

На правах рукописи



Собалев Сергей Александрович

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ
В ОПИСАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Барташевич Екатерина Владимировна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии; ведущий научный сотрудник, заведующий НИЛ «Многомасштабное моделирование многокомпонентных функциональных материалов» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)».

Официальные оппоненты:

Александров Евгений Викторович, доктор химических наук, и.о. заведующего кафедрой медицинской химии ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации;

Шишкина Анастасия Васильевна, кандидат химических наук, заместитель директора по учебной и научной работе филиала ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» в г. Северодвинске.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет».

Защита состоится «27» декабря 2023 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/sobalev-sergey-aleksandrovich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +79048103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Механические свойства кристаллических соединений, такие как жёсткость, хрупкость, эластичность, являются существенным фактором, влияющим на возможность практического использования материалов в различных функциональных устройствах, а также в области фармакологии для регламентированного изготовления различных твёрдых лекарственных форм. Значимость контроля механических характеристик органических кристаллических материалов глубоко обоснована в задачах разработки гибких монокристаллов для их надежного и удобного применения в качестве ферро- и пьезоэлектриков. Большой интерес и практическую значимость представляют материалы с уникальными упругими свойствами, среди которых в последние годы вызывает значительный интерес отрицательная линейная сжимаемость (NLC). Материалы с NLC имеют свойство расширяться в одном или нескольких направлениях при их гидростатическом сжатии. Несмотря на редкость, отрицательная линейная сжимаемость имеет множество потенциальных применений в условиях высокого давления, например, создание искусственных мышц, высокочувствительных датчиков давления, прочных амортизирующих материалов, «умных» протекторов, оптико-телекоммуникационных устройств, работающих при глубоководной атмосфере и для усиления отклика датчиков следующего поколения. Фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования на эту тему стали важнейшей частью кристаллохимического дизайна и инженерии кристаллов.

Знание упругих характеристик молекулярных кристаллов и влияющих на них факторов, в первую очередь, пространственной организации нековалентных связей, необходимо для корректного прогнозирования механического поведения новых синтезируемых кристаллов. Понимание взаимосвязей между особенностями организации нековалентных связей в молекулярных кристаллах и их механическими свойствами открывает возможности целенаправленной модификации этих свойств путем изменения состава или структурной организации кристаллов за счет поиска их полиморфных модификаций.

Поиск новых количественных дескрипторов, достоверно описывающих изменение свойств органических и неорганических кристаллов при механических деформациях, чрезвычайно востребованы в задачах прогнозирования их механических свойств для разработки перспективных материалов с требуемым механическим поведением. Электронные дескрипторы, основанные на распределениях электронной плотности и ее производных, способны описать анизотропию свойств химических связей в кристалле и оценить ее влияние на структурные особенности при растягивающих или сжимающих деформациях кристалла.

Цель работы: установление взаимосвязей между электронными характеристиками химических связей и механическими свойствами кристаллов с органическими компонентами, изучаемых при моделировании их гидростатического сжатия.

Основные задачи работы:

1. На основе квантово-химических расчетов выполнить моделирование гидростатического сжатия галогенсодержащих кристаллов, включающих изоструктурные серии дигалогенидов, Hal_2 , гексагалогенбензолов, C_6Hal_6 и тринитрогалогенметанов, $\text{Hal}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), оценить тенденции изменения модулей упругости (модуль Юнга, линейная сжимаемость), установить влияние галогена на сжимаемость кристаллов.

2. Оценить влияние типа нековалентных связей (галогенных связей (HalV), пниктогенных связей (PnV) и соответствующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий (VdW)) на гидростатическое сжатие кристаллов, сравнивая изменения их электронных свойств.

3. Смоделировать внешнее гидростатическое сжатие кристаллов формиатов металлов, $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), в которых наблюдается эффект отрицательной линейной сжимаемости. Провести теоретическую оценку эффекта отрицательной линейной сжимаемости а) по изменению параметров кристаллической ячейки, б) по расчетным значениям линейной сжимаемости на основе тензора упругости.

4. Проанализировать структурные изменения гидростатически сжимаемых кристаллов $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$; установить структурные и электронные факторы, отвечающие за расширение кристалла в наблюдаемом направлении.

5. Оценить возможности функции квантового электронного давления, $\text{QEP}(\mathbf{r})$, в прогнозах механических свойств кристаллов, используя его как дескриптор, характеризующий изменения электронного континуума при деформации кристаллов.

Научная новизна работы

1. Теоретическая оценка и прогноз механического поведения кристаллов на основе квантово-химического моделирования гидростатического сжатия впервые произведена для серий кристаллов C_6Hal_6 , Hal_2 , $\text{Hal}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$.

2. Впервые на основе анализа величин квантового электронного давления, $\text{QEP}(\mathbf{r})$, произведено сравнение сжимаемости химических связей разных типов с ростом гидростатического давления; обнаружено, что $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ галогенные связи могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем некоторые $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

3. Сопоставлены два альтернативных подхода к прогнозу NLC: с помощью оценки модулей упругости и на основе изменений параметров кристаллической решетки.

4. Найдены новые структурные факторы, отвечающие за NLC α -Ca(HCOO)₂; спрогнозированы диапазоны давления, в которых проявляется NLC HCOONa.

5. Впервые функция QEP(**r**) исследована как инструмент описания и прогноза механического поведения серии кристаллов (HCOO)_nMⁿ⁺ с NLC.

Практическая значимость работы

Полученные в рамках исследования модели систем с рассчитанными модулями упругости при моделировании внешнего гидростатического сжатия могут быть использованы в дальнейшем для построения прогностической модели для создания определенных функциональных материалов с заданными механическими свойствами. Оценка электронных параметров нековалентных связей в кристаллах закладывает научную основу для понимания влияния свойств нековалентных связей на механические свойства материала. Исследование природы отрицательной линейной сжимаемости на электронном уровне позволяет получить более полную картину данного уникального механического свойства материала, что имеет в дальнейшем прикладную значимость при разработке новых функциональных материалов на его основе, используемых для создания датчиков давления, протекторов, искусственных мышц и приводов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Тенденции изменения анизотропии модулей упругости при моделировании гидростатического сжатия галогенсодержащих (Hal = Cl, Br, I), в том числе, изоструктурных кристаллов (Hal₂, C₆Hal₆).

2. Свойства нековалентных связей разных типов (галогенные и пниктогенные связи в сравнении с соответствующими ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями) и их отклик на гидростатическое сжатие кристаллов.

3. Факторы, отвечающие за расширение кристаллов формиатов металлов, (HCOO)_nMⁿ, в наблюдаемом направлении при моделировании их гидростатического сжатия; особенности эффекта отрицательной линейной сжимаемости.

4. Возможности использования функции квантового электронного давления, QEP(**r**), как дескриптора, характеризующего особенности поведения электронного континуума при гидростатическом сжатии кристаллов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивалась обращением к альтернативным методам теоретической оценки сжимаемости кристаллов, использованием широких серий кристаллических структур при оценке тенденций изменения их электронных свойств и применением современных методов моделирования кристаллической структуры с периодическими граничными условиями, реализованных в профессиональном программном пакете *CRYSTAL17*. Результаты моделирования, полученные в диссертационном исследовании, на каждом шаге

сопоставлялись с имеющимися литературными данными, полученными с помощью экспериментальных измерений.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в 2019–2023 гг. Соискателем выполнены следующие работы: локализация равновесной геометрии кристаллов формиатов металлов, моделирование их гидростатического сжатия, расчет тензора упругости и получение собственных значений модулей упругости; расчет электронных характеристик для всех рассмотренных в работе кристаллов и молекул, в том числе: электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее градиентов, положительно определенной плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$, квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$, индикатора концентрации квантового давления $IQPF(\mathbf{r})$; анализ и интерпретация полученных результатов. Подготовка публикаций полученных результатов проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на следующих конференциях: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019 г.), Quantum Crystallography Online Meeting 2020 (Франция, 2020 г.), 4th International Symposium on Halogen Bonding (Стелленбос, ЮАР, 2020 г.), XII Международная конференция молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021 г.), 18-м Российский симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия, 2022 г.), XV Международная научно-практическая конференция, посвященная Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития (Москва, 2023 г.).

Публикации. Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертации, изложены в 12 научных работах. В их числе 4 публикации, индексируемые в международных наукометрических базах данных Scopus и/или Web of Science, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях (5 из которых являются международными).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00240).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 136 страниц, 55 рисунков, 16 таблиц, список литературы, содержащий 185 наименований, а также 2 приложения.

Благодарности. Автор выражает благодарность профессору, д.ф.-м.н. Цирельсону В.Г. за консультирование по теоретическим аспектам функции квантового электронного давления. Автор также выражает благодарность за сотрудничество и помощь в проведении вычислительных экспериментов в программе *CRYSTAL* к.х.н. Матвейчуку Ю.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Показана практическая значимость результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена обсуждению мирового опыта в теоретических оценках основных механических свойств, таких как пластичность, упругость и прочность, а также анализу современных инструментов для их исследования. Описаны модули упругости, используемые для характеристики сопротивления материалов деформации при воздействии на них внешнего напряжения. Рассмотрены особенности моделирования молекулярных кристаллов и их механических свойств с использованием программного обеспечения *CRYSTAL*. В данной главе приведена методика локализации равновесной геометрии кристаллов с использованием периодических граничных условий, вычисления тензоров напряжения и упругости, а также моделирования внешнего гидростатического сжатия. Проиллюстрированы современные электронные дескрипторы для описания свойств молекулярных кристаллов, в том числе свойств нековалентных связей. Отдельное внимание в первой главе уделяется описанию функции квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r})$, и индикатора концентрации квантового давления, $IQPF(\mathbf{r})$. Функция $QEP(\mathbf{r})$ описывает изменение средней внутренней энергии единицы объема электронного континуума при локальной деформации, изменяющей этот объем без изменения его формы [1] (1).

$$QEP(\mathbf{r}) = \frac{2}{3}g(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают кинетический вклад в давление в электронном континууме, $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность, $g(\mathbf{r})$ – положительно определенная плотность кинетической энергии электронов. Плотность кинетической энергии можно рассчитать непосредственно из волновой функции или получить на основе приближений. Третий член в уравнении (1) представляет собой обменный LDA вклад в локальное давление.

Функция $IQPF(\mathbf{r})$ [1] (2) имеет более удобные для сравнения пороговые значения интервалов, поскольку его значения лежат в пределах от 0 до 1.

$$IQPF(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\gamma(\mathbf{r})}{\sqrt{1+\gamma^2(\mathbf{r})}}\right) \quad (2)$$

В конце главы приведены наиболее распространенные способы аппроксимации плотности кинетической энергии. Приведены выражения для плотности кинетической энергии, вычисляемой на основе гамильтониана, лагранжиана, плотности кинетической энергии Вайцзеккера, Томаса-Ферми и Киржница.

Во второй главе описана методика выполнения квантово-химических вычислений. Геометрические параметры всех кристаллических структур с

периодическими граничными условиями в диссертационной работе были оптимизированы с использованием программного пакета *CRYSTAL14* и *CRYSTAL17*; оптимизация структуры изолированных молекулярных структур проводилась с помощью ПО *GAMESS R2*. Для оптимизации геометрии кристаллов гексахлорбензола (C_6Cl_6), гексабромбензола (C_6Br_6) и гексаиодбензола (C_6I_6) использовался базисный набор DZVP и 6-31G(d) для атомов углерода C, а также функционал HSE06-D3. Для кристаллов Cl_2 , Br_2 и I_2 был выбран метод расчета HSE06-D3/DZVP. Для кристаллов тринитрохлорметана ($Cl-C(NO_2)_3$), тринитробромметана ($Br-C(NO_2)_3$) и тринитройодметана ($I-C(NO_2)_3$) наилучшими оказались расчеты, которые проводились методом PBE0/rob-TZVP (2012) для атомов C, N, O, Cl и Br и PBE0/rob-TZVP (2018) для атома I. Оптимизация структуры нитросоединений из выборки выполнялась методом V3LYP/6-31G(d,p) как в расчете с периодическими граничными условиями, так и для изолированных молекул. К выборке относятся: 1,4-динитробензол, (E,E)-1-(3-нитрофенил)-4-(4-нитрофенил-2,3-диаза-1,3-бутадиен, (E)-1-нитро-4-(2-нитроэтиленил)бензол, бис(4-нитропиразол-1-ил)метан, 5-(тринитрометил)-2H-тетразол, 4-(N,N-диметиламино)-2-метилнитробензол, 1,4-диниметил-3,5-динитропиразол, 4-циано-N'-нитро-2-оксо-1,2,5-оксадиазол-3-карбоксидамид, 5-нитро-1H-1,2,3-триазол-1,4-диамин, 4,5-динитроимидазол, тринитрохлорметан, 3-нитро-4-фенилфуроксан, транс-1,2-динитроциклопропан, 5-(4-нитробензил)-1H-1,2,3,4-тетразол, 2,4-динитроимидазол. Для оптимизации геометрии формиатов металлов (α -(HCOO) $_2$ Ca, β -(HCOO) $_2$ Ca, (HCOO) $_2$ Cd и HCOONa) был выбран функционал PBE0, полноэлектронный базисный набор dou_1998 для атомов Cd и rob-DZVP_rev2 для всех остальных атомов.

Моделирование гидростатического сжатия проводилось для равновесной структуры исследуемых кристаллов с полной релаксацией координат атомов и параметров ячейки. Для оптимизированных кристаллов применялся алгоритм расчета тензора жесткости с применением опции *ELASTCON*, основанный на автоматизированном алгоритме определения статических упругих констант второго порядка путем пошагового приложения деформаций в соответствии с пространственной группой симметрии кристалла. Для получения пространственных зависимостей модулей упругости с информацией о минимальных и максимальных значениях линейной сжимаемости, LC, и одноосной сжимаемости, UC (обратная модулю Юнга, имеющая единицы измерения ТПа $^{-1}$, соответствующие LC), а также направлений декартовых осей, в которых наблюдаются эти крайние значения, использовался онлайн-инструмент *ELATE*. В его основе лежит алгоритм обработки симметричной матрицы упругих констант второго порядка C_{ij} для вычисления и отображения основных механических свойств: объемного модуля упругости, модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона.

Оценка поведения квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ проводилась с помощью расчетных на основе полученных волновых функций распределений электронной плотности, $\rho(\mathbf{r})$, ее градиентов и положительно

определенной плотности кинетической энергии, $g(\mathbf{r})$. Для оценки плотности кинетической энергии вдоль межатомной линии использовалось обобщенное градиентное приближение Киржница.

В третьей главе приведено обсуждение результатов проведенных исследований электронных и механических характеристик в кристаллах и их изменения при моделировании гидростатического сжатия. В первой части главы объектами исследования выступили изоструктурные галогенсодержащие кристаллы: дигалогениды (Cl_2 , Br_2 , I_2) и гексагалогенбензолы (C_6Cl_6 , C_6Br_6 , C_6I_6).

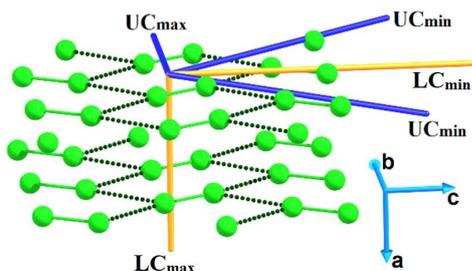


Рис. 1. Направления осей одноосной, UC_{\min} и UC_{\max} , и линейной, LC_{\min} и LC_{\max} , сжимаемости в кристаллах Hal_2

В кристаллах Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) две оси UC_{\min} сонаправлены кристаллическим мотивам из цепочек молекул Hal_2 , образующих условный слой (рис. 1). Направление оси минимальной линейной сжимаемости (LC_{\min}) направлено вдоль биссектрисы угла между цепочек молекул Hal_2 . Ориентация максимальной одноосной сжимаемости (UC_{\max}) показала, что при одноосном сжатии вдоль таких

условных слоев сближение зигзагов с $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ происходит несколько легче, чем при одноосном сжатии, ведущем к сближению соседних слоёв. Максимальная линейная сжимаемость (LC_{\max}) ортогональна этим слоям и параллельна межслоевым слабым взаимодействиям $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ типа I. Анизотропия как одноосной A_{UC} , так и линейной A_{LC} сжимаемости увеличивается в следующем порядке: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ($A_{LC/UC} = LC_{\max}(UC_{\max})/LC_{\min}(UC_{\min})$). С ростом гидростатического сжатия наблюдается значительное уменьшение A_{LC} , особенно для I_2 . Это связано с низким значением LC_{\min} у Br_2 и I_2 и ее пологим уменьшением при сжатии кристаллов, тогда как LC_{\max} уменьшается более резко для всех Hal_2 .

Для изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 характерна стопочная укладка ароматических колец с $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ взаимодействием типа I (VdW) и почти ортогональными им Hal_3 -синтонами, сформированными тремя типичными Hal_3 (рис. 2). Оси UC_{\min} и LC_{\min} всегда ориентированы почти вдоль Hal_3 -синтонов, формирующих «пояс жесткости» кристаллов, а ось LC_{\max} направлена ортогонально ей, т.е. вдоль молекулярных стопок. Для C_6Hal_6 при смене галогена в изоструктурном ряду расположение величин A_{LC} такое же, как и для Hal_2 : $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, однако значения A_{UC} расположены в обратном порядке: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. Это вызвано более существенным отличием величин UC_{\max} для разных галогенов по сравнению с UC_{\min} . Таким образом, в ряду

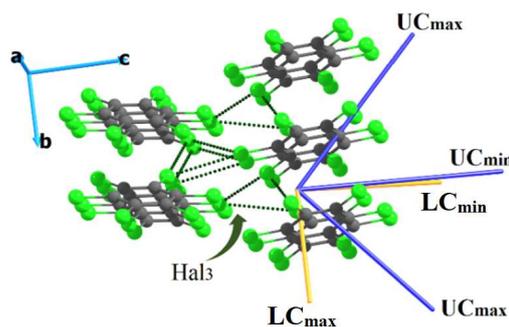


Рис. 2. Направления осей одноосной, UC_{\min} и UC_{\max} , и линейной, LC_{\min} и LC_{\max} , сжимаемости в кристаллах C_6Hal_6

изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 мы видим почти одинаковое поведение обоих типов сжимаемости вдоль плоскостей Hal_3 -синтонов, тогда как вдоль стопок молекул сжимаемость в большей степени зависит от сорта галогена и типа деформации кристалла.

При гидростатическом сжатии кристаллов C_6Hal_6 отмечено, что для C_6Cl_6 наблюдается самое резкое уменьшение значения UC_{max} (в 20,7 раза), при этом уменьшение UC_{min} происходит в 9,8 раз. Учитывая, что равновесная структура C_6Cl_6 имеет наибольшую расчётную величину UC_{max} и наибольшую A_{UC} , это теоретически обосновывает экспериментально наблюдаемое наибольшее проявление этим кристаллом мягкости при стандартных условиях [2].

Анализ изменения $QEP(\mathbf{r})$ в галогенсодержащих изоструктурных кристаллах при моделировании гидростатического сжатия выявил следующие особенности. Контурные карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ для C_6Cl_6 на основе экспериментальной [3] и расчётной электронной плотности с использованием одного и того же выражения (1) оказались практически идентичны в межмолекулярном пространстве Cl_3 -синтонов. В критических точках электронной плотности типа связи (bc_p) для $HalCl \dots Cl$ и в критических точках типа кольца (rc_p) для Cl_3 -синтона значения $QEP(\mathbf{r})$, полученные как из экспериментальной электронной плотности [3], так и из рассчитанной, также хорошо согласуются.

Моделирование внешнего гидростатического сжатия исследуемых кристаллов C_6Hal_6 и Hal_2 показало, что изменение $QEP(\mathbf{r})$ неоднородно в межмолекулярном пространстве кристаллов и меняется по-разному для разных типов связей. Это отражает различный отклик на внешнее напряжение различных нековалентных связей при одних и тех же значениях приложенного внешнего давления. Все ковалентные связи характеризуются значениями $QEP(\mathbf{r})$ больше нуля, что указывает на положительный квантовый вклад в локальную внутреннюю энергию электронного континуума как фактора, препятствующего сжатию этих связей. Для Hal_3 -синтонов и нековалентных связей значения $QEP(\mathbf{r})$ всегда ниже нуля, что объясняется компенсацией роста внешнего сжатия электронного континуума квантовыми вкладами в локальную внутреннюю энергию.

Анализ поведения индикатора концентрации квантового давления, $IQPF(\mathbf{r})$, показал рост его значений в межмолекулярном пространстве при сжатии кристаллов Hal_2 и C_6Hal_6 что, вероятно, связано с укорачиванием нековалентных связей, сближением молекул и концентрацией электронной плотности. В регионах неподеленных электронных пар галогенов размер областей повышенных значений $IQPF(\mathbf{r})$ уменьшается с ростом давления от 0 до 20 ГПа, при этом сами значения в этих областях растут.

Анализ изменений квантового электронного давления в критических точках электронной плотности, $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bc_p})$, при гидростатическом сжатии изоструктурных кристаллов показал следующее. Положительные значения

$QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ в критических точках ковалентных связей C–Hal и Hal–Hal возрастают. Абсолютные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для ковалентных связей Hal–Hal на порядок ниже, чем для связей C–Hal, однако во всех случаях сохраняется общая тенденция в ряду меняющихся галогенов: положительные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ уменьшаются в порядке $Cl > Br > I$. Для NaV отрицательные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ с ростом внешнего сжатия становятся еще более отрицательными, а порядок их абсолютных величин зависит от сорта галогена и ориентации NaV в структурном мотиве. С ростом гидростатического сжатия различия в абсолютных значениях, $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, для разных галогенов существенно усиливаются. Относительное изменение квантового электронного давления, $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, значительно больше в кристаллах C_6Hal_6 , что коррелирует с изменением величин одноосной сжимаемости UC_{max} и UC_{min} . В соответствии с физическим смыслом квантового электронного давления, величина его относительного изменения $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ позволяет оценить потенциал сжимаемости данной связи при заданном гидростатическом давлении. Установлено, что с ростом абсолютных величин квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, падает потенциал сжимаемости химических связей.

Изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для Hal...Hal NaV и VdW происходит сходным образом, но при этом значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для NaV имеют более низкие отрицательные значения. В кристаллах Hal_2 относительно сильные NaV ориентированы вдоль осей меньшей сжимаемости (UC_{min}) а более слабые межслоевые VdW скорее сонаправлены (до $\sim 37^\circ$) с осью наибольшей сжимаемости (LC_{max}). В кристаллах C_6Hal_6 значения $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для Cl...Cl и Br...Br галогенных связей, лежащих в той же плоскости, что и LC_{min} и UC_{min} , изменяются сильнее, чем $VdW_{мс}$, лежащие вдоль оси LC_{max} . Таким образом, можно сделать вывод, что данные NaV имеют больший потенциал сжимаемости, чем соответствующие межслоевые $VdW_{мс}$.

Анализ поведения $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ при моделировании гидростатического сжатия показал возможность различия Hal...Hal NaV и VdW в кристаллах Hal_2 и C_6Hal_6 (рис. 3). Можно констатировать, что $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ показывает, что внутрислоевые взаимодействия более чувствительны к внешнему сжатию и сильнее изменяются с его ростом, чем межслоевые. Таким образом,

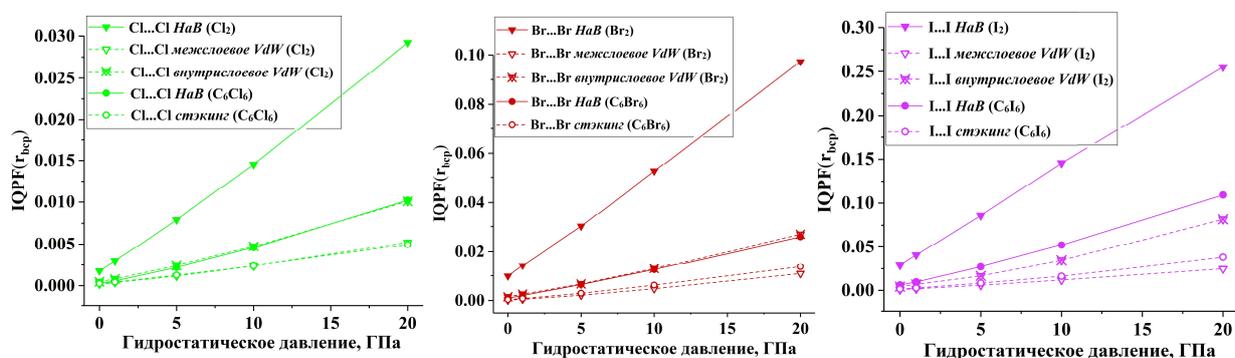


Рис. 3. Изменение $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для Hal...Hal галогенных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах C_6Hal_6 и Hal_2 с ростом их гидростатического сжатия

функцию $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ можно использовать для выявления различия в областях нековалентных взаимодействий кристаллов там, где разница в величинах $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ менее выражена.

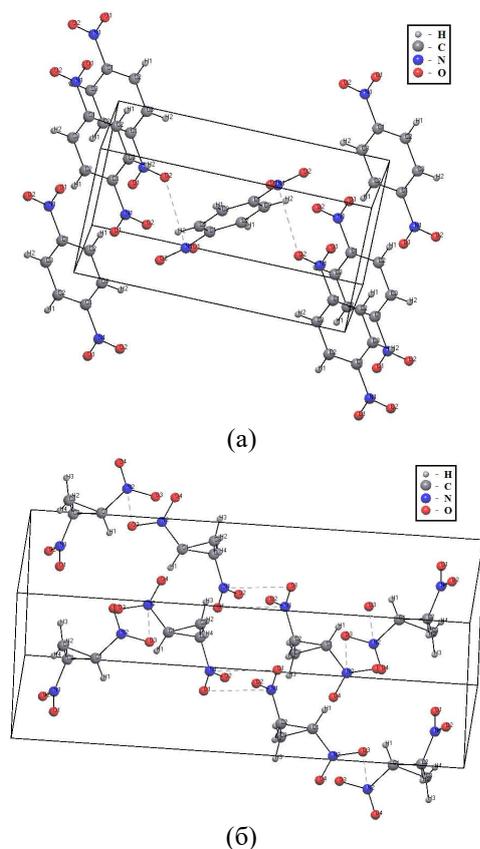


Рис. 4. Пример (а) оптимальной ориентации нитрогрупп и (б) типа «стэкинг»

цией неподеленной электронной пары (НЭП) атома О на π -дырку N (рис. 4а) и типа «стэкинг» (рис. 4б). Анализ лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ вдоль линии связи О...N показал аккумуляцию электронов внешней электронной оболочки атома О вдоль линии данной связи. Также отмечено, что для оптимальной для РnВ ориентации нитрогрупп значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{min}$ значительно более отрицательные, чем для ориентации соседних нитрогрупп типа «стэкинг» (рис. 5).

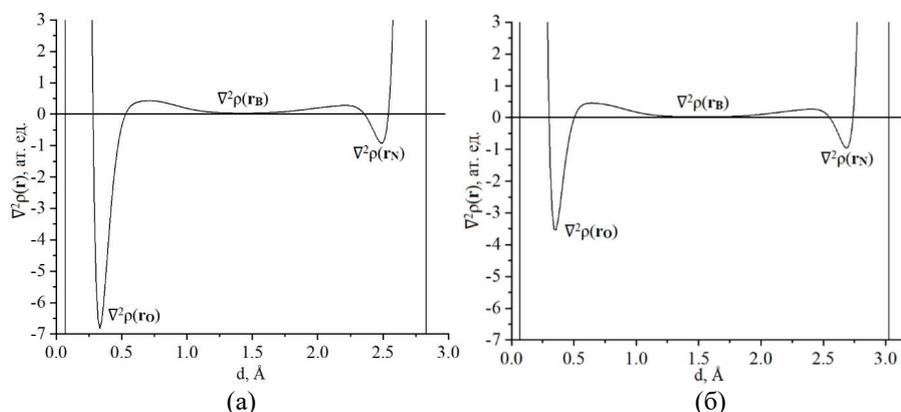


Рис. 5. Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$ вдоль линии О...N: (а) оптимальная ориентация, (б) «стэкинг»

Проанализировано изменение квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости NaI_3 -синтона в сравнении с наиболее прочной NaV в кристаллах C_6NaI_6 . Установлено, что жесткость Cl_3 -синтона зависит от изменений $QEP(\mathbf{r}_{grp})$, в то время как квантовые эффекты в центре I_3 -синтона не оказывают значимого влияния на сопротивление внешнему сжатию. Сжатие I_3 -синтона сдерживается $I...I NaV$, и такие свойства обнаруживаются функцией квантового электронного давления. Таким образом, области, определяющие линейную сжимаемость кристалла C_6I_6 , принципиально отличаются от таковых в других кристаллах C_6Cl_6 и C_6Br_6 .

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию электронных свойств кристаллов нитросоединений, содержащих РnВ. В первую очередь были сравнены электронные свойства двух типов нековалентных связей О...N в выборке нитросоединений: с оптимальной ориентацией

Проведена оценка влияния кристаллического окружения на свойства PnB между атомами O и N. Для всех PnB длины $O_1=N$ и $O_2=N$ больше в кристалле, чем в газовой фазе, при этом связь C–N в кристалле, как правило, короче. В кристалле области концентрации электронной плотности атомов O в большей степени стянуты к атомам N соседних молекул, что говорит о том, что атом O, как нуклеофильный фрагмент, донирует свою электронную плотность для участия в PnB или других нековалентных взаимодействиях. Электрофильные свойства N в кристалле менее выражены, чем в изолированной молекуле. Это подтверждает вовлеченность электрофильного сайта атома N в PnB.

Далее рассмотрены свойства изоструктурных кристаллов Hal–C(NO₂)₃ (Hal = Cl, Br, I) (рис. 6). В кристаллах Hal–C(NO₂)₃ слоистость менее выражена, чем для C₆Hal₆ и Hal₂; тем не менее был выделен мотив, содержащий внутри условно выбранного слоя пару копланарных HaB O...Hal и PnB O...N. Оси UC_{min} , UC_{max} и LC_{max} в кристалле Cl–C(NO₂)₃ ориентированы параллельно плоскости условно выделяемых слоев с HaB и PnB, но в Br–C(NO₂)₃ ось UC_{min} отличается небольшим углом по отношению к мотиву, формируемому парой копланарных O...Hal и O...N связей. Таким образом, для Hal–C(NO₂)₃

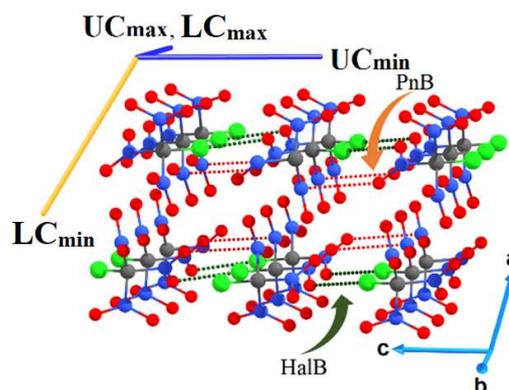
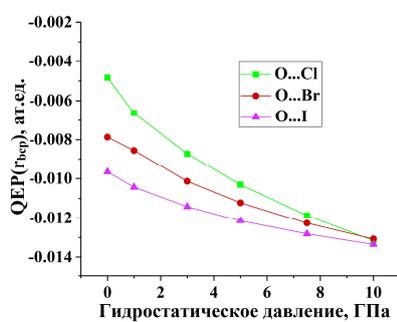
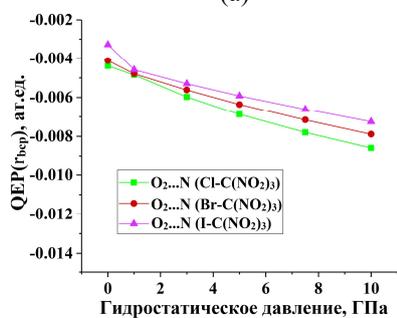


Рис. 6. Направления осей одноосной, UC_{min} и UC_{max} , и линейной, LC_{min} и LC_{max} , сжимаемости в кристалле Cl–C(NO₂)₃



(а)



(б)

Рис. 7. Изменение $QEP(r_{bcp})$ для (а) O...Hal галогенных связей, связи и (б) O...N пниктогенных связей в кристаллах Hal–C(NO₂)₃

при переходе от Cl к Br направление оси UC_{min} изменяется, в отличие от C₆Hal₆. Расчет значения тензора упругости показал механическую нестабильность кристалла I–C(NO₂)₃. Отмечено, что при смене атома Cl на Br отмечается рост анизотропии A_{UC} , за счёт уменьшения UC_{min} и увеличения UC_{max} . С ростом гидростатического давления в кристалле Hal–C(NO₂)₃ наблюдается значительное изменение как анизотропии модулей упругости, так и картины сопротивления к внешнему сжатию.

Анализ изменений $QEP(r_{bcp})$ при внешнем гидростатическом сжатии Hal–C(NO₂)₃ показал следующее. Положительные значения $QEP(r_{bcp})$ ковалентных связей возрастают, когда PnB и HaB имеют отрицательные значения $QEP(r_{bcp})$, уменьшающиеся с ростом внешнего сжатия. Отмечен разный порядок величин абсолютных значений $QEP(r_{bcp})$ у HaB и PnB (рис. 7), при этом значения $QEP(r_{bcp})$ HaB изменяются значительно

сильнее, чем PnV, что говорит об их большем потенциале сжимаемости. С ростом гидростатического сжатия различия в абсолютных значениях $QEP(\mathbf{r}_{bc})$ NaV O...Hal снижаются, а не нарастают, как это было в рядах S_6Hal_6 и Hal_2 .

В третьей части третьей главы объектами исследования выступили кристаллы $(HCOO)_nM^{n+}$ ($M^{n+} = Ca^{2+}, Cd^{2+}, Na$) с NLC. Установлено, что для оптимизированной структуры α -фазы кристалла формиата кальция (α - $(HCOO)_2Ca$) ось минимальной линейной сжимаемости LC_{min} , имеющая отрицательные значения (NLC), ориентирована вдоль кристаллографической оси a . Эти наблюдения совпадают с экспериментальными данными [4]. Для кристалла $HCOONa$ направление оси NLC близко к направлению оси a , тогда как для кристалла $(HCOO)_2Cd$ направление оси NLC ориентировано под значительными углами к оси a (37°) и c (25°) и параллельно плоскости abc . Для $HCOONa$ экспериментально установлена большая сжимаемость вдоль осей b и c [5], что также соответствует расчетным данным.

Расчетные нормализованные экстремальные значения линейной сжимаемости LC_N^{min} и LC_N^{max} ($LC_N = LC \cdot K / 1000$, где K – объемный модуль по Хиллу) для α - $(HCOO)_2Ca$ и $(HCOO)_2Cd$ достаточно близки к экспериментальным, но с занижением значений NLC. Стоит отметить, что значение NLC, полученное с использованием базиса rob-DZVP ($LC_N^{min} = -0,11$) для $(HCOO)_2Cd$, было ближе к экспериментальному значению ($LC_N^{min} = -0,26$). Отрицательные значения коэффициента Пуассона для α - $(HCOO)_2Ca$ ($-0,15$) и $(HCOO)_2Cd$ ($-0,08$), определенные из рассчитанных тензоров жесткости, соответствуют экспериментальным данным [4]. Таким образом, оценки направлений осей и значений модулей упругости удовлетворительно соответствуют известным экспериментальным данным.

Эффект NLC определялся при моделировании гидростатического сжатия двумя способами. Первый способ заключался в отслеживании изменения параметров кристаллографической ячейки при повышении давления; второй способ основан на значениях линейной сжимаемости из рассчитанных тензоров жесткости, соответствующих кристаллическим структурам при определенных значениях давления.

Особенностью структуры кристаллов α - $(HCOO)_2Ca$ и $(HCOO)_2Cd$ являются «псевдоромбические» пустотные каналы, которые хорошо видны в проекции кристаллической

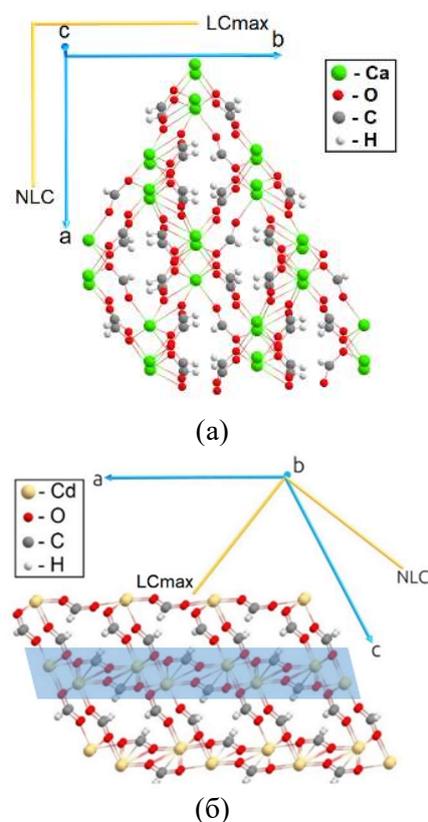


Рис. 8. Ориентация осей максимальной и минимальной линейной сжимаемости в (а) α - $(HCOO)_2Ca$ и (б) $(HCOO)_2Cd$

структуры на плоскость $a0b$ и $a0c$ соответственно (рис. 8). В LC_{max} ориентирована по короткой диагонали «псевдоромбических» пустотных каналов, а ось NLC ориентирована вдоль длинной диагонали «псевдоромбических» каналов, удлиняющихся при сжатии кристалла. Для α -(HCOO) $_2$ Ca длина оси a , сонаправленной длинной диагонали «псевдоромбического» канала, принимает свое максимальное значение при гидростатическом давлении около 3,25 ГПа. При давлении выше 3,25 ГПа реакция структуры α -(HCOO) $_2$ Ca на сжатие дополняет синхронный сдвиг всех элементов структуры вращением одной группы формиата. Однако рассчитанные значения LC_{min} указывают, что диапазон проявления NLC ограничен значением давления около 2,6 ГПа. В (HCOO) $_2$ Cd направление NLC находится под небольшим углом (6°) к длинной диагонали «псевдоромбического» пустотного канала, однако из-за иной симметрии пустотного канала (HCOO) $_2$ Cd расширение этого кристалла по длинной диагонали пустотного канала не так выражено при сжатии кристалла. Это отражается в более низком значении NLC и меньшем диапазоне давлений эффекта NLC. На основе рассчитанных тензоров жесткости установлено, что (HCOO) $_2$ Cd имеет самый узкий диапазон гидростатического сжатия, в котором наблюдается явление NLC: всего до 0,25 ГПа; а также наименьшие значения NLC.

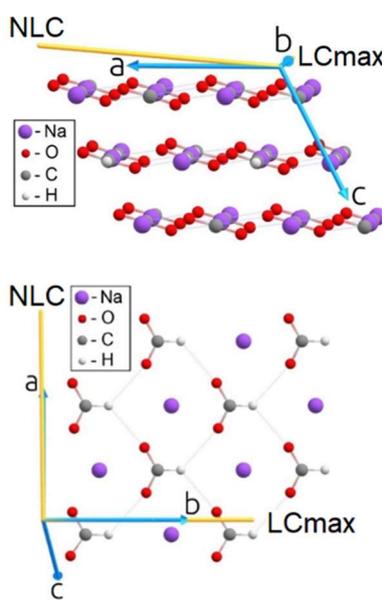


Рис. 9. Ориентация осей максимальной и минимальной линейной сжимаемости в кристалле HCOONa

В HCOONa направление NLC находится под небольшим (около 5°) углом к плоскости мотива слоя, $a0b$, и ориентировано вдоль полос Na...OCO...Na в направлении оси a (рис. 9). Параметр a заметно увеличивается при сжатии до 5 ГПа. Отмечена изменение реакции кристаллической структуры на внешнее сжатие при давлении выше 4 ГПа. Это наблюдение можно интерпретировать следующим образом. При увеличении гидростатического давления наблюдаемый угол оси LC_{min} с плоскостью мотива слоя уменьшается до достижения давления 4 ГПа и увеличивается при более высоком давлении, когда значения LC_{min} становятся положительными. Анализ тензоров жесткости показал существование двух диапазонов внешнего давления для проявления NLC HCOONa: $0 \dots \sim 2$ ГПа и $\sim 3,5 \dots \sim 5$ ГПа. Возможно, это связано с изменениями структуры

и электронных свойств внутри слоевых мотивов, достаточных для заметного изменения сопротивления внешнему сжатию.

Для β -(HCOO) $_2$ Ca, не проявляющего явления NLC, оба используемых способа показали отсутствие эффекта NLC во всем диапазоне моделируемого сжатия кристалла от 0 до 6 ГПа (рис. 10). Ось LC_{min} ориентирована параллельно плоскости $a0b$, под углом около 15° к оси b . При увеличении

давления направление оси LC_{\min} несколько меняется, но остается ориентированным параллельно плоскости aOb .

Анализ контурных карт распределения $QEP(\mathbf{r})$ показал, что под действием гидростатического давления во всех точках кристалла возрастает концентрация электронов; тем не менее значения $QEP(\mathbf{r})$ могут как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от структурного элемента кристалла. Установлено, что выраженная чувствительность к сжатию, а именно наибольшее изменение значений $QEP(\mathbf{r})$, наблюдается именно в области малых отрицательных значений $QEP(\mathbf{r})$. Этот факт свидетельствует о том, что наиболее полная компенсация внешнего напряжения происходит в межмолекулярном пространстве, где локализация связывающих электронных пар невелика, т.е. для связей $H...O$ и в пустотах. При этом распределение $QEP(\mathbf{r})$ между ионами металлов и карбоксилатными кислотными форматами практически не изменяется.

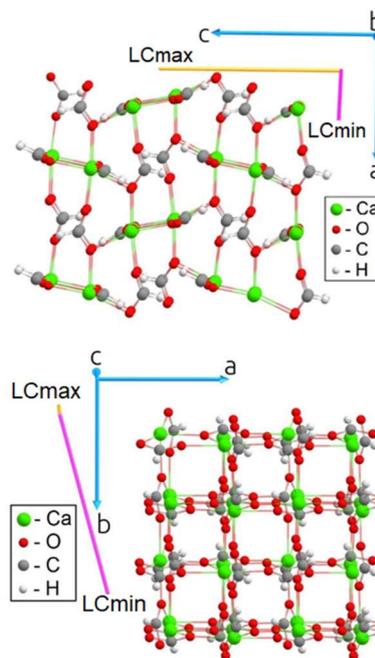


Рис. 10. Ориентация осей максимальной и минимальной линейной сжимаемости в кристалле $\beta-(HCOO)_2Ca$

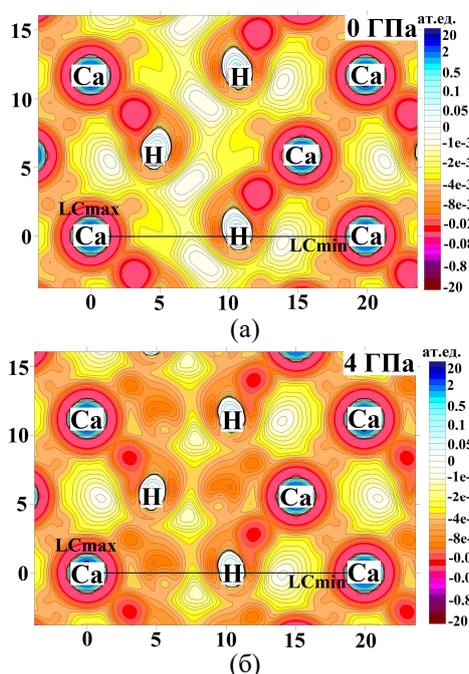


Рис. 11. Контурные карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ поперек «псевдоромбического канала», вдоль оси LC_{\min} и перпендикулярно оси LC_{\max} в $\alpha-(COOH)_2Ca$ при давлении в (а) 0 ГПа и (б) 4 ГПа (шкала в Борх)

ется. Поскольку $QEP(\mathbf{r})$ учитывает электронный обмен, локальное увеличение внутренней энергии компенсируется именно за счет этого эффекта. $QEP(\mathbf{r})$ позволяет выделить области с наибольшей и наименьшей податливостью кристалла и получить области, где $QEP(\mathbf{r})$ играет компенсирующую роль. Особенно хорошо реакцию $QEP(\mathbf{r})$ на структурные изменения вследствие гидростатического сжатия кристалла видно на примере $\alpha-(HCOO)_2Ca$ в плоскости поперек «псевдоромбического» пустотного канала, вдоль оси LC_{\min} и перпендикулярно оси LC_{\max} (рис. 11). При пороговом давлении 3,5 ГПа, при котором эффект NLC теряется, проявляются заметные структурные изменения. Одна из ионных пар смещается асинхронно по отношению к другим, с небольшим поворотом относительно своей оси, что вызывает резкий рост значений функции $QEP(\mathbf{r})$ в данной плоскости.

Анализ распределения $QEP(\mathbf{r})$ вдоль оси LC_{\min} (NLC) в α -(COOH)₂Ca позволил выделить четкие области, в которых изменение $QEP(\mathbf{r})$ сильно выражено (рис. 12). В правой части графика после 1 ГПа минимальные значения $QEP(\mathbf{r})$ становятся более отрицательными с увеличением сжатия ($\Delta p(\mathbf{r})_{\min} = 129\%$ относительно 0 ГПа). При давлении выше 3,5 ГПа в центре этого минимума значения функции начинают расти. Таким образом, в качестве инструмента анализа функция $QEP(\mathbf{r})$ позволяет распознать ответную реакцию электронного континуума на гидростатическое сжатие.

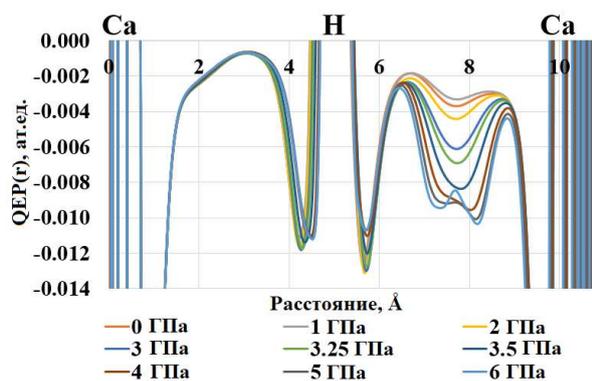


Рис. 12. Изменение $QEP(\mathbf{r})$ между ионами Ca^{2+} с ростом внешнего сжатия в кристалле α -Ca(COOH)₂ вдоль оси LC_{\min}

Выполнен анализ квантового электронного давления в критических точках связи (bcp) электронной плотности $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$. Для большинства связей Ca...O в α -(HCOO)₂Ca $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ уменьшается при внешнем давлении до 3,25 ГПа. На рисунке 13 представлено поведение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для связей M...O, которые изменяются больше всего и меньше всего. Для наиболее сильно измененных связей M...O видно, что их тренды выстраиваются в порядке, соответствующем наибольшему значению NLC в этом диапазоне давлений: α -(COOH)₂Ca < HCOONa < (HCOO)₂Cd < β -(HCOO)₂Ca. Наиболее отрицательные значения можно отметить для α -(COOH)₂Ca, сильно отличающегося от других кристаллов. Интересно, что структурные изменения, происходящие в кристаллах α -(HCOO)₂Ca и HCOONa, лучше всего проявляются в значениях $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ наименее меняющихся связей M...O.

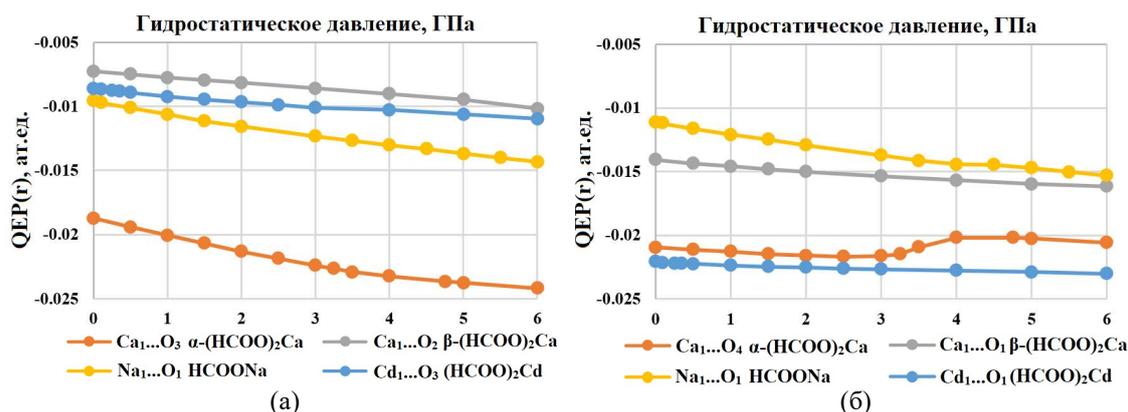


Рис. 13. Изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для (а) наиболее изменяющихся связей M...O и (б) наименее изменяющихся связей M...O с ростом гидростатического сжатия

На рисунке 14 показано поведение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для наиболее изменяющихся водородных связей. В α -Ca(COOH)₂ связь $H_1...O_2$ с наибольшим изменением (135 %) располагается в «псевдоромбическом» пустотном канале и имеет наименьшие отрицательные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$. В β -Ca(COOH)₂ значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для связи $H_1...O_2$, ориентированной примерно вдоль оси

LC_{max} , более отрицательны и изменяются незначительно. Другая связь $H_1...O_2$, ориентированная почти вдоль оси LC_{min} , имеет менее отрицательные значения $QEP(r_{bcp})$, которые изменяются сильнее (99%). Как и в $\alpha-(HCOO)_2Ca$, в $(HCOO)_2Cd$ наибольшим изменениям подверглись связи с наименьшими отрицательными значениями $QEP(r_{bcp})$, расположенные в «псевдоромбическом» пустотном канале. В $HCOONa$ имеется только одна уникальная связь $H...O$ в исходной структуре, которая ориентирована под небольшим углом к LC_{min} . Следует отметить, что наибольшее относительное изменение $QEP(r_{bcp})$ наблюдается для связей $H...O$, расположенных под меньшим углом к LC_{max} , а наименьшее – для связей, более сонаправленных с LC_{min} . При этом наиболее резко изменяются в относительном выражении наименее отрицательные значения $QEP(r_{bcp})$, а меньше всего изменяются наиболее отрицательные значения $QEP(r_{bcp})$. Так, анализ $QEP(r_{bcp})$ показал, что связи $H...O$ более чувствительны к внешнему давлению, чем связи $M...O$; более «мягкие» связи $H...O$ обеспечивают большую компенсацию внутреннего напряжения, чем относительно «жесткие» связи.

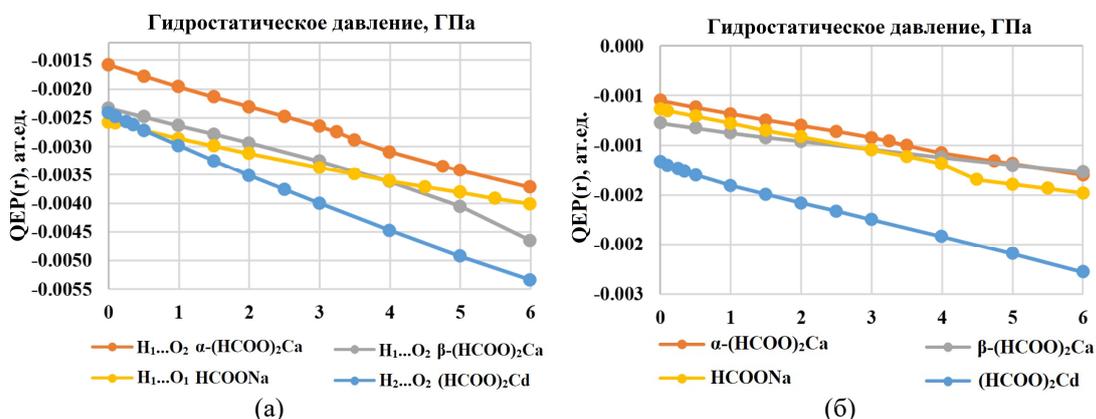


Рис. 14. Изменение а) $QEP(r_{bcp})$ для наиболее изменяющихся $H...O$ связей и б) $QEP(r_{bcp})$ с ростом гидростатического сжатия

Среди наименее изменяющихся водородных связей большинство из них ориентировано вдоль оси LC_{min} (или под небольшим углом к ней), и, наоборот, наиболее изменяющиеся связи вытянуты вдоль оси LC_{max} . Однако исключения наблюдались для кристалла $\beta-(HCOO)_2Ca$ без эффекта NLC. Это возвращает к пониманию важности структурных факторов, связанных с анизотропией ориентации химических связей. Величина квантового электронного давления при 0 ГПа не предсказывает, будет ли растягиваться или укорачиваться та или иная химическая связь. Важна информация о том, как изменяется эта величина при моделировании внешнего давления.

По наибольшим относительным изменениям $QEP(r_{bcp})$ при сжатии до 6 ГПа все типы связей в формиатах можно ранжировать следующим образом: $H...O > M...O > C-H > C=O$. Наибольшее относительное изменение наблюдается в ср $H...O$ связей, а наименьшее изменение $QEP(r_{bcp})$ наблюдается для $C=O$ ковалентных связей. На основании этого можно сделать вывод, что чем меньше это изменение, тем более «жесткой» является эта область электронного континуума, и наоборот. По абсолютным изменениям

ранжирование совершенно другое: $C-H > M...O > C=O > H...O$. При этом наибольшее абсолютное изменение происходит в $v_{ср}$ ковалентных связей $C-H$, которые испытывают максимальное напряжение среди всех типов связей, оставаясь при этом наименее подверженными изменению. Это также свидетельствует о том, что, несмотря на пластичность нековалентных связей, компенсирующих напряжение, ковалентные связи не перестают испытывать нарастающее напряжение, о чем свидетельствует квантовое электронное давление.

Анализ квантового электронного давления в критических точках электронной плотности типа клетки ($v_{ср}$) $QEP(r_{ср})$ проводился для точек, сохраняющихся во всем диапазоне сжатия (см. рис. 14). Такие точки служат ориентиром, характеризующим примерный центр полости, который сохраняется при сжатии. В кристаллах α -($HCOO$)₂Ca и ($HCOO$)₂Cd такая точка расположена в «псевдоромбическом» канале. Наиболее отрицательные значения $QEP(r_{ср})$ наблюдались в кристалле ($HCOO$)₂Cd, а наименее отрицательные значения – в кристалле α -($HCOO$)₂Ca. В кристалле $HCOONa$ такая точка $v_{ср}$ наблюдалась для состояния равновесия. Наибольшее относительное изменение величины $QEP(r_{ср})$ (136 %) наблюдается в кристалле α -($HCOO$)₂Ca, а наименьшее (42 %) – в кристалле ($HCOO$)₂Cd. Выявлена закономерность изменения $QEP(r_{ср})$: величина относительного изменения кристаллов формиата ранжирована в порядке, соответствующем максимальному значению NLC в диапазоне от 0 до 6 ГПа: α -($HCOO$)₂Ca > $HCOONa$ > ($HCOO$)₂Cd > β -($HCOO$)₂Ca.. Таким образом, в кристалле с большим эффектом NLC изменение $QEP(r_{ср})$ больше, что свидетельствует о большем компенсационном потенциале соответствующей полости. Тот факт, что интенсивность эффекта NLC в кристаллах формиата коррелирует с $\Delta\%QEP(r_{ср})$, характеризующей полости и пустоты, свидетельствует о важной роли квантовых эффектов в отклике кристаллической структуры на внешнее гидростатическое сжатие.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в изоструктурных кристаллах сорт галогена по-разному влияет на анизотропию сжимаемости разных типов. С ростом внешнего гидростатического сжатия показатели анизотропии обеих сжимаемостей уменьшаются; различия в анизотропии сжимаемости между изоструктурными кристаллами снижаются. В наибольшей степени это выражено в ряду гексагалогенбензолов, где почти одинаковое поведение одноосной и линейной сжимаемости вдоль плоскостей NaI_3 -синтонов, тогда как вдоль стопок молекул сжимаемость в большей степени зависит от сорта галогена и типа деформации кристалла.

2. При гидростатическом сжатии кристаллов изменение квантового электронного давления в критических точках электронной плотности зависит как от типа связи, так и от ее направленности и окружения. Установлено, что $Cl...Cl$ и $Br...Br$ галогенные связи могут обладать бóльшим

потенциалом сжимаемости, чем соответствующие ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Для случаев, когда разница в величинах квантового электронного давления мала, большей информативностью обладает функция индикатора концентрации квантового давления.

3. Найдено, что отрицательная линейная сжимаемость формиатов металлов, идентифицированная по значениям минимальной линейной сжимаемости, рассчитанной на основе тензора упругости, лучше воспроизводит экспериментальные данные, чем изменение параметров кристаллической ячейки при моделировании гидростатического сжатия кристаллов.

4. Установлено, что анизотропные изменения в кристаллах формиатов при их изотропном сжатии проявляются на разных уровнях: а) геометрическом – в относительном расположении эквивалентных фрагментов и росте/сокращении длин связей одного сорта; б) физическо-химическом – в величинах анизотропии модулей упругости и ориентации осей максимального и минимального сжатия кристалла; в) электронном (квантовом) – в изменении квантового электронного давления на связях и в пустотах.

5. Установлено, что ключевую роль в предсказании механического поведения кристалла несет информация об изменении квантового электронного давления в пустотах и на нековалентных связях. Типы химических связей в формиатах металлов ранжируются по значениям относительного изменения квантового электронного давления при гидростатическом сжатии кристалла: $H...O > M...O > C-H > C=O$.

6. Интенсивность эффекта отрицательной линейной сжимаемости коррелирует с относительным изменением квантового электронного давления в критических точках электронной плотности типа клетки, что позволяет ранжировать кристаллы формиатов в порядке убывания значений отрицательной линейной сжимаемости в рассматриваемом диапазоне давлений: $\alpha-(HCOO)_2Ca > HCOONa > (HCOO)_2Cd > \beta-(HCOO)_2Ca$.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в базах данных *Scopus* и/или *Web of Science*:

1. Bartashevich, E.V. The Common Trends for the Halogen, Chalcogen, and Pnictogen Bonds Via Sorting Principles and Local Bonding Properties / E.V. Bartashevich, Y.V. Matveychuk, S.E. Mukhitdinova, **S.A. Sobalev**, M.G. Khrenova, V.G. Tsirelson // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2020. – V. 139. – Article ID: 26. – 13 p.

2. Bartashevich, E.V. Variations of Quantum Electronic Pressure under the External Compression in Crystals with Halogen Bonds Assembled in Cl_3^- , Br_3^- , I_3^- -Synthons / E.V. Bartashevich, **S.A. Sobalev**, Y.V. Matveychuk, V.G. Tsirelson // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2020. – V. 76, № 4. – P. 514–523.

3. Bartashevich, E.V. Simulation of the Compressibility of Isostructural Halogen Containing Crystals on Macro- and Microlevels / E.V. Bartashevich, **S.A. Sobalev**, Y.V. Matveychuk, V.G. Tsirelson // Journal of Structural Chemistry. – 2021. – V. 62, № 10. – P. 1607–1620.

4. Matveychuk, Y.V. Negative Linear Compressibility of Formate Crystals from the Viewpoint of Quantum Electronic Pressure / Y.V. Matveychuk, **S.A. Sobalev**, P.I. Borisova, E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // Crystals. – 2023. – V. 13, № 7. – Article ID: 1147. – 18 p.

Другие публикации:

1. Sobalev, S.A. Features of the Pnictogen Bonds Formed by Neighboring Nitro Groups in Crystals / **S.A. Sobalev**, E.V. Bartashevich, Y.V. Matveychuk // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 66–75.

2. Собалев, С.А. Электронные критерии пниктогенных связей в молекулярных кристаллах нитросоединений / **С.А. Собалев** // Сборник тезисов XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». – М.: Изд-во «Перо», 2019. – С. 826.

3. Matveychuk, Y.V. Crystal Compressibility and Quantum Electronic Pressure / Y.V. Matveychuk, **S.A. Sobalev**, E.V. Bartashevich // Book of abstracts of Quantum Crystallography Online Meeting 2020. – CentraleSupélec, 2020. – P. 27.

4. Sobalev, S.A. Quantum Electronic Pressure in Crystals with Cl...Cl, Br...Br, I...I Halogen Bonds under the External Hydrostatic Pressure / **S.A. Sobalev**, Y.V. Matveychuk, E.V. Bartashevich // Book of abstracts of Virtual 4th International Symposium on Halogen Bonding. – Stellenbosch, 2020. – P. 174.

5. Матвейчук, Ю.В. Сжимаемость кристаллов и пространственное распределение квантового электронного давления при гидростатическом сжатии // Ю.В. Матвейчук, **С.А. Собалев**, Е.В. Барташевич, В.Г. Цирельсон // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. – Приэльбрусье, 2021. – С. 226-227.

6. Sobalev, S.A. Quantum Electronic Pressure as the Indicator of Halogen and Pnictogen Bonds in Molecular Crystals // **S.A. Sobalev**, Yu.V. Matveychuk, E.V. Bartashevich // Book of abstracts of XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». – St. Petersburg: SPBU, 2021. – P. 159.

7. Собалев, С.А. Особенности электронных характеристик кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью / **С.А. Собалев**, Ю.В. Матвейчук, П.И. Борисова, Е.В. Барташевич // Материалы 18-го Российского симпозиума «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования». – Новый Афон, 2022. – С. 19.

8. Собалев, С.А. Квантовое электронное давление в кристаллах формиатов металлов с отрицательной линейной сжимаемостью // С.А. Собалев, Ю.В. Матвейчук, П.И. Борисова и др. // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XV Международной научно-практической конференции. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. – С. 122–124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsirelson V.G. Quantum Pressure Focusing in Solids: A Reconstruction from Experimental Electron Density / V.G. Tsirelson, A.I. Stash, V. Tokatly // Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. – 2019. – V. 75. – P. 201–209.

2. Panda, M.K. Spatially Resolved Analysis of Short-Range Structure Perturbations in a Plastically Bent Molecular Crystal / M.K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda et al. // Nature Chem. – 2015. – V. 7, N. 1. – P. 65–72.

3. Bui, T.T.T. The Nature of Halogen···Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis / T.T.T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009 – V. 48, N 21. – P. 3838–3841.

4. Baughman, R.H. Materials with Negative Compressibilities in One or More Dimensions / R.H. Baughman, S. Stafström, C. Cui et al. // Science. – 1998. – V. 279, N 5356. – P. 1522–1524.

5. Kang, L. The Effect of High Pressure on the Structure and Stability of Sodium Formate: Probed by in situ Synchrotron X-Ray Diffraction Technique / L. Kang, S. Li, B. Wang, et al. // Solid State Commun. – 2019. – V. 289. – P. 67–70.

Собалев Сергей Александрович

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ
В ОПИСАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.10.2023. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 120 экз. Заказ 351/396.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.