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0518
90 (лично)	11.3438(7), 22.0355(14), 10.6781(7), 90, 93.617(2), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0462
91 (лично)	7.1838(11), 18.417(3), 12.5239(19), 90, 101.179(3), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0468
92 (лично)	13.8903(3), 6.8339(2), 16.6770(5), 90, 105.990(1), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0461
93 (лично)	5.4442(11), 14.739(3), 11.948(2), 90, 91.259(4), 90	P2 <sub>1</sub>	0.0492
94 (лично)	11.2411(7), 9.9313(6), 17.2530(11), 90, 106.6430(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0461
95 (лично)	9.3325(17), 11.430(2), 21.606(4), 92.373(4), 91.706(4), 102.604(4)	P-1	0.0636
96 (лично)	8.1416(4), 16.8250(8), 13.0219(6), 90, 93.2860(10), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0440
97 (лично)	15.755(2), 9.0624(13), 12.5984(19), 90, 107.711(4), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0553

<b>98</b> (лично)	11.7875(6), 6.1475(3), 21.3522(11), 90, 96.5170(10), 90	P2 <sub>1</sub> /c	0.0487
<b>99</b> (лично)	8.9963(6), 9.4950(7), 10.5737(7), 114.3620(10), 91.096(2), 95.9700(10)	P-1	0.0445
<b>100</b> (лично)	8.1838(13), 11.2142(18), 11.6362(18), 97.465(3), 106.469(3), 101.217(3)	P-1	0.0498
<b>106</b> (лично)	8.9565(4), 10.4887(5), 13.7458(7), 79.917(2), 89.741(2), 82.490(2)	P-1	0.0530
<b>107</b> (лично)	8.5596(2), 21.4218(4), 15.3224(3), 90, 93.2185(8), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0482
<b>108</b> (Предоставлено Ю.В. Торубаевым, ИОНХ РАН)	13.2557(10), 5.3985(4), 23.3604(18), 90, 103.761(1), 90	P2 <sub>1</sub> /n	0.0195
<b>109</b> (Предоставлено Ю.В. Торубаевым, ИОНХ РАН)	6.8200(4), 8.6628(5), 33.6106(19), 90, 92.684(2), 90	C2/c	0.0450

## Заключение

Приведенные выше основные результаты исследования демонстрируют, что потенциал методов координатного пространства, основанных на анализе одночастичной матрицы плотности, для описания химических систем остается не до конца раскрытым и по сей день. В частности, в работе показано, что изучение свойств топологических атомов, задаваемых функцией электронной плотности, является не только удобным способом визуализации двухцентровых химических связей, но и мощным инструментом исследований особенностей поверхности потенциальной энергии, позволяющим, по крайней мере, на полуквантовом уровне оценивать вклады связывающих взаимодействий в энергию многоэлектронной системы и ее производные. Это, с одной стороны, является существенным упрощением по сравнению с методами координатного пространства, использующими матрицы плотности высших порядков, а с другой – позволяет полностью переформулировать теорию химической связи на языке орбитально-инвариантных и экспериментально достижимых полей.

Краткое изложение выводов и результатов исследования дается в следующем разделе, тогда как в данном суммируются основные наблюдения / закономерности / обобщения / рекомендации, выводы по которым можно разбить на:

- методологические (в смысле развития методов координатного пространства в контексте исследований химической связи и поверхности потенциальной энергии),
- методические, затрагивающие ограничения теории «Атомы в Молекулах» и способы их преодоления,
- теоретико-химические, сопоставляющие результаты анализа электронной структуры в координатном пространстве с принятыми в научном сообществе представлениями.

*Среди методологических выводов следует особенно выделить следующие:*

1. Как и в случае принятых представлений о химической связи, образование связи между двумя топологическими атомами является следствием эффектов делокализации, проявляющихся в координатном пространстве как избыточное накопление электронного заряда вблизи поверхности топологического атома по сравнению со сферически симметричным распределением электронной плотности. В свою очередь, прочность связи между двумя топологически заданными (много)атомными фрагментами, описываемая через

заселенность межфрагментной поверхности электронами, определяет обменно-корреляционный вклад в энергию электрон-электронного взаимодействия между фрагментами в их связанных (*in situ*) состояниях. Эта энергетическая величина для взаимодействий с малым электростатическим вкладом скоррелирована с энергией деформации: деформация атомных бассейнов при образовании взаимодействия компенсируется порождением новой межатомной поверхности.

2. Анализ прочности топологических связей в терминах свойств поверхности между (много)атомными фрагментами является удобным методом исследования химических связей, позволяющим одновременно выделять химически релевантные двухцентровые вклады в картину межатомного связывания и оценивать их прочность в терминах как энергии, так и силовой постоянной связи. В частности, для взаимодействий, характеризующихся малым или близким друг к другу кулоновским вкладом, заселенность поверхности между фрагментами дает возможность оценивать энергию взаимодействия. Точность этих оценок достигает  $1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  для невалентных взаимодействий без значительного электростатического вклада.

3. В свою очередь, вириальное поле электронов (отрицательно определенная плотность потенциальной энергии) можно рассматривать как квантовый аналог модуля Юнга, что позволяет описывать любые взаимодействия топологических атомов в рамках модели гармонического электронного стержня с неоднородной плотностью. Вириал сил Эренфеста, действующих на межатомную поверхность, оказывается мерой жесткости топологической связи по отношению к колебаниям растяжения/сжатия связей и, тем самым, позволяет изучать кривизну поверхности потенциальной энергии вдоль направления изменения связи. Последнее означает, что теория «Атомы в Молекулах» позволяет оценивать вклады связывающих взаимодействий не только в статические, но и в динамические свойства многоатомных систем.

*Методическая часть исследования позволяет разрешить часть вопросов, связанных с несогласованностью результатов применения теории «Атомы в Молекулах» с методами, основанными на локализации орбиталей, или с экспериментальными данными:*

4. Основное ограничение применимости теории «Атомы в Молекулах» к проблематике химической связи – излишне локализованное, двухцентровое приближение к графу связности атомов – может быть снято без привлечения матриц плотности высших порядков посредством статистического анализа «облаков» критически точек для набора

параметрически возмущенных функций электронной плотности в окрестности точной функции. При этом работоспособными для наиболее проблемных с точки зрения ТАМ многоцентровых и ненаправленных взаимодействий оказываются и упрощенные методы построения возмущенной функции.

5. Противоречия между методами координатного пространства и орбитальными подходами не имеют принципиального значения, поскольку могут быть следствием приверженности исторически выстраданным концепциям. Так, эллиптичность электронной плотности, определяемая в рамках ТАМ и зачастую используемая для оценки кратности ковалентных связей, может отражать и отталкивание от электронов, локализованных на соседних химических связях. Предлагается не наделять поля, определяемые в координатном пространстве, неприсущими им свойствами без достаточных доказательств, а исследовать их топографию и топологию с использованием стандартного аппарата анализа гладких функций.

6. Широко распространенный в сообществе специалистов по методам координатного пространства анализ свойств в критических точках  $(3,-1)$  электронной плотности и, в частности, методы оценки энергии взаимодействия могут характеризоваться существенными ошибками в случаях, когда топологическая связь является сильно ненаправленной и/или распределение электронной плотности по межатомной поверхности нарушает цилиндрическую симметрию. В то же время для достаточно направленных и локализованных взаимодействий с цилиндрической симметрией электронной плотности в межъядерной области локальные характеристики в критической точке определяют заселенность всей межатомной поверхности и, таким образом, могут выступать в качестве удобного и относительно малозатратного способа оценки прочности межатомных взаимодействий.

7. Наконец, важно, что взаимосвязь прочности топологического связывания и обменно-корреляционной энергии (см. пункт 1), являющаяся основой всех известных метрик оценки прочности связывающих взаимодействий в рамках ТАМ, прослеживается независимо от степени приближения к точной функции электронной плотности и точной матрице плотности второго порядка. Это, с одной стороны, свидетельствует о работоспособности приближений теории функционала плотности и подхода натуральных орбиталей Мюллера для анализа 2-МП, а с другой – позволяет использовать разработанные методы оценок прочности межатомных взаимодействий основываясь на любой достаточно качественной функции электронной плотности.

*Проведенные исследования также демонстрируют состоятельность результатов применения разработанных подходов, как развития методов координатного пространства, с точки зрения общепринятых в теоретической химии свойств и характеристик межатомных взаимодействий:*

8. Предложенная для описания свойств топологического связывания функция плотности делокализации оказывается чувствительна как к внутренним оболочкам атомов, так и к формальным позициям в 3D пространстве неподеленных электронных пар, неспаренных электронов и пустых орбиталей и, самое важное, к образованию и прочности связи между топологическими атомами. В этом смысле теория «Атомы в Молекулах» поистине является наследницей концепций Льюиса и Дальтона.

9. Более того, проведенные систематические исследования взаимодействий различной природы показывают, что суммарная прочность связей топологического атома оказывается насыщаемой в случае взаимодействий с близкими (или минимальными, как в случае невалентных) электростатическими вкладами. При этом насыщенная прочность (например, в терминах энергии взаимодействия) может быть достигнута как за счет переносимых и, таким образом, предсказуемых с точки зрения энергетических и геометрических характеристик взаимодействий, так и при помощи множества слабых взаимодействий. Это полностью согласуется с такими классическими геометрическими представлениями, как правила плотной упаковки Полинга и правила плотнейшей упаковки Китайгородского, однако позволяет рассуждать о переносимости геометрии стабильных многоатомных систем с энергетической точки зрения.

10. Особенно явно взаимосвязь геометрического и энергетического рассмотрений наблюдается для межмолекулярных невалентных взаимодействий, что следует из сравнения разложения энергии взаимодействия в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов и разложения плотности молекулярных кристаллов. С учетом скоррелированности вкладов в энергию взаимодействия (см. пункт 1) насыщенная прочность невалентного связывания должна отвечать предельно возможной деформации атомных бассейнов. Это позволяет использовать оценку изменения объема молекулы при переходе в кристалл в качестве еще одной метрики прочности образуемых невалентных взаимодействий.

11. В свою очередь, в полном согласии с теорией тепловых свойств кристаллов в рамках систематического анализа свойств топологического связывания, отвечающего невалентным

взаимодействиям, установлено, что изменения геометрических характеристик взаимодействия при изменении внешних условий определяются его прочностью. При этом оценки силовых постоянных (см. пункт 3) в этом случае имеют большую предсказательную силу по сравнению с оценками энергии взаимодействия. Так или иначе, это, вместе с разработанным методом оценки силовых постоянных трансляционных колебаний, позволяет использовать аппарат ТАМ для изучения и прогнозирования теплового расширения кристаллов, его анизотропии и других динамических процессов в кристаллических решетках.

12. Подвижность атомов в кристаллах при этом оказывается взаимосвязана и с размыванием функции электронной плотности, определяемого через характеристики «облаков» критических точек (см. пункт 4): большей амплитудой смещений характеризуются атомы, вовлеченные в топологические связи неустойчивые в смысле графа связности относительно сдвигов атомных ядер. Независимо этот вывод подтверждается и анализом Кембриджского Банка Структурных Данных: вероятность обнаружить критическую точку невалентного взаимодействия в определенном положении относительно молекулы или функциональной группы, определяющая выраженность структурных предпочтений взаимодействия, оказывается меньше для критических точек с более пологой функцией электронной плотности.

## Основные результаты и выводы

1. Интегральные свойства поверхности нулевого потока функции электронной плотности (или их аппроксимации по локальным характеристикам в критических точках (3,-1)) являются естественными дескрипторами прочности связывающих взаимодействий между топологическими атомными бассейнами, и предоставляют возможность проводить исследования природы межатомных взаимодействий любого типа в общепринятых терминах теории химической связи (локализация электронов, ковалентный вклад, энергия и силовая постоянная связи).

2. Проблемы описания многоцентровых и ненаправленных взаимодействий, возникающие при построении графов связности на основе одночастичных полей, могут быть решены с использованием анализа вариации графа связности при сдвигах атомных ядер и соответствующем усреднении графа при помощи визуальной и статистической обработки набора топологических связей. На примере нитрозильного комплекса железа (II) и  $\pi$ -комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  с [2,2]парациклофаном продемонстрирована необходимость верификации экспериментальной псевдостатической функции электронной плотности для описания ненаправленных взаимодействий.

3. Свойства топологической связи находятся в согласии с известными свойствами ковалентной химической связи (насыщаемость, направленность) и могут быть использованы при решении таких практически важных задач как построение корреляций структура-свойство для высокоэнергетических материалов, предсказание устойчивых структур комплексов металлов и супрамолекулярных ассоциатов, исследования фазовых переходов и теплового расширения кристаллов. В частности, в ходе экспериментально-теоретических исследований 109 кристаллических структур продемонстрировано

- Наличие взаимосвязи энергетических и геометрических характеристик топологических связей, играющей определяющую роль при построении корреляций структура-свойство для кристаллов высокоэнергетических соединений (замещенных фуранов, фуроксанов, триазолов, тетразолов и т.д.).
- Наличие эффекта насыщенности прочности связывающих взаимодействий топологического атома, позволяющего прогнозировать структурные особенности первой координационной сферы в соединениях щелочных, редкоземельных и переходных металлов, стабилизированных в том числе и слабыми невалентными взаимодействиями.



- Влияние направленности топологических связей и устойчивости графа связности атомов, построенного в рамках теории «Атомы в Молекулах», на амплитуду колебаний атомов и распространенность межмолекулярных взаимодействий с определенными геометрическими характеристиками.
- Работоспособность концепции топологической связи для описания таких динамических процессов, как процесс переноса атома водорода вдоль прочных водородных связей в кристаллах солей щелочных металлов и гидратов фосфоновых кислот, спин-кроссовер переходы в кристаллах клатрохелатов переходных металлов, тепловое расширение и динамическое разупорядочение в многокомпонентных кристаллах комплексов Cu(II), Pd(II), Rh(I), Pt(II) и Ni(II).

4. Таким образом, разработанный подход к анализу распределения электронной плотности позволяет не только выявить связывающие взаимодействия, но и, независимо от их типа, определить соответствующие вклады в устойчивость молекул, супрамолекулярных ассоциатов и кристаллов, что продемонстрировано в данной работе на широкой выборке соединений, включающей (но не ограничивающейся) производные азото-, кислородо- и серо-содержащих малых гетероциклов, ксантенов, боранов, орто-карборанов, металлокарборанов и комплексов платиновых металлов.

## Список сокращений и условных обозначений

ППЭ – (гипер)поверхность потенциальной энергии

МЛО – методы локализации орбиталей

МКП – методы координатного пространства

1-МП – одноэлектронная (одночастичная) приведенная матрица плотности

2-МП – двухэлектронная (двухчастичная) приведенная матрица плотности

DFT – теория функционала плотности

post-HF – пост-Хартри-Фоковские методы

SCRF-PCM – метод самосогласованного реакционного поля с использованием модели поляризуемого континуума

TAM – квантово-топологическая теория «Атомы в Молекулах»

IQA – подход Взаимодействующих Квантовых Атомов

КТ – критическая точка

IAS – межатомная поверхность

ELF – функция локализации электронов

RDG или  $s(\mathbf{r})$  – приведенный градиент плотности

LOL – индикатор локализованных орбиталей

eFC – эффективная силовая постоянная

PRBF – проекция базисных функций

IAM – модель независимых атомов

SIAM – модель сферических независимых атомов

MULREF – мультипольная модель с уточнением параметров по экспериментальным рентгенодифракционным данным

MULINV – мультипольная модель с табулированными параметрами (модель «инвариомов»)

КБСД – Кембриджский Банк Структурных Данных

Рефкод – идентификатор структуры, депонированной в КБСД

а.е. – атомные единицы

$S$  – поверхность нулевого потока функции

$\Omega$  – фрагмент трехмерного пространства (атомный бассейн), ограниченный поверхностью  $S$  функции электронной плотности

$\hat{\mathcal{A}}$  – оператор свойства (квантовый генератор)

$\langle \hat{H}, \hat{\mathcal{A}} \rangle_{\Omega}$  – среднее значение коммутатора Гамильтониана и оператора свойства по бассейну  $\Omega$

$\mathbf{r}_{\Omega}$  – радиус-вектор с началом координат в ядре атомного бассейна  $\Omega$

$\mathbf{r}_{(3,-1)}$  – координата КТ (3,-1)

$\mathbf{n}_{\Omega}$  – единичный нормальный вектор, направленный в сторону от бассейна  $\Omega$

$\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$  – межъядерный вектор

$\{\mathbf{R}\}$  – набор координат атомных ядер

$\{\mathbf{r}_0\}$  – набор критических точек

$\{\mathbf{k}_{pt}\}$  – набор возмущенных управляющих параметров функции (например,  $\{\mathbf{R}_{pt}\}$  – набор неравновесных координат атомных ядер)

$\{\mathbf{R}_{opt}\}$  – набор равновесных координат атомных ядер

$\rho_{pt}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{pt})$  – возмущенная функция электронной плотности

$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}_{opt})$  – функция электронной плотности с оптимальными значениями управляющих параметров

$o(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  – возмущение, зависящее от управляющих параметров

$\rho(\mathbf{r})$  – функция электронной плотности

$\rho_2(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})$  – бесспиновая двухчастичная плотность вероятности

$\rho_{xc}(\mathbf{r}_{\Omega}, \mathbf{r}_{\Omega'})$  – обменно-корреляционная часть 2-МП

$\delta(\Omega, \Omega')$  – делокализационный индекс

$\lambda(\Omega)$  – локализационный индекс

$f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$  – функция плотности делокализации

$f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$  – кусочно-заданная функция плотности делокализации

$S_0$  – узловая поверхность

$E_{diss}$  – энергия диссоциации

$E_{int}$  – энергия взаимодействия

$E_{in-situ}$  – энергия взаимодействия топологических атомов в их связанных состояниях

$E_{rel}$  – энергия релаксации (включающая релаксации ядерного остова)

$E_{def}$  – энергия деформации электронной структуры

$E_{latt}$  – энергия кристаллической решетки

$E_{coh}$  – энергия когезии

$V_{ne}^{\Omega\Omega'}, V_{nn}^{\Omega\Omega'}, V_{ee}^{\Omega\Omega'}, V_{ee\ Col}^{\Omega\Omega'}$  – вклады в  $E_{in-situ}$ , отвечающие взаимодействиям частиц в бассейнах  $\Omega$  и  $\Omega'$ : ядро-электрон, ядро-ядро, общее электрон-электронное отталкивание, кулоновское электрон-электронное отталкивание, обменно-корреляционный вклад в электрон-электронное взаимодействие

$V_C^{AB}, V_{ee\ XC}^{AB}$  – электростатический и обменно-корреляционный вклады в энергию взаимодействия молекул А и В

$\mathcal{V}_{A-B}^\Omega, \mathcal{V}_{A-B}^{IAS}$  – вириал сил Эренфеста, действующих на электроны в бассейне атома  $\Omega$  и на поверхности IAS в ассоциате, образованном из фрагментов А и В

$\nu(\mathbf{r})$  – вириальное поле, плотность потенциальной энергии электронов

$g(\mathbf{r})$  – Лагранжева положительно определенная плотность кинетической энергии электронов

$\vec{\sigma}(\mathbf{r})$  – квантово-механический стресс-тензор

$\vec{F}(\Omega|\Omega')$  – сила, действующая на бассейн  $\Omega$  из бассейна  $\Omega'$

$k_H$  – константа Гука электронного стержня

$k_Y$  – модуль Юнга электронного стержня

$pdf(\mathbf{r})$  – функция плотности вероятности

$E_{ZPV}$  – энергия нулевых колебаний

$E_{ZPV}(\Omega)$  – вклад в энергию нулевых колебаний от атомного бассейна  $\Omega$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – собственные значения Гессиана электронной плотности в порядке возрастания

$\varepsilon(\mathbf{r})$  – эллиптичность электронной плотности

$d_{cryst}$  – массовая плотность кристалла

$d_{mol}$  – плотность молекулы в газовой фазе

$\Delta_{OED}$  – уплотнение молекулы при переходе из газовой фазы в кристалл

$p_{KDE}(\mathbf{r}_{cloud}^{3,-1})$  – плотность «облаков» КТ (3,-1), оцененная непараметрически при использовании ядра гауссова типа.

## Список литературы

1. Marcelin M.R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique // Ann. Phys. 1915. Vol. 9, № 3. P. 120–231.
2. Eyring H., Polanyi M. On Simple Gas Reactions // Z. Phys. Chem. 1931. P. 279–311.
3. Eyring H. The Activated Complex in Chemical Reactions // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3, № 2. P. 107–115.
4. Mustroph H. Potential-Energy Surfaces, the Born–Oppenheimer Approximations, and the Franck–Condon Principle: Back to the Roots // ChemPhysChem. 2016. Vol. 17, № 17. P. 2616–2629.
5. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Ann. Phys. 1927. Vol. 389, № 20. P. 457–484.
6. Born M., Franck J. Quantentheorie und Molekelbildung // Z. Phys. 1925. Vol. 31, № 1. P. 411–429.
7. Zhao L., Schwarz W.H.E., Frenking G. The Lewis electron-pair bonding model: the physical background, one century later // Nat. Rev. Chem. 2019. Vol. 3, № 1. P. 35–47.
8. Riplinger C., Neese F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138, № 3. P. 034106.
9. Fornili A., Sironi M., Raimondi M. Determination of extremely localized molecular orbitals and their application to quantum mechanics/molecular mechanics methods and to the study of intramolecular hydrogen bonding // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2003. Vol. 632, № 1–3. P. 157–172.
10. Francisco E., Martín Pendás A., García-Revilla M., Álvarez Boto R. A hierarchy of chemical bonding indices in real space from reduced density matrices and cumulants // Comput. Theor. Chem. 2013. Vol. 1003. P. 71–78.
11. Bader R.F.W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // Chem. Rev. 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.

12. Anderson J.S.M., Ayers P.W., Hernandez J.I.R. How ambiguous is the local kinetic energy? // *J. Phys. Chem. A*. 2010. Vol. 114, № 33. P. 8884–8895.
13. Shahbazian S. Revisiting the foundations of the quantum theory of atoms in molecules: Some open problems // *Int. J. Quant. Chem.* 2018. Vol. 118, № 16. P. e25637.
14. Bader R.F.W. Bond paths are not chemical bonds // *J. Phys. Chem. A*. 2009. Vol. 113, № 38. P. 10391–10396.
15. Shahbazian S. Why Bond Critical Points Are Not “Bond” Critical Points // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 21. P. 5401–5405.
16. Foroutan-Nejad C., Shahbazian S., Marek R. Toward a consistent interpretation of the QTAIM: Tortuous link between chemical bonds, interactions, and bond/line paths // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 32. P. 10140–10152.
17. Farrugia L.J., Evans C., Tegel M. Chemical bonds without “chemical bonding”? A combined experimental and theoretical charge density study on an iron trimethylenemethane complex // *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110, № 25. P. 7952–7961.
18. Srebrenik S., Bader R.F.W. Towards the development of the quantum mechanics of a subspace // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 63, № 9. P. 3945.
19. Anisimov A.A., Ananyev I. V. On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy // *Int. J. Quant. Chem.* 2023. Vol. 123, № 9. P. e27082.
20. Bader R.F.W., Streitwieser A., Neuhaus A., Laidig K.E., Speers P. Electron Delocalization and the Fermi Hole // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 21. P. 4959–4965.
21. Pendás Á.M., Francisco E. Chemical Bonding from the Statistics of the Electron Distribution // *ChemPhysChem*. 2019. Vol. 20, № 21. P. 2722–2741.
22. Acke G., De Baerdemacker S., Martín Pendás Á., Bultinck P. Hierarchies of quantum chemical descriptors induced by statistical analyses of domain occupation number operators // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2020. Vol. 10, № 4. P. e1456.

23. Outeiral C., Vincent M.A., Martín Pendás Á., Popelier P.L.A. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space // *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9, № 25. P. 5517–5529.
24. Casals-Sainz J.L., Fernández-Alarcón A., Francisco E., Costales A., Martín Pendás Á. Bond Order Densities in Real Space // *J. Phys. Chem. A.* 2020. Vol. 124, № 2. P. 339–352.
25. Gatti C., Bertini L., Blake N.P., Iversen B.B. Guest–Framework Interaction in Type I Inorganic Clathrates with Promising Thermoelectric Properties: On the Ionic versus Neutral Nature of the Alkaline-Earth Metal Guest A in A8Ga16Ge30 (A=Sr, Ba) // *Chem. Eur. J.* . 2003. Vol. 9, № 18. P. 4556–4568.
26. Becke A.D., Edgecombe K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92, № 9. P. 5397–5403.
27. Savin A., Nesper R., Wengert S., Fässler T.F. ELF: The Electron Localization Function // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36, № 17. P. 1808–1832.
28. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
29. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
30. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 18. P. 6498–6506.
31. Boto R.A., Contreras-García J., Tierny J., Piquemal J.-P. Interpretation of the reduced density gradient // *Mol. Phys.* 2016. Vol. 114, № 7–8. P. 1406–1414.
32. Schmider H.L., Becke A.D. Chemical content of the kinetic energy density // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2000. Vol. 527, № 1–3. P. 51–61.
33. Киржниц Д.А. Квантовые поправки к уравнению Томаса-Ферми // *ЖЭТФ.* 1957. Vol. 32, № 5. P. 115–123.



34. Abramov Yu.A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution // *Acta Crystallogr.* 1997. Vol. A53, № 3. P. 264–272.
35. Tsirelson V., Stash A. Determination of the electron localization function from electron density // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 351, № 1–2. P. 142–148.
36. Popelier P. On the full topology of the Laplacian of the electron density // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 197, № 1. P. 169–189.
37. Dillen J. The topology of the Ehrenfest force density revisited. A different perspective based on Slater-type orbitals // *J. Comput. Chem.* 2015. Vol. 36, № 12. P. 883–890.
38. Bader R.F.W. Atomic force microscope as an open system and the Ehrenfest force // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 11. P. 7795–7802.
39. Pendás A.M., Hernández-Trujillo J. The Ehrenfest force field: Topology and consequences for the definition of an atom in a molecule // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137, № 13. P. 134101.
40. Slater J.C. The Virial and Molecular Structure // *J. Chem. Phys.* 1933. Vol. 1, № 10. P. 687–691.
41. Feynman R.P. Forces in Molecules // *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56, № 4. P. 340–343.
42. Coulson C.A. *Valence*. 2nd ed. London, UK: Oxford University Press, 1961.
43. Bader R.F.W. Worlds Apart in Chemistry: A Personal Tribute to J. C. Slater // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115, № 45. P. 12667–12676.
44. Bader R.F.W. On the non-existence of parallel universes in chemistry // *Found. Chem.* 2011. Vol. 13, № 1. P. 11–37.
45. Hellmann H. Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte // *Z. Phys.* 1933. Vol. 85, № 3–4. P. 180–190.
46. Ruedenberg K. The Physical Nature of the Chemical Bond // *Rev. Mod. Phys.* 1962. Vol. 34, № 2. P. 326–376.

47. Schmidt M.W., Ivanic J., Ruedenberg K. Covalent bonds are created by the drive of electron waves to lower their kinetic energy through expansion // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 140, № 20. P. 204104.
48. Schmidt M.W., Ivanic J., Ruedenberg K. THE PHYSICAL ORIGIN OF COVALENT BONDING // *The Chemical Bond. Fundamental Aspects of Chemical Bonding* / ed. Frenking G., Shaik S. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2014. P. 1–68.
49. Nordholm S., Bacskay G.B. The Basics of Covalent Bonding in Terms of Energy and Dynamics // *Molecules.* 2020. Vol. 25, № 11. P. 2667.
50. Pan S., Frenking G. A Critical Look at Linus Pauling's Influence on the Understanding of Chemical Bonding // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 15. P. 4695.
51. Glendening E.D., Streitwieser A. Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, № 4. P. 2900–2909.
52. Foster J.P., Weinhold F. Natural hybrid orbitals // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 24. P. 7211–7218.
53. Bader R.F.W., Becker P. Transferability of atomic properties and the theorem of Hohenberg and Kohn // *Chem. Phys. Lett.* 1988. Vol. 148, № 5. P. 452–458.
54. Fias S., Heidar-Zadeh F., Geerlings P., Ayers P.W. Chemical transferability of functional groups follows from the nearsightedness of electronic matter // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. Vol. 114, № 44. P. 11633–11638.
55. Bader R.F.W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, № 19. P. 13348–13356.
56. Bader R.F.W. Chemistry and the near-sighted nature of the one-electron density matrix // *Int. J. Quant. Chem.* 1995. Vol. 56, № 4. P. 409–419.
57. Bader R.F.W., Nguyen-Dang T.T. Quantum Theory of Atoms in Molecules–Dalton Revisited. 1981. P. 63–124.

58. Löwdin P.-O. Scaling problem, virial theorem, and connected relations in quantum mechanics // *J. Mol. Spectrosc.* 1959. Vol. 3, № 1–6. P. 46–66.
59. Magnoli D.E., Murdoch J.R. Obtaining self-consistent wave functions which satisfy the virial theorem // *Int. J. Quant. Chem.* 1982. Vol. 22, № 6. P. 1249–1262.
60. Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R.F.W. Hydrogen–Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals // *Chem. Eur. J.* . 2003. Vol. 9, № 9. P. 1940–1951.
61. Tognetti V., Joubert L. On Atoms-in-Molecules Energies from Kohn–Sham Calculations // *ChemPhysChem.* 2017. Vol. 18, № 19. P. 2675–2687.
62. Pendás A.M., Blanco M.A., Francisco E. Two-electron integrations in the quantum theory of atoms in molecules // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, № 10. P. 4581–4592.
63. Blanco M.A., Martín Pendás A., Francisco E. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules // *J. Chem. Theory Comput.* 2005. Vol. 1, № 6. P. 1096–1109.
64. McWeeny R. The density matrix in many-electron quantum mechanics I. Generalized product functions. Factorization and physical interpretation of the density matrices // *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1959. Vol. 253, № 1273. P. 242–259.
65. Menéndez-Crespo D., Costales A., Francisco E., Martín Pendás Á. Real-Space In Situ Bond Energies: Toward A Consistent Energetic Definition of Bond Strength // *Chem. Eur. J.* . 2018. Vol. 24, № 36. P. 9101–9112.
66. Maxwell P., Pendás Á.M., Popelier P.L.A. Extension of the interacting quantum atoms (IQA) approach to B3LYP level density functional theory (DFT) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 31. P. 20986–21000.
67. Jiménez-Grávalos F., Casals-Sainz J.L., Francisco E., Rocha-Rinza T., Martín Pendás Á., Guevara-Vela J.M. DFT performance in the IQA energy partition of small water clusters // *Theor. Chem. Acc.* 2020. Vol. 139, № 1. P. 5.
68. Müller A.M.K. Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices // *Phys. Lett. A.* 1984. Vol. 105, № 9. P. 446–452.

69. Gritsenko O., Pernal K., Baerends E.J. An improved density matrix functional by physically motivated repulsive corrections // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122, № 20. P. 204102.
70. Cukrowski I., Polestshuk P.M. Reliability of interacting quantum atoms (IQA) data computed from post-HF densities: impact of the approximation used // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 25. P. 16375–16386.
71. Martín Pendás A., Francisco E. Real space bond orders are energetic descriptors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20, № 23. P. 16231–16237.
72. Anisimov A.A., Ananyev I. V. Interatomic exchange-correlation interaction energy from a measure of <scp>quantum theory of atoms in molecules</scp> topological bonding: A diatomic case // *J. Comput. Chem.* 2020. Vol. 41, № 25. P. 2213–2222.
73. Bader R.F.W. Quantum topology of molecular charge distributions. III. The mechanics of an atom in a molecule // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 73, № 6. P. 2871–2883.
74. Bader R.F.W., Wiberg K.B. A Bond Energy from Quantum Mechanics // *Density Matrices and Density Functionals: Proceedings of the A. John Coleman Symposium* / ed. Erhdahl R., Smith Jr. V.H. Dordrecht, Netherlands: Springer, 1987. P. 677–692.
75. Dirac P.A.M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom // *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 1930. Vol. 26, № 3. P. 376–385.
76. BROYDEN C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations // *IMA J. Appl. Math.* 1970. Vol. 6, № 1. P. 76–90.
77. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms // *Comput. J.* 1970. Vol. 13, № 3. P. 317–322.
78. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means // *Math. Comput.* 1970. Vol. 24, № 109. P. 23–26.
79. Shanno D.F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Math. Comput.* 1970. Vol. 24, № 111. P. 647–656.

80. Pendás A.M., Francisco E., Blanco M.A., Gatti C. Bond Paths as Privileged Exchange Channels // *Chem. Eur. J.* . 2007. Vol. 13, № 33. P. 9362–9371.
81. Macchi P., Gillet J.-M., Taulelle F., Campo J., Claiser N., Lecomte C. Modelling the experimental electron density: only the synergy of various approaches can tackle the new challenges // *IUCrJ.* 2015. Vol. 2, № 4. P. 441–451.
82. Řezáč J., Riley K.E., Hobza P. S66: A Well-balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. Vol. 7, № 8. P. 2427–2438.
83. Kesharwani M.K., Karton A., Sylvetsky N., Martin J.M.L. The S66 Non-Covalent Interactions Benchmark Reconsidered Using Explicitly Correlated Methods Near the Basis Set Limit // *Aust. J. Chem.* 2018. Vol. 71, № 4. P. 238.
84. Anisimov A.A., Ananyev I. V. Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy // *J Chem Phys.* 2023. Vol. 159, № 12. P. 124113.
85. Hansen N.K., Coppens P. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets // *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. A34, № 6. P. 909–921.
86. Kitaura K., Morokuma K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation // *Int. J. Quant. Chem.* 1976. Vol. 10, № 2. P. 325–340.
87. Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94, № 7. P. 1887–1930.
88. Hayes I.C., Stone A.J. An intermolecular perturbation theory for the region of moderate overlap // *Mol. Phys.* 1984. Vol. 53, № 1. P. 83–105.
89. Su P., Li H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, № 1. P. 014102.

90. Romanova A., Lyssenko K., Ananyev I. Estimations of energy of noncovalent bonding from integrals over interatomic zero-flux surfaces: Correlation trends and beyond // *J. Comput. Chem.* 2018. Vol. 39, № 21. P. 1607–1616.
91. Bader R.F.W., Fang D.-C. Properties of Atoms in Molecules: Caged Atoms and the Ehrenfest Force // *J. Chem. Theory Comput.* . 2005. Vol. 1, № 3. P. 403–414.
92. Bader R.F.W., Beddall P.M. Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, № 7. P. 3320–3329.
93. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285, № 3–4. P. 170–173.
94. Espinosa E., Lecomte C., Molins E. Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 300, № 5–6. P. 745–748.
95. Lyssenko K.A. Analysis of supramolecular architectures: beyond molecular packing diagrams // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22, № 1. P. 1–7.
96. Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Lebedev V.N. Topological Analysis of the Electron Density Distribution in the Crystal of 8,9,10,12-Tetrafluoro-o-carborane on the Basis of the High-Resolution X-ray Diffraction Data at 120 K // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 22. P. 5834–5843.
97. Glukhov I. V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. Carboranes: chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions // *Faraday Discuss.* 2007. Vol. 135. P. 203–215.
98. Borissova A.O., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. Estimation of Dissociation Energy in Donor–Acceptor Complex AuCl·PPh<sub>3</sub> via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 112, № 46. P. 11519–11522.
99. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Bünzli J.-C.G. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of Eu<sup>III</sup>-Luminescence Deciphered by Combined

- Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 23. P. 11095–11107.
100. Saleh G., Gatti C., Lo Presti L. Energetics of non-covalent interactions from electron and energy density distributions // *Comput. Theor. Chem.* 2015. Vol. 1053. P. 53–59.
  101. Spackman M.A. How Reliable Are Intermolecular Interaction Energies Estimated from Topological Analysis of Experimental Electron Densities? // *Cryst. Growth Des.* . 2015. Vol. 15, № 11. P. 5624–5628.
  102. Bartashevich E. V., Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* 2014. Vol. 83, № 12. P. 1181–1203.
  103. Bartashevich E.V., Matveychuk Y.V., Troitskaya E.A., Tsirelson V.G. Characterizing the multiple non-covalent interactions in N, S-heterocycles–diiodine complexes with focus on halogen bonding // *Comput. Theor. Chem.* 2014. Vol. 1037. P. 53–62.
  104. Gatti C., May E., Destro R., Cargnoni F. Fundamental Properties and Nature of CH $\cdots$ O Interactions in Crystals on the Basis of Experimental and Theoretical Charge Densities. The Case of 3,4-Bis(dimethylamino)-3-cyclobutene-1,2-dione (DMACB) Crystal // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, № 11. P. 2707–2720.
  105. Bader R.F.W., Essén H. The characterization of atomic interactions // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, № 5. P. 1943–1960.
  106. Vener M. V., Egorova A.N., Churakov A. V., Tsirelson V.G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 29. P. 2303–2309.
  107. Alkorta I., Rozas I., Elguero J. Bond Length–Electron Density Relationships: From Covalent Bonds to Hydrogen Bond Interactions // *Struct. Chem.* 1998. Vol. 9, № 4. P. 243–247.
  108. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A. Z-effect reversal in carboxylic acid associates // *ChemComm.* 2016. Vol. 52, № 39. P. 6593–6596.

109. Desiraju G.R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. Vol. 34, № 21. P. 2311–2327.
110. Červinka C., Fulem M., Růžička K. CCSD(T)/CBS fragment-based calculations of lattice energy of molecular crystals // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 144, № 6. P. 064505.
111. Beran G.J.O. A New Era for ab initio Molecular Crystal Lattice Energy Prediction // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2015. Vol. 54, № 2. P. 396–398.
112. Edwards A.J., Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. Intermolecular interactions in molecular crystals: what’s in a name? // *Faraday Discuss.* 2017. Vol. 203. P. 93–112.
113. Xie Y., Glick Z.L., Sherrill C.D. Assessment of three-body dispersion models against coupled-cluster benchmarks for crystalline benzene, carbon dioxide, and triazine // *J. Chem. Phys.* 2023. Vol. 158, № 9. P. 094110.
114. Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Golovanov D.G., Ketkov S.Yu., Antipin M.Yu. Estimation of the Barrier to Rotation of Benzene in the  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  Crystal via Topological Analysis of the Electron Density Distribution Function // *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110, № 20. P. 6545–6551.
115. Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. The role of intermolecular  $\text{H}\cdots\text{H}$  and  $\text{C}\cdots\text{H}$  interactions in the ordering of [2.2]paracyclophane at 100 K: estimation of the sublimation energy from the experimental electron density function // *Mendeleev Commun.* 2005. Vol. 15, № 3. P. 90–92.
116. Nelyubina Y. V., Glukhov I. V., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. “Higher density does not mean higher stability” mystery of paracetamol finally unraveled // *ChemComm.* 2010. Vol. 46, № 20. P. 3469.
117. Nelyubina Y. V., Lyssenko K.A. From “Loose” to “Dense” Crystalline Phases of Calcium Carbonate through “Repulsive” Interactions: An Experimental Charge-Density Study // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 40. P. 12633–12636.
118. Bader R.F.W. Confined Atoms Treated as Open Quantum Systems // *Advances in Quantum Chemistry.* 2009. Vol. 57. P. 285–318.



119. Tsirelson V.G. The mapping of electronic energy distributions using experimental electron density // *Acta Crystallogr.* 2002. Vol. B58, № 4. P. 632–639.
120. Ananyev I. V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., Lyssenko K.A. Toward a Rigorous Definition of a Strength of Any Interaction Between Bader's Atomic Basins // *J. Phys. Chem. A.* 2017. Vol. 121, № 23. P. 4517–4522.
121. Cremer D., Wu A., Larsson A., Kraka E. Some Thoughts about Bond Energies, Bond Lengths, and Force Constants // *J. Mol. Model.* 2000. Vol. 6, № 4. P. 396–412.
122. Larsson J.A., Cremer D. Theoretical verification and extension of the McKean relationship between bond lengths and stretching frequencies // *J. Mol. Struct.* 1999. Vol. 485–486. P. 385–407.
123. Zou W., Kalescky R., Kraka E., Cremer D. Relating normal vibrational modes to local vibrational modes with the help of an adiabatic connection scheme // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137, № 8. P. 084114.
124. Kraka E., Cremer D. Characterization of CF Bonds with Multiple-Bond Character: Bond Lengths, Stretching Force Constants, and Bond Dissociation Energies // *ChemPhysChem.* 2009. Vol. 10, № 4. P. 686–698.
125. Kraka E., Setiawan D., Cremer D. Re-evaluation of the bond length–bond strength rule: The stronger bond is not always the shorter bond // *J. Comput. Chem.* 2016. Vol. 37, № 1. P. 130–142.
126. Setiawan D., Kraka E., Cremer D. Strength of the Pnicogen Bond in Complexes Involving Group Va Elements N, P, and As // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119, № 9. P. 1642–1656.
127. Freindorf M., Kraka E., Cremer D. A comprehensive analysis of hydrogen bond interactions based on local vibrational modes // *Int. J. Quant. Chem.* 2012. Vol. 112, № 19. P. 3174–3187.
128. Kalescky R., Kraka E., Cremer D. Identification of the Strongest Bonds in Chemistry // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 36. P. 8981–8995.

129. Brandhorst K., Grunenberg J. How strong is it? The interpretation of force and compliance constants as bond strength descriptors // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37, № 8. P. 1558.
130. Keith T.A., Bader R.F.W., Aray Y. Structural homeomorphism between the electron density and the virial field // *Int. J. Quant. Chem.* 1996. Vol. 57, № 2. P. 183–198.
131. Karnoukhova V.A., Fedyanin I. V., Dubasova E. V., Anisimov A.A., Ananyev I. V. Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes // *Mendeleev Commun.* 2023. Vol. 33, № 3. P. 353–356.
132. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme // *Ann. Phys.* 1907. Vol. 327, № 1. P. 180–190.
133. Bürgi H.-B. Motion in crystals: the molecular mean field model // *Acta Crystallogr.* 1995. Vol. B51, № 4. P. 571–579.
134. Aree T., Bürgi H.-B. Specific Heat of Molecular Crystals from Atomic Mean Square Displacements with the Einstein, Debye, and Nernst–Lindemann Models // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 51. P. 26129–26134.
135. Trueblood K.N., Bürgi H.B., Burzlaff H., Dunitz J.D., Gramaccioli C.M., Schulz H.H., Shmueli U., Abrahams S.C. Atomic Displacement Parameter Nomenclature. Report of a Subcommittee on Atomic Displacement Parameter Nomenclature // *Acta Crystallogr.* 1996. Vol. A52, № 5. P. 770–781.
136. Feixas F., Rodríguez-Mayorga M., Matito E., Solà M. Three-center bonding analyzed from correlated and uncorrelated third-order reduced density matrices // *Comput. Theor. Chem.* 2015. Vol. 1053. P. 173–179.
137. Krokidis X., Noury S., Silvi B. Characterization of Elementary Chemical Processes by Catastrophe Theory // *J. Phys. Chem. A.* 1997. Vol. 101, № 39. P. 7277–7282.
138. Viciano I., González-Navarrete P., Andrés J., Martí S. Joint Use of Bonding Evolution Theory and QM/MM Hybrid Method for Understanding the Hydrogen Abstraction Mechanism via Cytochrome P450 Aromatase // *J. Chem. Theory Comput.* . 2015. Vol. 11, № 4. P. 1470–1480.

139. Berski S., Andrés J., Silvi B., Domingo L.R. New Findings on the Diels–Alder Reactions. An Analysis Based on the Bonding Evolution Theory // *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110, № 51. P. 13939–13947.
140. Berski S., Andrés J., Silvi B., Domingo L.R. The Joint Use of Catastrophe Theory and Electron Localization Function to Characterize Molecular Mechanisms. A Density Functional Study of the Diels–Alder Reaction between Ethylene and 1,3-Butadiene // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107, № 31. P. 6014–6024.
141. Ferretti V., Gilli P., Bertolasi V., Gilli G. Structure Correlation Methods in Chemical Crystallography // *Crystallogr. Rev.* 1996. Vol. 5, № 1. P. 3–98.
142. Ананьев И.В., Ферштат Л.Л. Правомочность Оценок Заселенности Поверхностей Между Топологическими Атомами Из Свойств В Критических Точках // *Изв. АН. Сер. хим.* 2024. Vol. 73, № 1. P. 110.
143. Terrabuio L.A., Teodoro T.Q., Matta C.F., Haiduke R.L.A. Nonnuclear Attractors in Heteronuclear Diatomic Systems // *J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 120, № 8. P. 1168–1174.
144. Azizi A., Momen R., Xu T., Kirk S.R., Jenkins S. Non-nuclear attractors in small charged lithium clusters,  $\text{Li}_m^q$  ( $m = 2-5$ ,  $q = \pm 1$ ), with QTAIM and the Ehrenfest force partitioning // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20, № 38. P. 24695–24707.
145. Platts J.A., Overgaard J., Jones C., Iversen B.B., Stasch A. First Experimental Characterization of a Non-nuclear Attractor in a Dimeric Magnesium(I) Compound // *J. Phys. Chem. A*. 2011. Vol. 115, № 2. P. 194–200.
146. Alcoba D.R., Lain L., Torre A., Bochicchio R.C. Treatments of non-nuclear attractors within the theory of atoms in molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 407, № 4–6. P. 379–383.
147. Wu L., Jones C., Stasch A., Platts J.A., Overgaard J. Non-Nuclear Attractor in a Molecular Compound under External Pressure // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 32. P. 5536–5540.

148. Glaser Rainer., Waldron R.F., Wiberg K.B. Origin and consequences of the nonnuclear attractor in the ab initio electron density functions of dilithium // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94, № 19. P. 7357–7362.
149. Terrabuio L.A., Teodoro T.Q., Rachid M.G., Haiduke R.L.A. Systematic Theoretical Study of Non-nuclear Electron Density Maxima in Some Diatomic Molecules // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 40. P. 10489–10496.
150. Pendás A.M., Blanco M.A., Costales A., Sánchez P.M., Luaña V. Non-nuclear Maxima of the Electron Density // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83, № 10. P. 1930–1933.
151. Romeny B.M. The Gaussian kernel // *Front-End Vision and Multi-Scale Image Analysis. Computational Imaging and Vision.* Dordrecht, Netherlands: Springer, 2003. Vol. 27. P. 37–51.
152. Melikova S.M., Voronin A.P., Panek J., Frolov N.E., Shishkina A. V., Rykounov A.A., Tretyakov P.Yu., Vener M. V. Interplay of  $\pi$ -stacking and inter-stacking interactions in two-component crystals of neutral closed-shell aromatic compounds: periodic DFT study // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 47. P. 27899–27910.
153. Molčanov K., Kojić-Prodić B. Towards understanding  $\pi$ -stacking interactions between non-aromatic rings // *IUCrJ.* 2019. Vol. 6, № 2. P. 156–166.
154. Hajjashrafi T., Zekriazadeh R., Flanagan K.J., Kia F., Bauzá A., Frontera A., Senge M.O. The role of  $\pi$ - $\pi$  stacking and hydrogen-bonding interactions in the assembly of a series of isostructural group IIB coordination compounds // *Acta Crystallogr.* 2019. Vol. C75, № 2. P. 178–188.
155. Sidorkin V.F., Doronina E.P., Belogolova E.F. Cage Complexes of Carbenium and Silylium Cations with an Aromatic Base. Is the  $\eta^6$  Coordination Type Realizable? // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, № 21. P. 7511–7521.
156. Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Ketkov S.Yu. Electron density distribution in vanadocene ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V and mixed metallocenes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M( $\eta^5$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) (M = Ti, V, or Cr) and ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). Effect of the nature of the cyclic ligand on the

- character of the M--( $\pi$ -ligand) bond // *Russ. Chem. Bull.* 2001. Vol. 50, № 1. P. 130–141.
157. Miao H., Zhang X., Bai Y., Li Q., King R.B. Binuclear chromium carbonyl complexes of methylaminobis(difluorophosphine): metal–metal bonds versus four-electron donor bridging carbonyl groups // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, № 7. P. 2625–2635.
158. Feng X., Li N., Lv L., King R.B. Unsaturation in binuclear heterometallic carbonyls: the cyclopentadienyliron manganese carbonyl CpFeMn(CO)<sub>n</sub> system as a hybrid of the Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> and Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> systems // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40, № 9. P. 7482–7492.
159. Wang C.-Z., Gibson J.K., Lan J.-H., Wu Q.-Y., Zhao Y.-L., Li J., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Actinide (An = Th–Pu) dimetalloenes: promising candidates for metal–metal multiple bonds // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 39. P. 17045–17053.
160. Gogoi U., Guha A.K., Phukan A.K. Nature of Intramolecular Metal–Metal Interactions in Supported Group 4–Group 9 and Group 6–Group 9 Heterobimetallic Complexes: A Combined Density Functional Theory and Topological Study // *Organometallics*. 2011. Vol. 30, № 21. P. 5991–6002.
161. Farrugia L.J., Senn H.M. Metal–Metal and Metal–Ligand Bonding at a QTAIM Catastrophe: A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study on the Alkylidyne Cluster Fe<sub>3</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -COMe)(CO)<sub>10</sub> // *J. Phys. Chem. A*. 2010. Vol. 114, № 51. P. 13418–13433.
162. Gatti C., Lasi D. Source function description of metal–metal bonding in d-block organometallic compounds // *Faraday Discuss.* 2007. Vol. 135. P. 55–78.
163. Arnold V.I. Singularities in Optimization Problems: the Maximum Function // *Catastrophe Theory*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. P. 44–46.
164. Witten E. Supersymmetry and Morse theory // *J. Differ. Geom.* 1982. Vol. 17, № 4. P. 661–692.
165. Bader R.F.W., Slee T.S., Cremer D., Kraka E. Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions // *J. Am. Chem. Soc.* . 1983. Vol. 105, № 15. P. 5061–5068.

166. Merino G., Vela A., Heine T. Description of Electron Delocalization via the Analysis of Molecular Fields // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105, № 10. P. 3812–3841.
167. Silva Lopez C., R. de Lera A. Bond Ellipticity as a Measure of Electron Delocalization in Structure and Reactivity // *Curr. Org. Chem.* 2011. Vol. 15, № 20. P. 3576–3593.
168. Firme C.L., Barreiro N.B.P., Esteves P.M., Corrêa R.J. Understanding the Planar Tetracoordinate Carbon Atom: Spiropentadiene Dication // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 112, № 4. P. 686–692.
169. Cioslowski J., Mixon S.T., Edwards W.D. Weak bonds in the topological theory of atoms in molecules // *J. Am. Chem. Soc.* . 1991. Vol. 113, № 4. P. 1083–1085.
170. Popelier P.L.A., Logothetis G. Characterization of an agostic bond on the basis of the electron density // *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 555, № 1. P. 101–111.
171. Scheins S., Messerschmidt M., Gembicky M., Pitak M., Volkov A., Coppens P., Harvey B.G., Turpin G.C., Arif A.M., Ernst R.D. Charge Density Analysis of the (C–C)→Ti Agostic Interactions in a Titanacyclobutane Complex // *J. Am. Chem. Soc.* . 2009. Vol. 131, № 17. P. 6154–6160.
172. Ananyev I. V., Lyssenko K.A. A chemist's point of view: the noncylindrical symmetry of electron density means nothing but still means something // *Mendeleev Commun.* 2016. Vol. 26, № 4. P. 338–340.
173. Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 97, № 3. P. 270–274.
174. Giambiagi M., de Giambiagi M.S., Mundim K.C. Definition of a multicenter bond index // *Struct. Chem.* 1990. Vol. 1, № 5. P. 423–427.
175. Wiberg K.B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane // *Tetrahedron.* 1968. Vol. 24, № 3. P. 1083–1096.
176. Sizova O. V., Skripnikov L. V., Sokolov A.Yu. Symmetry decomposition of quantum chemical bond orders // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2008. Vol. 870, № 1–3. P. 1–9.

177. Gorelsky S.I. Complexes with a Single Metal–Metal Bond as a Sensitive Probe of Quality of Exchange–Correlation Functionals // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. Vol. 8, № 3. P. 908–914.
178. Mayer I., Salvador P. Overlap populations, bond orders and valences for ‘fuzzy’ atoms // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 383, № 3–4. P. 368–375.
179. Matito E., Poater J., Solà M., Duran M., Salvador P. Comparison of the AIM Delocalization Index and the Mayer and Fuzzy Atom Bond Orders // *J. Phys. Chem. A.* 2005. Vol. 109, № 43. P. 9904–9910.
180. Lu T., Chen F. Bond Order Analysis Based on the Laplacian of Electron Density in Fuzzy Overlap Space // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 14. P. 3100–3108.
181. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23, № 10. P. 1833–1840.
182. Bader R.F.W., Austen M.A. Properties of atoms in molecules: Atoms under pressure // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, № 11. P. 4271–4285.
183. Pendás A.M. Stress, virial, and pressure in the theory of atoms in molecules // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, № 3. P. 965–979.
184. Shahbazian S. Why Bond Critical Points Are Not “Bond” Critical Points // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 21. P. 5401–5405.
185. Ананьев И.В. Альтернативные траектории электронной плотности для построения графа связности атомов в области ненаправленных взаимодействий // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. Vol. 60, № 11. P. 2120–2133.
186. Jabłoński M. On the Uselessness of Bond Paths Linking Distant Atoms and on the Violation of the Concept of Privileged Exchange Channels // *ChemistryOpen.* 2019. Vol. 8, № 4. P. 497–507.
187. Biegler-könig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. Calculation of the average properties of atoms in molecules. II // *J. Comp. Chem.* 1982. Vol. 3, № 3. P. 317–328.

188. Popelier P.L.A. A method to integrate an atom in a molecule without explicit representation of the interatomic surface // *Comput. Phys. Commun.* 1998. Vol. 108, № 2–3. P. 180–190.
189. Keith T.D. AIMAll: Version 19.10.12. Overland Park KS, USA: TK Gristmill Software, 2019.
190. Polestshuk P.M. Accurate integration over atomic regions bounded by zero-flux surfaces // *J. Comput. Chem.* 2013. Vol. 34, № 3. P. 206–219.
191. Polestshuk P.M. *Ad hoc* methods for accurate determination of Bader's atomic boundary // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 139, № 5. P. 054108.
192. Polestshuk P. TWOE Code: An Efficient Tool for Explicit Partition of Coupled Cluster and Configuration Interaction Energies into Atomic and Diatomic Contributions // *J. Phys. Chem. A.* 2021. Vol. 125, № 15. P. 3198–3207.
193. Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М., Еременко И.Л., Лысенко К.А. Колебательное размывание электронной плотности как функция силы и направленности межатомных взаимодействий: невалентные взаимодействия нитрогруппы в островном кристалле  $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]_2$  // *Изв. АН. Сер. хим.* . 2016. Vol. 65, № 5. P. 1178–1188.
194. Coppens P. Errors in the calculated structure factors caused by the free-atom form factor model // *Acta Crystallogr.* 1969. Vol. A25, № 1. P. 180–186.
195. Coppens P., Guru Row T.N., Leung P., Stevens E.D., Becker P.J., Yang Y.W. Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape // *Acta Crystallogr.* 1979. Vol. A35, № 1. P. 63–72.
196. Stalke D. Electron Density and Chemical Bonding I. Experimental Charge Density Studies // *Structure and Bonding* / ed. Stalke D. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Vol. 146.
197. Dittrich B., Hübschle C.B., Messerschmidt M., Kalinowski R., Girnt D., Luger P. The invariom model and its application: refinement of D,L-serine at different temperatures and resolution // *Acta Crystallogr.* 2005. Vol. A61, № 3. P. 314–320.



198. Dittrich B., Hübschle C.B., Pröpper K., Dietrich F., Stolper T., Holstein J.J. The generalized invariom database (GID) // *Acta Crystallogr.* 2013. Vol. B69, № 2. P. 91–104.
199. Pauling L. THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS // *J. Am. Chem. Soc.* . 1929. Vol. 51, № 4. P. 1010–1026.
200. Китайгородский А. Молекулярные кристаллы. Москва: Наука, 1971.
201. Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, № 24. P. 8617–8636.
202. Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 18. P. 7384–7391.
203. Chernyshov I.Yu., Ananyev I. V., Pidko E.A. Revisiting van der Waals Radii: From Comprehensive Structural Analysis to Knowledge-Based Classification of Interatomic Contacts // *ChemPhysChem.* 2020. Vol. 21, № 5. P. 370–376.
204. Politzer P., Murray J.S. Perspectives on the crystal densities and packing coefficients of explosive compounds // *Struct. Chem.* 2016. Vol. 27, № 1. P. 401–408.
205. Niksiński A., Karczarewicz A., Karmiński W. Calculations of Explosion and Detonation Parameters of Explosives // *Propellants Explos. Pyrotech.* 1984. Vol. 9, № 5. P. 172–179.
206. Анисимов А.А., Ананьев И.В. Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Vol. 70, № 8. P. 1429–1437.
207. Dalinger I.L., Kormanov A. V., Suponitsky K.Yu., Muravyev N. V., Sheremetev A.B. Pyrazole-Tetrazole Hybrid with Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl, or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials // *Chem. Asian J.* 2018. Vol. 13, № 9. P. 1165–1172.

208. Dalinger I.L., Serushkina O. V., Muravyev N. V., Meerov D.B., Miroshnichenko E.A., Kon'kova T.S., Suponitsky K.Yu., Vener M. V., Sheremetev A.B. Azasydnone – novel “green” building block for designing high energetic compounds // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6, № 38. P. 18669–18676.
209. Sinditskii V.P., Burzhava A. V., Usuntsinova A. V., Egorshv V.Yu., Palysaeva N. V., Suponitsky K.Yu., Ananiev I. V., Sheremetev A.B. Increasing the burning rate through energetic compound tuning: Hybrids of the furazan and [1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine ring systems // *Combust. Flame*. 2020. Vol. 213. P. 343–356.
210. Suponitsky K.Y., Smol'yakov A.F., Ananyev I. V., Khakhalev A. V., Gidasov A.A., Sheremetev A.B. 3,4-Dinitrofurazan: Structural Nonequivalence of *ortho* -Nitro Groups as a Key Feature of the Crystal Structure and Density // *ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5, № 46. P. 14543–14548.
211. Palysaeva N. V., Gladyshev A.G., Vatsadze I.A., Suponitsky K.Yu., Dmitriev D.E., Sheremetev A.B. *N* -(2-Fluoro-2,2-dinitroethyl)azoles: a novel assembly of diverse explosives building blocks for energetic compound design // *Org. Chem. Front*. 2019. Vol. 6, № 2. P. 249–255.
212. Dalinger I.L., Serushkina O. V., Lipilin D.L., Anisimov A.A., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. Nitration of Azasydnones and Azasydnonimines: A Method for the Functionalization of Aryl Derivatives // *Chempluschem*. 2019. Vol. 84, № 7. P. 802–809.
213. Spackman M.A., Byrom P.G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chem. Phys. Lett*. 1997. Vol. 267, № 3–4. P. 215–220.
214. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm*. 2009. Vol. 11, № 1. P. 19–32.
215. Matveychuk Y. V., Bartashevich E. V., Skalyova K.K., Tsirelson V.G. Quantum electronic pressure and crystal compressibility for magnesium diboride under simulated compression // *Mater. Today Commun*. 2021. Vol. 26. P. 101952.
216. Bartashevich E. V., Sobalev S.A., Matveychuk Yu. V., Tsirelson V.G. SIMULATION OF THE COMPRESSIBILITY OF ISOSTRUCTURAL HALOGEN CONTAINING

- CRYSTALS ON MACRO- AND MICROLEVELS // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62, № 10. P. 1607–1620.
217. Larin A.A., Pivkina A.N., Ananyev I. V., Khakimov D. V., Fershtat L.L. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazolyl) furoxan salts with balanced performance // *Front. Chem.* . 2022. Vol. 10. P. 1012605.
218. Zhilin E.S., Ananyev I. V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Renaissance of dinitroazetidine: novel hybrid energetic boosters and oxidizers // *Dalton Trans.* 2022. Vol. 51, № 37. P. 14088–14096.
219. Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I. V., Anisimov A.A., Monogarov K.A., Fershtat L.L. Impact of regiochemistry in energetic materials science: a case of (nitratomethyl-1,2,3-triazolyl)furazans // *Dalton Trans.* 2023. Vol. 52. P. 7673–7683.
220. Larin A.A., Degtyarev D.D., Ananyev I. V., Pivkina A.N., Fershtat L.L. Linear furoxan assemblies incorporating nitrobifuroxan scaffold: en route to new high-performance energetic materials // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 470. P. 144144.
221. Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. 1st ed. Oxford, England: Clarendon Press, 2002.
222. Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Корлюков А.А., Барзилович П.Ю., Антипин М.Ю., Алдошин С.М., Лысенко К.А. Природа химической связи в нитрамиде // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. Vol. 60, № 11. P. 2120–2133.
223. Ананьев И.В., Лысенко К.А. Эффекты сопряжения в молекуле паранитроанилина и его структурная нежесткость // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. Vol. 63, № 6. P. 1270–1282.
224. Suponitsky K.Yu., Lyssenko K.A., Ananyev I. V., Kozeev A.M., Sheremetev A.B. Role of Weak Intermolecular Interactions in the Crystal Structure of Tetrakis-furazano[3,4-c:3',4'-g:3'',4''-k:3''',4'''-o][1,2,5,6,9,10,13,14]octaazacyclohexadecine and Its Solvates // *Cryst. Growth Des.* . 2014. Vol. 14, № 9. P. 4439–4449.
225. Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Yu.  $\pi$ -Hole··· $d_{z^2}$  [Pt II] Interactions with Electron-Deficient Arenes Enhance the Phosphorescence of Pt II -Based Luminophores // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 13. P. 9308–9314.

226. Panova M. V., Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Ananyev I. V., Lyssenko K.A. Supramolecular stereoelectronic effect in hemiketals // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 595–598.
227. Kotov V.Yu., Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I. V., Gavrikov A. V., Medvedev M.G. Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31, № 2. P. 166–169.
228. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr.* 2016. Vol. B72, № 2. P. 171–179.
229. Ananyev I. V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. From Coordination Polyhedra to Molecular Environment and Back – Interplay between Coordinate and Hydrogen Bonds in Two Polymorphs of a Cobalt Complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 2013, № 15. P. 2736–2743.
230. Ananyev I. V., Bushmarinov I.S., Ushakov I.E., Aitkulova A.I., Lyssenko K.A. Tuning of the double-well potential of short strong hydrogen bonds by ionic interactions in alkali metal hydrodicarboxylates // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 118. P. 97495–97502.
231. Harte S.M., Parkin A., Goeta A., Wilson C.C. Using neutrons and X-rays to study the effect of temperature on the short hydrogen bond in potassium hydrogen phthalate // *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 741, № 1–3. P. 93–96.
232. Hermansson K., Tellgren R. A deformation electron density study of potassium hydrogen diformate // *Acta Crystallogr.* 1989. Vol. B45, № 3. P. 252–257.
233. Taka J., Kashino S. Sodium hydrogen trans-glutaconate and ammonium hydrogen trans-glutaconate // *Acta Crystallogr.* 1999. Vol. C55, № 10. P. 1620–1623.
234. Utochnikova V. V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I. V., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 28. P. 12660–12669.
235. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A., Nelyubina Y. V., Anan'ev I. V., Nifant'ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N. Di- and

- Triphenylacetates of Lanthanum and Neodymium. Synthesis, Structural Diversity, and Application in Diene Polymerization // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 5. P. 1272–1286.
236. Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Пунтус Л.Н., Лысенко К.А., Еременко И.Л. Особенности связывания металл—лиганд в тринитратных комплексах европия с точки зрения сравнительного анализа распределения электронной плотности в кристаллах // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Vol. 65, № 5. P. 1178–1188.
237. Matveev P.I., Huang P.-W., Kirsanova A.A., Ananyev I. V., Sumyanova T.B., Kharcheva A. V., Khvorostinin E.Yu., Petrov V.G., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Borisova N.E. Way to Enforce Selectivity via Steric Hindrance: Improvement of Am(III)/Eu(III) Solvent Extraction by Loaded Diphosphonic Acid Esters // *Inorg Chem*. 2021. Vol. 60, № 19. P. 14563–14581.
238. Kalyakina A.S., Utochnikova V. V., Bushmarinov I.S., Ananyev I. V., Eremenko I.L., Volz D., Rönicke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y. V., Kuzmina N.P., Bräse S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // *Chemistry - A European Journal*. 2015. Vol. 21, № 49. P. 17921–17932.
239. Utochnikova V. V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.A., Zaitsev K. V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.A., Churakov A. V., Kuzmina N.P. Luminescence Enhancement by *p*-Substituent Variation // *Eur J Inorg Chem*. 2017. Vol. 2017, № 1. P. 107–114.
240. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Ananyev I. V., Varaksina E.A., Taydashov I. V., Aleksandrov G.G., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. Synthesis, structure and photoluminescence properties of {Zn<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>} heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands // *Inorganica Chim. Acta*. 2018. Vol. 477. P. 15–23.
241. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A., Starikova A.A., Efimov N.N., Khoroshilov A. V., Bogomyakov A.S., Ananyev I. V., Voronina J.K., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Ferromagnetically Coupled Molecular Complexes

- with a Co<sup>II</sup><sub>2</sub>Gd<sup>III</sup> Pivalate Core: Synthesis, Structure, Magnetic Properties and Thermal Stability // *ChemistrySelect*. 2019. Vol. 4, № 48. P. 14261–14270.
242. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolaveskii S.A., Ananyev I. V., Varaksina E.A., Taydakov I. V., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn<sub>2</sub>Ln (Ln = Eu, Tb) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45, № 30. P. 13349–13359.
243. Dunitz J.D., Maverick E.F., Trueblood K.N. Atomic Motions in Molecular Crystals from Diffraction Measurements // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1988. Vol. 27, № 7. P. 880–895.
244. Wilson C.C. A basic introduction to thermal motions of atoms in crystal structures, the underlying potentials and the physical information available from their analysis† // *Crystallogr. Rev.* 2009. Vol. 15, № 1. P. 3–56.
245. Bürgi H.B., Capelli S.C. Dynamics of molecules in crystals from multi-temperature anisotropic displacement parameters. I. Theory // *Acta Crystallogr.* 2000. Vol. A56, № 5. P. 403–412.
246. Willis B.T.M., Pryor A.W. *Thermal Vibrations in Crystallography*. London, England: Cambridge Univ. Press, 1975.
247. Tulip P.R. *Dielectric and Lattice Dynamical Properties of Molecular Crystals via Density Functional Perturbation Theory: Implementation within a First Principles Code*: PhD. Durham, England: The University of Durham, 2004.
248. Bürgi H.B., Capelli S.C., Birkedal H. Anharmonicity in anisotropic displacement parameters // *Acta Crystallogr.* 2000. Vol. A56, № 5. P. 425–435.
249. Ruggiero M.T., Zeitler J.A., Erba A. Intermolecular anharmonicity in molecular crystals: interplay between experimental low-frequency dynamics and quantum quasi-harmonic simulations of solid purine // *ChemComm.* 2017. Vol. 53, № 26. P. 3781–3784.

250. Asher M., Angerer D., Korobko R., Diskin-Posner Y., Egger D.A., Yaffe O. Anharmonic Lattice Vibrations in Small-Molecule Organic Semiconductors // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 10. P. 1908028.
251. King M.D., Buchanan W.D., Korter T.M. Investigating the Anharmonicity of Lattice Vibrations in Water-Containing Molecular Crystals through the Terahertz Spectroscopy of l-Serine Monohydrate // *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114, № 35. P. 9570–9578.
252. Ананьев И.В. Структурная нежесткость в молекулярных кристаллах по данным рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 2013.
253. Merunka D., Rakvin B. Displacive and order–disorder behavior of KDP-type ferroelectrics on the local scale // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 129, № 6. P. 375–377.
254. Howieson G.W., Mishra K.K., Gibbs A.S., Katiyar R.S., Scott J.F., Morrison F.D., Carpenter M. Structural phase transitions in the geometric ferroelectric LaTaO<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B.* 2021. Vol. 103, № 1. P. 014119.
255. Du S.-N., Yao C.-Y., Liu J.-L., Tong M.-L. Magnetic Switchability via Thermal-Induced Structural Phase Transitions in Molecular Solids // *Magnetochemistry.* 2023. Vol. 9, № 3. P. 80.
256. Lyu B., Wang L., Gao Y., Guo S., Zhou X., Hao Z., Wang S., Zhao Y., Huang L., Shao J., Huang M. Structural and magnetic phase transitions in quasi-two-dimensional VBr<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* 2022. Vol. 106, № 8. P. 085430.
257. Chen J., McAllister M.A., Lee J.K., Houk K.N. Short, Strong Hydrogen Bonds in the Gas Phase and in Solution: Theoretical Exploration of  $pK_a$  Matching and Environmental Effects on the Strengths of Hydrogen Bonds and Their Potential Roles in Enzymatic Catalysis // *J. Org. Chem.* 1998. Vol. 63, № 14. P. 4611–4619.
258. Saunders L.K., Nowell H., Hatcher L.E., Shepherd H.J., Teat S.J., Allan D.R., Raithby P.R., Wilson C.C. Exploring short strong hydrogen bonds engineered in organic acid

- molecular crystals for temperature dependent proton migration behaviour using single crystal synchrotron X-ray diffraction (SCSXRD) // *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21, № 35. P. 5249–5260.
259. Schiøtt B., Iversen B.B., Hellerup Madsen G.K., Bruice T.C. Characterization of the Short Strong Hydrogen Bond in Benzoylacetone by ab Initio Calculations and Accurate Diffraction Experiments. Implications for the Electronic Nature of Low-Barrier Hydrogen Bonds in Enzymatic Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, № 46. P. 12117–12124.
260. Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L. Resonance-Assisted Hydrogen Bonding as a Driving Force in Synthesis and a Synthone in the Design of Materials // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 46. P. 16356–16398.
261. Ananyev I. V., Barzilovich P.Yu., Lyssenko K.A. Evidence for the Zundel-like Character of Oxoethylidenediphosphonic Acid Hydrate // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22, № 5. P. 242–244.
262. Nelyubina Yu. V., Ananyev I. V., Novikov V. V., Lyssenko K.A. Invariant approach to electron density studies of open-shell compounds: the case of an organic nitroxide radical // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 94. P. 91694–91710.
263. Rosenfield R.E., Trueblood K.N., Dunitz J.D. A test for rigid-body vibrations based on a generalization of Hirshfeld's 'rigid-bond' postulate // *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. A34, № 5. P. 828–829.
264. Hirshfeld F.L. Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32, № 2. P. 239–244.
265. Novikov V. V., Ananyev I. V., Pavlov A.A., Fedin M. V., Lyssenko K.A., Voloshin Y.Z. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 496–500.
266. Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Petrov A.A., Galmés B., Frontera A., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Ligand Steric Hindrances Switch Bridging ( $\mu_2$ -I)···O,O to Two-Center I···O Halogen-Bonding Mode in the Assembly of Diketonate Copper(II) Species // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 7. P. 4073–4082.



267. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Ananyev I. V., Romanova A.A., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Yu.  $H_2C(X)-X \cdots X^-$  ( $X = Cl, Br$ ) Halogen Bonding of Dihalomethanes // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17, № 3. P. 1353–1362.
268. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Frontera A., Kukushkin V.Yu. Bifurcated Halogen Bonding Involving Two Rhodium(I) Centers as an Integrated  $\sigma$ -Hole Acceptor // *JACS Au.* 2021. Vol. 1, № 3. P. 354–361.
269. Rozhkov A. V., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I. V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Metal-involving halogen bond  $Ar-I \cdots [d_{z^2} Pt^{II}]$  in a platinum acetylacetonate complex // *CrystEngComm.* 2020. Vol. 22, № 3. P. 554–563.
270. Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I. V., Kirina Y. V., Kukushkin V.Yu. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // *ChemComm.* 2016. Vol. 52, № 32. P. 5565–5568.
271. Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I. V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward  $Ni \cdots I$  Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via  $\sigma$ -Hole // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 21. P. 13562–13578.
272. Taylor R. Which intermolecular interactions have a significant influence on crystal packing? // *CrystEngComm.* 2014. Vol. 16, № 30. P. 6852–6865.
273. Лысенко К.А., Ананьев И.В., Алдошин С.М., Санина Н.А. Особенности химического связывания в  $Fe(NO)_2$ -фрагменте на примере кристалла тетраметиламмонийной соли бис(тиосульфат)тетранитрозилдижелеза по данным прецизионного исследования электронной плотности // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Vol. 64, № 10. P. 2351–2360.
274. Kovalenko A.A., Nelyubina Y. V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Ananyev I. V. The truth is out there: the metal- $\pi$  interactions in crystal of  $Cr(CO)_3(pcp)$  as revealed by the study of vibrational smearing of electron density // *Z. fur Krist. - Cryst. Mater.* 2018. Vol. 233, № 5. P. 317–336.

275. Low A.A., Hall M.B. Benzene chromium tricarbonyl revisited: Theoretical study of the structure and dynamics of  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  // *Int. J. Quant. Chem.* 2000. Vol. 77, № 1. P. 152–160.
276. Farrugia L.J., Evans C., Lentz D., Roemer M. The QTAIM Approach to Chemical Bonding Between Transition Metals and Carbocyclic Rings: A Combined Experimental and Theoretical Study of  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ,  $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$ , and  $(E)-\{(\eta^5-C_5H_4)CF=CF(\eta^5-C_5H_4)\}(\eta^5C_5H_5)_2Fe_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* . 2009. Vol. 131, № 3. P. 1251–1268.
277. Michael J.R., Koritsanszky T. Validation of convolution approximation to the thermal-average electron density // *J. Math. Chem.* 2015. Vol. 53, № 1. P. 250–259.
278. Michael J.R., Koritsanszky T. Computational analysis of thermal-motion effects on the topological properties of the electron density // *Acta Crystallogr.* 2015. Vol. A71, № 2. P. 225–234.
279. Ananyev I. V., Fershtat L.L. Why pay more? QTAIM descriptors of non-covalent interactions in S22 from promolecular electron density // *Mendeleev Communications.* 2023. Vol. 33, № 6. P. 806–808.
280. Fedyanin I. V., Karnoukhova V.A., Lyssenko K.A. Conformational analysis of a supramolecular synthon: a case study of 8-hydroxyquinoline // *CrystEngComm.* 2018. Vol. 20, № 5. P. 652–660.
281. Мельников С.Н., Лысенко К.А., Ананьев И.В., Еременко И.Л. Природа и прочность слабых межмолекулярных взаимодействий с атомами металла в кристаллах плоскоквадратных комплексов никеля(II) // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Vol. 66, № 9. P. 1550–1556.
282. Дмитриенко А.О., Ананьев И.В. Кластеризация невалентно связанных фрагментов  $NO_2...O_2N$  при  $sp^3$ -гибридизованных атомах углерода // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. Vol. 68, № 1. P. 1–8.
283. Dolgushin F.M., Goloveshkin A.S., Ananyev I. V., Osintseva S. V., Torubaev Y. V., Krylov S.S., Golub A.S. Interplay of noncovalent interactions in antiseptic quaternary

- ammonium surfactant Miramistin // *Acta Crystallogr.* 2019. Vol. C75, № 4. P. 402–411.
284. Pires P.A.R., El Seoud O.A. Benzyl (3-Acylaminopropyl) Dimethylammonium Chloride Surfactants: Structure and Some Properties of the Micellar Aggregates // *Smart Colloidal Materials* / ed. Richtering W. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2006. Vol. 133. P. 131–141.
285. Epishina M.A., Kulikov A.S., Fershtat L.L., Ananyev I. V., Makhova N.N. Synthesis of new pharmacologically oriented heterocyclic ensembles, [2-(1H-pyrazol-1-yl)thiazol-4-yl]furoxans // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29, № 3. P. 288–291.
286. Druzina A.A., Zhidkova O.B., Dudarova N. V., Kosenko I.D., Ananyev I. V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Synthesis and Structure of Nido-Carboranyl Azide and Its “Click” Reactions // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 3. P. 530.
287. Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I. Synthesis of 10-Methylsulfide and 10-Alkylmethylsulfonium *nido* -Carborane Derivatives: B–H··· $\pi$  Interactions between the B–H–B Hydrogen Atom and Alkyne Group in 10-RC $\equiv$ CCH<sub>2</sub>S(Me)-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 38–39. P. 4436–4443.
288. Teslenko F.E., Churakov A.I., Larin A.A., Ananyev I. V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Route to 1,2,4- and 1,2,5-oxadiazole ring assemblies via a one-pot condensation/oxidation protocol // *Tetrahedron Lett.* 2020. Vol. 61, № 13. P. 151678.
289. Eskandari K., Van Alsenoy C. Hydrogen-hydrogen interaction in planar biphenyl: A theoretical study based on the interacting quantum atoms and Hirshfeld atomic energy partitioning methods // *J. Comput. Chem.* 2014. Vol. 35, № 26. P. 1883–1889.
290. Jenkins S., Maza J.R., Xu T., Jiajun D., Kirk S.R. Biphenyl: A stress tensor and vector-based perspective explored within the quantum theory of atoms in molecules // *Int. J. Quant. Chem.* 2015. Vol. 115, № 23. P. 1678–1690.
291. Hernández-Trujillo J., Matta C.F. Hydrogen–hydrogen bonding in biphenyl revisited // *Struct. Chem.* 2007. Vol. 18, № 6. P. 849–857.

292. Titenkova K.Y., Shaferov A. V., Larin A.A., Epishina M.A., Kulikov A.S., Ananyev I. V., Fershtat L.L. Tandem acid-promoted intramolecular azide-hydrazone electrocyclization/hydrolysis approach for the synthesis of N-Aminotetrazoles // *Tetrahedron*. 2022. Vol. 103. P. 132563.
293. Bystrov D.M., Ananyev I. V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Direct Synthesis of *N* - (1,2,5-Oxadiazolyl)hydrazones through a Diazotization/Reduction/Condensation Cascade // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85, № 23. P. 15466–15475.
294. Druzina A.A., Kosenko I.D., Zhidkova O.B., Ananyev I. V., Timofeev S. V., Bregadze V.I. Novel Cobalt Bis(dicarbollide) Based on Terminal Alkynes and Their Click-Reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 27. P. 2658–2665.
295. Zhilin E.S., Polkovnichenko M.S., Ananyev I. V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Novel Arylazo-1,2,5-oxadiazole Photoswitches: Synthesis, Photoisomerization and Nitric Oxide Releasing Properties // *ChemPhotoChem*. 2020. Vol. 4, № 12. P. 5346–5354.
296. Farat O.K., Farat S.A., Ananyev I. V., Okovytyy S.I., Tatarets A.L., Markov V.I. Novel xanthene push-pull chromophores and luminophores: Synthesis and study of their spectral properties // *Tetrahedron*. 2017. Vol. 73, № 51. P. 7159–7168.
297. Farat O.K., Ananyev I. V., Varenichenko S.A., Zaloznaya E. V., Markov V.I. A facile approach for the synthesis of novel xanthene derivatives with Vilsmeier–Haack reagent // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019. Vol. 55, № 1. P. 38–46.
298. Farat O.K., Ananyev I. V., Varenichenko S.A., Tatarets A.L., Markov V.I. Vilsmeier-Haack reagent: An efficient reagent for the transformation of substituted 1,3-naphthoxazines into xanthene-type dyes // *Tetrahedron*. 2019. Vol. 75, № 19. P. 2832–2842.
299. Farat O.K., Ananyev I. V., Tatarets A.L., Varenichenko S.A., Zaloznaya E. V., Markov V.I. Influence of the amidine fragment on spectral properties of xanthene dyes // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1224. P. 129191.
300. Ananyev I. V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. Structure-directing sulfur...metal noncovalent semicoordination bonding // *Acta. Crystallogr.* 2020. Vol. B76, № 3. P. 436–449.

301. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I., Serdyukov A., Stogniy M., Sivaev I., Grin M., Semioshkin A., Bregadze V.I. Nucleophilic addition reactions to nitrilium derivatives [B12H11NCCH3] – and [B12H11NCCH2CH3]–. Synthesis and structures of closo-odecaborate-based iminols, amides and amidines // Dalton Trans. 2022. Vol. 51, № 8. P. 3051–3059.
302. Gatti C. The Source Function Descriptor as a Tool to Extract Chemical Information from Theoretical and Experimental Electron Densities. 2011. P. 193–285.
303. Burg A.B. Enhancement of P-H Bonding in a Phosphine Monoborane // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 9. P. 1325–1327.
304. Rudolph R.W., Parry R.W. Fluorophosphine Ligands. IV. The Apparent Base Strengths of Difluorophosphine, Trifluorophosphine, and Phosphine toward the Lewis Acid Borane // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, № 7. P. 1621–1625.
305. Belkova N. V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 15. P. 8545–8587.
306. Torubaev Y. V., Skabitsky I. V., Anisimov A.A., Ananyev I. V. Long-range supramolecular synthon polymorphism: a case study of two new polymorphic cocrystals of Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>–1,4-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>I<sub>2</sub> // CrystEngComm. 2022. Vol. 24, № 7. P. 1442–1452.
307. Purvis G.D., Bartlett R.J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, № 4. P. 1910–1918.
308. Scuseria G.E., Janssen C.L., Schaefer H.F. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, № 12. P. 7382–7387.
309. Scuseria G.E., Schaefer H.F. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, № 7. P. 3700–3703.
310. Krishnan R., Pople J.A. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy // Int. J. Quant. Chem. 1978. Vol. 14, № 1. P. 91–100.

311. Krishnan R., Frisch M.J., Pople J.A. Contribution of triple substitutions to the electron correlation energy in fourth order perturbation theory // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 7. P. 4244–4245.
312. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
313. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
314. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // *Science* (1979). 2017. Vol. 355, № 6320. P. 49–52.
315. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105, № 22. P. 9982–9985.
316. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, № 13. P. 6158–6170.
317. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
318. Schmider H.L., Becke A.D. Optimized density functionals from the extended G2 test set // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108, № 23. P. 9624–9631.
319. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 14. P. 146401.
320. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. Erratum: “Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes” [*J. Chem. Phys.* 119, 12129 (2003)] // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, № 22. P. 11507.
321. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.

322. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
323. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46, № 11. P. 6671–6687.
324. Perdew J.P. *Electronic Structure of Solids* // *Electronic Structure of Solids '91* / ed. Ziesche P., Eschrig H. Berlin, Germany: Akademie Verlag, 1991. P. 11.
325. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45, № 23. P. 13244–13249.
326. Grimme S., Neese F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127, № 15. P. 154116.
327. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, № 3. P. 034108.
328. Schwabe T., Grimme S. Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 26. P. 3397.
329. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. Vol. 120, № 1–3. P. 215–241.
330. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Fox D.J., et al. *Gaussian 09: D.01*. Wallingford, USA: Gaussian Inc., 2016.
331. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152, № 22. P. 224108.

332. Turney J.M., Simmonett A.C., Parrish R.M., Hohenstein E.G., Evangelista F.A., Fermann J.T., Mintz B.J., Burns L.A., Wilke J.J., Abrams M.L., Russ N.J., Leininger M.L., Janssen C.L., Seidl E.T., Allen W.D., Schaefer H.F., King R.A., Valeev E.F., Sherrill C.D., Crawford T.D. Psi4: an open-source *ab initio* electronic structure program // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2, № 4. P. 556–565.
333. Kállay M., Nagy P.R., Mester D., Rolik Z., Samu G., Csontos J., Csóka J., Szabó P.B., Gyevi-Nagy L., Hégyes B., Ladjánszki I., Szegedy L., Ladóczki B., Petrov K., Farkas M., Mezei P.D., Ganyecz Á. The MRCC program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, № 7. P. 074107.
334. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$  // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
335. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
336. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, № 4. P. 2571–2577.
337. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, № 8. P. 5829–5835.
338. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7, № 18. P. 3297.
339. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8, № 9. P. 1057.
340. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, № 2. P. 1007–1023.



341. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, № 9. P. 6796–6806.
342. Woon D.E., Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 2. P. 1358–1371.
343. Peterson K.A., Woon D.E., Dunning T.H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the  $H+H_2 \rightarrow H_2 +H$  reaction // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, № 10. P. 7410–7415.
344. Wilson A.K., van Mourik T., Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 1996. Vol. 388. P. 339–349.
345. Davidson E.R. Comment on “Comment on Dunning’s correlation-consistent basis sets” // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 260, № 3–4. P. 514–518.
346. Peterson K.A., Figgen D., Dolg M., Stoll H. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126, № 12. P. 124101.
347. Figgen D., Peterson K.A., Dolg M., Stoll H. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf–Pt // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130, № 16. P. 164108.
348. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-*d* group 16–18 elements // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, № 21. P. 11113–11123.
349. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. Vol. 85, № 6. P. 441–450.

350. Lim I.S., Stoll H., Schwerdtfeger P. Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from Ca to Ra // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 3. P. 034107.
351. Lim I.S., Schwerdtfeger P., Metz B., Stoll H. All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119 // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, № 10. P. 104103.
352. Scalmani G., Frisch M.J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 11. P. 114110.
353. Dapprich S., Komáromi I., Byun K.S., Morokuma K., Frisch M.J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1999. Vol. 461–462. P. 1–21.
354. Vreven T., Morokuma K., Farkas Ö., Schlegel H.B., Frisch M.J. Geometry optimization with QM/MM, ONIOM, and other combined methods. I. Microiterations and constraints // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 24, № 6. P. 760–769.
355. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
356. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
357. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
358. Kresse G., Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements // J. Condens. Matter Phys. 1994. Vol. 6, № 40. P. 8245–8257.
359. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.

360. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. Vol. 8, № 4. P. e1360.
361. Erba A., Desmarais J.K., Casassa S., Civalleri B., Donà L., Bush I.J., Searle B., Maschio L., Edith-Daga L., Cossard A., Ribaldone C., Ascrizzi E., Marana N.L., Flament J.-P., Kirtman B. CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry // J. Chem. Theory Comput. 2022.
362. Schlegel H.B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures // J. Comp. Chem. 1982. Vol. 3. P. 214–218.
363. Li X., Frisch M.J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method // J. Chem. Theory Comput. 2006. Vol. 2, № 3. P. 835–839.
364. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
365. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
366. Helgaker T., Uggerud E., Jensen H.J.Aa. Integration of the classical equations of motion on *ab initio* molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 173, № 2–3. P. 145–150.
367. Thompson D.L. Trajectory Simulations of Molecular Collisions: Classical Treatment // Encyclopedia of Computational Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
368. Li X., Millam J.M., Schlegel H.B. *Ab initio* molecular dynamics studies of the photodissociation of formaldehyde,  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ : Direct classical trajectory

- calculations by MP2 and density functional theory // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113, № 22. P. 10062–10067.
369. Deuflhard P. Order and stepsize control in extrapolation methods // *Numer. Math.* 1983. Vol. 41, № 3. P. 399–422.
370. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F. NBO. Pittsburgh, USA: Gaussian Inc., 2003.
371. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 5. P. 580–592.
372. Douglas M., Kroll N.M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium // *Ann. Phys.* 1974. Vol. 82, № 1. P. 89–155.
373. Hess B.A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations // *Phys. Rev. A.* 1985. Vol. 32, № 2. P. 756–763.
374. Hess B.A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators // *Phys Rev A (Coll Park)*. 1986. Vol. 33, № 6. P. 3742–3748.
375. Barysz M., Sadlej A.J. Two-component methods of relativistic quantum chemistry: from the Douglas–Kroll approximation to the exact two-component formalism // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2001. Vol. 573, № 1–3. P. 181–200.
376. de Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A. Parallel Douglas–Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas–Kroll contracted basis sets // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 114, № 1. P. 48.
377. Visscher L., Dyall K.G. DIRAC–FOCK ATOMIC ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS USING DIFFERENT NUCLEAR CHARGE DISTRIBUTIONS // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1997. Vol. 67, № 2. P. 207–224.
378. Hübschle C.B., Dittrich B. MoleCoolQt – a molecule viewer for charge-density research // *J. Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44, № 1. P. 238–240.

379. Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J., Gatti C., Mallinson P., Richter T., Koritsanszky T. XD2016 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. 2016.
380. Raghavachari K., Pople J.A. Calculation of one-electron properties using limited configuration interaction techniques // *Int. J. Quant. Chem.* 1981. Vol. 20, № 5. P. 1067–1071.
381. SAINT. Madison, Wisconsin, USA.: Bruker AXS Inc., 2012.
382. APEX3. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2012.
383. Blessing R.H. An empirical correction for absorption anisotropy // *Acta Crystallogr.* 1995. Vol. A51, № 1. P. 33–38.
384. SADABS and TWINABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2001.
385. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. A64, № 1. P. 112–122.
386. Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
387. Sheldrick G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr.* 2015. Vol. A71, № 1. P. 3–8.
388. Stash A., Tsirelson V. *WinXPPO* : a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density // *J. Appl. Cryst.* 2002. Vol. 35, № 3. P. 371–373.