

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Собалев Сергей Александрович

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент, профессор кафедры ТиПХ
Барташевич Екатерина Владимировна

Челябинск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 11 |
| 1.1 Механическое поведение молекулярных кристаллов и инструменты, описывающие механические свойства..... | 11 |
| 1.1.1 Использование модулей упругости и их анизотропии в задачах описания механических свойств..... | 13 |
| 1.1.2 Отрицательная линейная сжимаемость и современные подходы к ее обнаружению..... | 14 |
| 1.2 Моделирование молекулярных кристаллов и их механических свойств с использованием периодических граничных условий..... | 17 |
| 1.2.1 Особенности протоколов локализации равновесной геометрии кристаллов..... | 18 |
| 1.2.2 Тензоры напряжения и упругости при моделировании внешнего сжатия кристаллов..... | 21 |
| 1.3 Дескрипторы электронного уровня в описании свойств молекулярных кристаллов..... | 24 |
| 1.3.1 Описание нековалентных связей на основе свойств электронной плотности и электростатического потенциала..... | 27 |
| 1.3.2 Квантовое электронное давление и индикатор концентрации квантового давления | 32 |
| 1.3.3 Способы аппроксимации плотности кинетической энергии | 36 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 39 |
| 2.1 Структурная организация исследуемых соединений и протокол моделирования их гидростатического сжатия | 39 |
| 2.2 Расчет модулей упругости для равновесной и деформированной структуры кристаллов..... | 43 |

| | |
|--|-----|
| 2.3 Методы анализа электронных свойств химических связей в кристаллах..... | 44 |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 47 |
| 3.1 Исследование структуры и свойств изоструктурных галогенсодержащих кристаллов при гидростатическом сжатии | 47 |
| 3.1.1 Пространственные зависимости модулей упругостей в кристаллах гексагалогенбензолов и дигалогенидов | 48 |
| 3.1.2 Анализ изменения квантового электронного давления для разных типов нековалентных связей при гидростатическом сжатии кристаллов..... | 54 |
| 3.2 Признаки и электронные свойства пниктогенных связей в молекулах и кристаллах нитросоединений..... | 68 |
| 3.2.1 Особенности N...O пниктогенных связей, сформированных соседними нитрогруппами в кристаллах и молекулах нитросоединений | 70 |
| 3.2.3 Анизотропия модулей упругостей кристаллов галогентринитрометанов при их гидростатическом сжатии..... | 74 |
| 3.2.3 Сравнение поведения квантового электронного давления и его индикатора для пниктогенных и галогенных связей при гидростатическом сжатии кристаллов тринитрогалогенметанов | 77 |
| 3.3 Анализ эффекта отрицательной линейной сжимаемости в кристаллах формиата натрия, кадмия и кальция | 83 |
| 3.3.1 Анализ поведения пространственных зависимостей модулей упругостей формиатов металлов при моделировании гидростатического сжатия..... | 84 |
| 3.3.2 Изменение квантового электронного давления при гидростатическом сжатии кристаллов формиатов металлов | 93 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 111 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 113 |

| | |
|--|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 132 |
| Приложение А – Структурные параметры и электронные свойства кристаллов и молекул нитросоединений | 132 |
| Приложение Б – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристаллов формиатов металлов при их гидростатическом сжатии | 135 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Механические свойства кристаллических соединений, такие как жёсткость, хрупкость и эластичность, являются существенным фактором, влияющим на возможность практического использования новых функциональных материалов. Знание упругих характеристик молекулярных кристаллов и влияющих на них факторов, в первую очередь пространственной организации нековалентных связей, необходимо для прогнозирования механического поведения новых синтезируемых кристаллов.

Существенные результаты в фундаментальных экспериментальных исследованиях получены в области фармакологии, где мягкие или хрупкие кристаллы востребованы для изготовления различных твёрдых лекарственных форм. Исследования показали высокую значимость изучения не только взаимосвязи нековалентных связей с механическими свойствами, но и возможностей активной модификации этих свойств направленным изменением структурной организации кристаллов. Изучение изменений в механическом поведении органических молекулярных кристаллов, вызванных изменяющейся структурной организацией под внешними воздействиями, такими как гидростатическое давление, позволит выявить новые возможности для их практического применения. Значимость механических характеристик органических кристаллических материалов может быть отражена на примере структурной модификации производных галоимидазола, основанной на изменении структурной организации галогенных и водородных связей с целью повышения гибкости монокристаллов для более удобного применения как ферро- и пьезоэлектриков.

Большой интерес и значение представляют материалы с уникальными упругими свойствами, среди которых в последние годы вызывает значительный интерес отрицательная линейная сжимаемость, или NLC (Negative Linear Compressibility). 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 усиление пьезоэлектрического отклика для датчиков и исполнительных механизмов следующего поколения.

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 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.

Таким образом, **целью диссертационного исследования** выступило установление взаимосвязей между электронными характеристиками химических связей и механическими свойствами кристаллов с органическими компонентами, изучаемых при моделировании их гидростатического сжатия. Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

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

2. Оценить влияние типа нековалентных связей (галогенных связей (HalB), пниктогенных связей (PnB) 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 , $\text{Hal-C}(\text{NO}_2)_3$ 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 Hal...Hal галогенные связи могут обладать бóльшим потенциалом сжимаемости, чем некоторые Hal...Hal ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

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

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

5. Впервые функция квантового электронного давления исследована как инструмент описания и прогноза механического поведения серии кристаллов (HCOO)_nMⁿ⁺ с отрицательной линейной сжимаемостью.

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, $QEP(\mathbf{r})$, 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 изменений.

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.

Результаты диссертационного исследования были доложены на следующих конференциях: 1) XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 8–12 апреля 2019 г.); 2) Quantum Crystallography Online Meeting 2020 (Франция, 26–29 августа 2020 г.); 3)

4th International Symposium on Halogen Bonding (ЮАР, 2–5 ноября 2020 г.); 4) X Национальная кристаллохимическая конференция (Терскол, 5–9 июля 2021 г.); 5) XII Международная конференция молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 6–10 сентября 2021 г.); 6) 18-м Российский симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия, 15–26 августа 2022 г.); 7) XV Международная научно-практическая конференция, посвященная Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития (Москва, 18–21 апреля 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).

Структура и объём диссертации.

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

Благодарности.

Автор выражает благодарность профессору, доктору физико-математических наук Цирельсону В.Г. за консультирование по теоретическим аспектам функции квантового электронного давления, кандидату химических наук Ю.В. Матвейчуку за сотрудничество и помощь в проведении вычислительных экспериментов в программе *CRYSTAL*.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (в рамках проекта 20-03-00240).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Механическое поведение молекулярных кристаллов и инструменты, описывающие механические свойства

Механические свойства – это физические свойства материала, которые описывают его реакцию на приложенную внешнюю силу. Основными характеристиками, описывающими механические свойства материала, являются: *пластичность, упругость и прочность*. *Пластичность* характеризует скорость изменения формы материала под действием длительной нагрузки, или величину силы, необходимой для этого изменения при постоянной скорости. Пластичность описывает поведение твердого тела на второй стадии деформации, являющейся необратимой и называемой пластической деформацией. Пластичность кристалла зависит в основном от поведения цепочек частиц и их дислокаций. *Упругость* – это способность твердого тела восстанавливать свою форму при воздействии внешней силы в течение некоторого времени, а затем ее прекращения. Это свойство проявляется на начальной стадии деформации, и называется упругой (или обратимой) деформацией. В кристаллах упругие свойства зависят от поведения составляющих их частиц (атомов, ионов и молекул). *Прочностью* (или сопротивлением разрушению) называют способность твердого тела сопротивляться разрушению под действием внешних сил. Разрушение происходит на конечной (завершающей) стадии деформации. Прочность кристалла зависит от свойств поверхностей материала, построенных из атомов, ионов и молекул.

Для описания механических свойств могут использоваться *кривые напряжение–деформация* [1–3]. Исходя из этого, количественная оценка механических свойств требует точных измерений, необходимых для расчета напряжения и деформации.

Для оценки механических свойств больших монокристаллов выполняется *микроиндентирование*. В этом методе применяется известная сила и определяется площадь отпечатка (размером в десятки микрометров или больше) с помощью оптической микроскопии. Для небольших кристаллов используют кончик индентора гораздо меньшего размера для количественной оценки механических

свойств кристалла. Это возможно с помощью *наноиндентирования*, где размер отпечатка находится в диапазоне от десятков нанометров до нескольких микрометров. Важно отметить, что вдавливание зависит от размера вдавливания, когда размер очень мал, например, при наноиндентировании [4–6]. Ключевым шагом для успешного извлечения данных для расчета модуля Юнга и твердости с помощью наноиндентирования является поправка на упругую деформацию тестируемой поверхности и топографические изменения [4, 7].

Для высококачественных монокристаллов деформацию можно количественно определить по относительным изменениям d -расстояния молекулярных плоскостей, когда кристалл находится под нагрузкой. Этого можно достичь экспериментально, отслеживая углы дифракции 2θ интересующих плоскостей во время рентгеновской дифрактометрии, когда монокристалл подвергается ряду известных напряжений. Увеличение угла дифракции 2θ соответствует меньшему d -расстоянию согласно закону Брэгга [8]. Дробное изменение расстояния d представляет собой деформацию в направлении, перпендикулярном соответствующим плоскостям. Если можно рассчитать разрешенное напряжение в том же направлении, что и деформация, можно рассчитать модуль Юнга в этом направлении. Хотя он проводится только с использованием стадии сжатия [8], этот эксперимент теоретически может быть проведен в условиях растяжения.

Ультразвуковой метод применяется для измерения упругих констант при наличии достаточно крупных монокристаллов. Это возможно, поскольку скорости продольной и поперечной составляющих ультразвука при прохождении через твердое тело зависят от модуля Юнга и модуля сдвига (а также от плотности материала) соответственно. По времени пролета и толщине образца можно рассчитать скорости этих двух звуковых волн, которые затем используются для расчета модуля Юнга и модуля сдвига [9-10]. Затем на их основе вычисляются коэффициент Пуассона и объемный модуль.

Для полного описания упругих свойств твердого тела требуется определить набор упругих констант. Количество независимых упругих постоянных зависит от

симметрии кристалла. Например, для кубического кристалла требуются три независимые упругие константы, чтобы полностью описать упругие свойства кристалла. Для кристаллов с более низкой симметрией требуется большее число упругих констант. Этого чрезвычайно трудно добиться методами индентирования и рентгеновской дифракции, однако бриллюэновское рассеяние позволяет экспериментально определить весь набор упругих констант монокристаллов [11-12]. В этом методе частотный сдвиг рассеянного света измеряется с помощью интерферометра при тщательно подобранной геометрии рассеяния. Это, наряду с углом рассеяния, позволяет рассчитать скорость звуковой волны, которая затем используется для расчета постоянной упругости.

При приложении одноосного напряжения отношение напряжения к деформации определяет значение модуля Юнга вдоль этой оси. Исходя из известной кристаллической структуры, модуль Юнга рассчитывается путем компьютерного моделирования, приложением небольшого и однородного деформационного напряжения к кристаллической структуре. Напряжение, соответствующее деформации, рассчитывается путем приложения соответствующего силового поля [13–16] или квантово-механических расчетов *ab initio* [17-18].

1.1.1 Использование модулей упругости и их анизотропии в задачах описания механических свойств

Как было сказано ранее, при описании механических свойств большинства твердых тел основными характеристиками являются *модули упругости*. Модулем упругости называют физическую величину, характеризующую сопротивление объекта или вещества упругой (т. е. непостоянной) деформации при воздействии на него внешнего напряжения. Модуль упругости объекта определяется как наклон его кривой *напряжение–деформация* в области упругой деформации [19]. Более жесткий материал имеет более высокий модуль упругости.

Указание того, как должны измеряться напряжение и деформация, включая направления, позволяет определить разные модули упругости. Существует три основных модуля упругости: *модуль Юнга (E)*, *модуль сдвига* или *модуль*

жесткости (G) и объемный модуль (K). Модуль Юнга характеризует упругость при сжатии и растяжении или тенденцию объекта деформироваться вдоль оси, при воздействии на ось противоположных сил. Его определяют отношением напряжения растяжения к деформации растяжения. *Модуль сдвига* описывает склонность объекта к сдвигу (деформация формы при постоянном объеме) под действием противоположных сил. Его определяют как напряжение сдвига, превышающее деформацию сдвига. *Объемный модуль* описывает объемную эластичность или тенденцию объекта к деформации во всех направлениях при равномерной нагрузке во всех направлениях. Объемный модуль определяется как объемное напряжение, превышающее объемную деформацию, и является обратной величиной сжимаемости. Объемный модуль является расширением модуля Юнга до трех измерений.

Помимо вышеперечисленных, также существуют еще два модуля упругости: *параметр Ламе (λ) и модуль P -волны (M)*. Однородные и изотропные (одинаковые во всех направлениях) материалы (твердые тела) имеют свои (линейные) упругие свойства, полностью описываемые двумя модулями упругости, причем можно выбрать любую пару.

1.1.2 Отрицательная линейная сжимаемость и современные подходы к ее обнаружению

Большинство твёрдых тел сжимаются во всех направлениях, будучи подвергнутыми гидростатическому сжатию [20]. Однако, есть некоторое количество кристаллических материалов, которые при таком воздействии проявляют уникальное механическое поведение, называемое отрицательной линейной сжимаемостью; в определённом диапазоне увеличивающегося внешнего гидростатического давления эти кристаллы расширяются в одном или нескольких пространственных направлениях. Важно отметить, что отрицательная объемная сжимаемость, то есть расширение сразу во всех направлениях, запрещена термодинамически.

Указанное необычное поведение вызвано особенностями кристаллической структуры, по-разному сопротивляющейся внешним напряжениям в разных

направлениях. Установлено [21], что для высокосимметричных фаз направления как максимальной, так и минимальной линейной сжимаемости почти всегда совпадают с кристаллографическими осями. Было показано, что доля кристаллов с проявлением отрицательной линейной сжимаемости составляет всего около 2,5% от выборки в 500 некубических кристаллических фаз, причём почти половина из них – орторомбические фазы. Характерной особенностью этих кристаллов можно отметить их «шарнирная» или каркасная структура, подобная «винной полке» (*wine-rack-like*) или сотам [22]. Также NLC появляется в структурах, состоящих из спиральных цепей нескольких типов: одиночные спирали; противоположно закрученные спирали, как в детской игрушке «манжета для пальца» (*finger cuff*); сеть соединенных между собой левых и правых спиралей. Помимо кристаллических структур, явление NLC наблюдается для других распространенных материалов: полимеров, определенных типов бумаги и дерева, ламинатов из углеродного волокна [23], а также для биологических материалов [20].

Тот факт, что ромбическая (гексагональная) решетка теоретически способна обладать отрицательной линейной сжимаемостью, был известен давно [24]. Помимо этой формы решетки были найдены и другие двумерные и трехмерные решетки, обладающие свойством NLC [25]. Был проанализирован фундаментальный механизм с использованием комбинации моделирования методом конечных элементов и аналитических производных, чтобы показать, что NLC может быть обнаружена также в объемно-центрированной или гранецентрированной тетрагональной сети узлов, соединенных сетью балок. В последние годы усилился поиск материалов, обладающих NLC, с целями производства искусственных мышц, микроскопических датчиков давления и наноразмерных силовых приводов, управляемые простым повышением давления. Феноменология NLC рассмотрена [26] в контексте разнообразия материалов с особым вниманием к общим структурным мотивам, которые повторяются среди известных примеров, и представлено механистическое понимание NLC, которое определяет четкую стратегию разработки будущих материалов. Например,

обнаружено [27], что кристалл $Zn[Au(CN)_2]_2$ обладает необычной NLC, на порядок превышающей все ранее известные величины: около 42 ТПа^{-1} вдоль оси c . На основе полученных результатов был предложен термин «гигантская отрицательная линейная сжимаемость». Столь высокая величина NLC в данном кристалле объясняется нестандартной ажурной кристаллической решетки, в которой при повышении давления происходит нетривиальная перегруппировка атомов. Ещё большее, рекордное значение NLC ранее установлено для кристалла $Ag_3[Co(CN)_6]$ – вдоль оси c оно составляет около 76 ТПа^{-1} [28]. В совокупности с достаточно большим положительным значением сжимаемости вдоль оси a (около 130 ТПа^{-1}), такие экстремальные величины сопротивления кристаллической структуры внешнему давлению и, как следствие, её значительная деформация приводят к фазовому переходу этого кристалла уже при давлении $0,19 \text{ ГПа}$. Комплексное расчётно-экспериментальное исследование механического поведения метабората лития [29], где предложено описание этого кристалла структурной моделью «гофрированного графита», продемонстрировало, что для материалов с сосуществующими отрицательной, нулевой и положительной линейной сжимаемостью можно «свести» трехмерные модели сжимаемости до одного измерения. Подобные исследования позволят вести поиск сверхстабильных трансмиссионных материалов в экстремальных условиях.

Явление NLC в совокупности с изучением поведения кристаллов под давлением широко исследовано в кристаллах разных фаз щавелевой кислоты и оксалатов. В частности, расчётными методами было показано [30], что необычное механическое поведение оксалатов цинка, кадмия и свинца напрямую связано с нестабильностью структур, смещением структурных мотивов и листов, и фазовыми переходами при приложении внешнего одноосного давления. В то же время, подтверждённое экспериментально [31] появление NLC в оксалате серебра, не имеющем одно- и двухмерных структурных мотивов, вызвано вариациями координационных полиэдров серебра [32]. В работе [33] показано расчётным методом, что дигидрат щавелевой кислоты проявляет значительную отрицательную линейную сжимаемость вдоль оси a . Определено [34], что как

дигидрат, так и обе формы кристаллов безводной щавелевой кислоты демонстрируют явление NLC в направлении минимального коэффициента Пуассона при приложении давления. Явление NLC также было обнаружено [35-36] для кристаллов циклической кроконовой кислоты под внешним давлением в увязке с высокоанизотропными механическими свойствами этого кристалла и возможностью фазового перехода при относительно небольшом (~ 1 ГПа) приложенном давлении.

Таким образом, анализ кристаллических структур в зависимости от давления показал, что механизм NLC связан не со структурным типом «винной полки», как обычно, а вызван структурными деформациями, связанными с приспособлением кристаллической структуры к внешнему давлению посредством изменения слабых нековалентных взаимодействий между структурными элементами кристалла.

1.2 Моделирование молекулярных кристаллов и их механических свойств с использованием периодических граничных условий

Существует множество программного обеспечения, используемого для моделирования и расчета кристаллических соединений. Одним из популярных и проверенных профессиональных программных пакетов для моделирования кристаллов с периодическими граничными условиями является *CRYSTAL* [37]. Данное ПО позволяет выполнять *ab initio* расчеты энергии основного состояния, электронной волновой функции, градиента энергии и свойств систем с периодическими граничными условиями (ПГУ). Для выполнения расчетов могут быть использованы как гамильтонианы Хартри-Фока (HF – **H**artree-**F**ock), так и Кона-Шэма (KS, **K**ohn-**S**ham), где потенциал обменной корреляции принимается в соответствии с постулатами теории функционала плотности (DFT – **D**ensity **F**unctional **T**heory).

Расчеты DFT [38–40] в рамках данного ПО могут выполняться с различными функционалами, принадлежащими к нескольким классам: локальная плотность (LDA – **L**ocal **D**ensity **A**pproximation), обобщенный градиент (GGA – **G**eneralized **G**radient **A**pproximation) и мета-GGA, глобальный гибрид, гибрид с разделением по диапазонам и самосогласованный системно-зависимый гибрид. *CRYSTAL* может

автоматически обрабатывать пространственную симметрию: доступно 230 пространственных (трехмерных), 80 двухмерных, 99 одномерных и 45 точечных групп. Полимеры могут быть отнесены к спиральным структурам (поступательное движение с последующим вращением вокруг периодической оси). Для молекул предусмотрены точечные симметрии, совместимые с трансляционной симметрией.

Различные вычисленные возможности включают в себя электронную структуру (включая магнитные спин-поляризованные системы с открытыми оболочками, анализ электронной плотности), геометрию (включая полную или ограниченную оптимизацию, поиск переходного состояния), колебательные свойства (частоты, инфракрасную и рамановскую интенсивности, фононную плотность состояний), тепловые свойства (квазигармоническое приближение), линейные и нелинейные оптические свойства (статическая и динамическая [гипер]поляризуемость), деформационные свойства (упругость, пьезоэлектричество, фотоупругость), свойства переноса электронов (Больцман, перенос через нанопереходы), а также как рентгеновские и неупругие спектры нейтронов [37].

1.2.1 Особенности протоколов локализации равновесной геометрии кристаллов

Определение равновесной геометрии структуры имеет первостепенное значение при моделировании химических систем, в том числе кристаллических. Существуют разные методы оптимизации, и все они пытаются локализовать минимумы и седловые точки на поверхности потенциальной энергии.

Поверхность потенциальной энергии возникает из приближения Борна-Оппенгеймера и описывает энергию системы как функцию ее геометрии (или гиперповерхности). Основными инструментами для описания поверхности потенциальной энергии являются первые и вторые производные. Первые производные позволяют находить стационарные точки на поверхности потенциальной энергии, а вторые производные позволяют их характеризовать. Первые производные могут быть вычислены либо численно, либо аналитически. Тем не менее, аналитические градиенты становятся все более популярной областью

квантовой химии и являются важным инструментом, облегчающим локализацию равновесной геометрии исследуемых структур.

Равновесная геометрия различных структур от молекул до кристаллов соответствует минимуму потенциальной энергии системы как функции координат ядер X всех образующих ее атомов:

$$U = U(X_1, X_2, \dots, X_M). \quad (1.1)$$

В приближении Борна-Оппенгеймера потенциальная энергия U_p равна сумме полной энергии электронной подсистемы при фиксированной геометрии ядерного остова U_e и энергии кулоновского отталкивания ядер U_o . Эту сумму, как правило, называют просто полной энергией молекулы или кристалла. В случае кристалла речь идет о величине энергии одной элементарной ячейки.

Оптимизация геометрии выполняется численным методом поиска локальных минимумов функции многих переменных с использованием декартовых координат ядер атомов. Однако, переход к симметризованным координатам может существенно сократить объем вычислений при условии, что исследуемая система обладает точечной симметрией. Пусть (1.1) будет записана как функция некоторых обобщенных координат $X = \{X_{ij}\}$, $i = 1, 2, \dots, F$:

$$U = U(X) = U(X_1, X_2, \dots, X_F), \quad (1.2)$$

где X_i – некоторая компонента из набора декартовых координат ядер или симметризованная координата, F – полное число варьируемых степеней свободы системы. Если исходная конфигурация ядерного остова соответствует набору координат X^0 , то при разложении полной энергии в ряд Тейлора в окрестностях начальной точки получится:

$$U(X) = U(X^0) + \Delta X G + \frac{1}{2} \Delta X H \Delta X^T + \dots, \quad (1.3)$$

где G – вектор-столбец градиента, $G_i = \partial^2 U / \partial X_i$, H – гессиан (или матрица вторых производных), $H_{ij} = \partial^2 U / \partial X_i \partial X_j$, а $\Delta X = X - X^0$ – вектор-строка приращений координат, (символ T означает транспонирование). Практически все эффективные методы поиска точек стационарности (т.е. точек поверхности потенциальной

энергии, в которых $G = 0$) основаны на использовании разложения с учетом членов первого и второго порядка. При условии того, что квадратичное (гармоническое) представление $U(X)$ точное, дифференцирование выражения (1.3) позволяет получить верное положение стационарной точки:

$$\Delta X^T = -H^{-1}G. \quad (1.4)$$

В программе *CRYSTAL* предусмотрена возможность оптимизации геометрии не только периодических, но и непериодических систем. При этом используются аналитические выражения градиентов, выведенные для непроводящих систем в приближении HF и DFT. В случае проводящих систем возможен численный расчет градиентов. В основе алгоритма поиска минимума лежит модифицированный метод сопряженных градиентов [41]. Градиенты вычисляются всякий раз, когда рассчитывается полная энергия. Матрица вторых производных обновляется с использованием полученных градиентов. На каждом шаге итерационного процесса сначала производится поиск минимума на основе квадратичной однопараметрической аппроксимации полной энергии, а затем определяется полный вектор смещений с использованием гессиана.

Оптимизация геометрии производится с использованием симметризованных декартовых координат. Возможна как полная оптимизация всех атомных позиций системы, так и частичная оптимизация для выбранных атомов. В обоих случаях учитываются только смещения, совместимые с заданной симметрией системы. В качестве критериев сходимости используются четыре параметра: максимальное и среднеквадратичное значение проекции градиента и смещения. Процесс оптимизации завершается при достижении значений меньше определенного порога для всех четырех величины (рисунок 1.1).

Эффективность оптимизации (количество шагов) зависит от следующих факторов: исходная геометрия (эксперимент, GUI/молекулярное моделирование, молекулярная механика), система координат (Декартова или внутренняя), первоначальная оценка Гессиана, обновление Гессиана, контроль размера шага (простое масштабирование, радиус доверия, RFO (**R**ational **F**unction **O**ptimization)).



Рисунок 1.1 – Пошаговая схема выполнения оптимизации геометрии кристалла по квазиньютоновским алгоритмам

1.2.2 Тензоры напряжения и упругости при моделировании внешнего сжатия кристаллов

Для описания внутреннего состояния системы, к которой прилагается внешнее воздействие, необходимо понимание теории напряжений. Она основана на изучении внутренних сил, возникающих в результате физического воздействия на твердые деформируемые материалы или тела. При этом в системе изменяются

внутренние расстояния, в следствии чего возникают внутренние силы, отражающие макроскопическое взаимодействие между атомами или молекулами.

Тензор напряжений, σ_{ij} , представляет собой симметричный тензор второго ранга, который может быть вычислен аналитически из производных полной плотности энергии по деформации [42],

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial U}{\partial a'_{ij}} a_{kj}, \quad (1.5)$$

где ϵ_{ij} – симметричный тензор чистой деформации второго ранга и $i, j = x, y, z$. Во втором равенстве $\partial U / \partial \epsilon_{ij}$ было выражено через аналитические градиенты энергии по отношению к параметрам решетки с элементами a_{ij} матрицы 3×3 , A , где декартовы компоненты трех векторов решетки a_1, a_2 , и a_3 вставляются по строкам [$V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ – объем ячейки]; когда к ячейке применяется искажение, параметры решетки преобразуются как

$$a'_{ij} = \sum_{k=1}^3 (\delta_{jk} + \epsilon_{jk}) a_{ik}, \quad (1.6)$$

где δ_{jk} – символ Кронекера.

Внешнее напряжение в виде гидростатического давления P ,

$$\sigma_{ij}^{pre} = P \delta_{ij}, \quad (1.7)$$

может быть также добавлено к уравнению (1.5). Учитывая, что оптимизация геометрии происходит в терминах аналитических градиентов ячеек, для ее выполнения с ограничениями по давлению тензор полного напряжения преобразуется обратно для получения соответствующих градиентов с ограничениями,

$$\frac{\partial H}{\partial a_{ij}} = \frac{\partial U}{\partial a_{ij}} + PV(A^{-1})_{ji}. \quad (1.8)$$

Важно отметить, что с учетом гидростатического давления минимизируемой функцией становится энтальпия $H = U + PV$.

В отсутствие какого-либо конечного предварительного напряжения упругие константы могут быть определены как вторые производные плотности энергии по парам бесконечно малых эйлеровых деформаций

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0}. \quad (1.9)$$

Эйлерова деформация представляет собой двухточечный тензор, который трансформируется как тензор второго ранга при преобразовании пространственных (эйлеровых) координат и трансформируется как скаляр при преобразовании материальных (лагранжевых) координат.

Приведенные выше константы связывают между собой напряжение и деформацию через закон Гука. В пределе нулевой температуры, типичном для моделирования из первых принципов, они также называются константами атермической упругости [43-44].

Если конечное напряжение σ^{pre} применяется в форме гидростатического давления P ($\sigma^{pre}_{ij} = P\delta_{ij}$) в рамках конечной эйлеровой деформации, соответствующие константы упругой жесткости преобразуются как:

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{P}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (1.10)$$

при условии, что V_0 в уравнении (1.9) становится равновесным объемом $V(P)$ при давлении P . В настоящей полностью автоматизированной реализации вычисления тензора жесткости B (и $S = B^{-1}$, тензора податливости) под давлением $V(P)$ получается из аналитического тензора напряжений.

Поскольку оба ϵ и δ являются симметричными тензорами, можно переписать равенство (1.10) как:

$$B_{vu} = C_{vu} + \begin{pmatrix} 0 & P & P & 0 & 0 & 0 \\ P & 0 & P & 0 & 0 & 0 \\ P & P & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-P}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-P}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-P}{2} \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

где использованы обозначения Войта, согласно которым $v, u = 1, \dots, 6$ ($1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$) [21]. Тензор упругой жесткости содержит, как

правило, 21 независимый элемент, которые уменьшаются до 3 (то есть B_{11} , B_{12} и B_{44}) для кристаллов с кубической симметрией.

Упругие свойства изотропных поликристаллических агрегатов при высоком давлении могут быть вычислены на основе констант упругой жесткости и податливости, определенных выше с помощью схемы усреднения Войта-Ройса-Хилла [45]. В частности, для кубических кристаллов адиабатический модуль объемной упругости K_0 просто определяется как

$$K_0 = \frac{1}{3}(B_{11} + 2B_{12}) \equiv \frac{1}{3}(S_{11} + 2S_{12})^{-1}. \quad (1.12)$$

Модуль сдвига $\bar{G} = \frac{1}{2}[G_V + G_R]$ может быть выражен как среднее значение между верхней границей G_V Войта и нижней границей G_R по Ройсу как

$$\bar{G} = \frac{1}{10}(B_{11} - B_{12} + 3B_{44}) + \frac{5}{2}(4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44})^{-1}. \quad (1.13)$$

Из модуля объемной упругости и среднего модуля сдвига определяются модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ ,

$$E = \frac{9K_0\bar{G}}{3K_0 - \bar{G}}, \quad (1.14)$$

$$\mu = \frac{3K_0 - 2\bar{G}}{2(3K_0 - \bar{G})}. \quad (1.15)$$

Чтобы получить упругие постоянные при заданном давлении, необходимо выполнить расчет упругости в объеме, соответствующем желаемому давлению, $V(P)$, а затем скорректировать вычисленные постоянные.

1.3 Дескрипторы электронного уровня в описании свойств молекулярных кристаллов

Современная вычислительная химия предоставляет мощный инструментарий для изучения фундаментальных аспектов химической связи и реакционной способности [46–48]. На сегодняшний день разработан широкий спектр практических подходов для исследования электронных свойств химических соединений. Например, квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM – Quantum Theory Atoms In Molecules) [49] обеспечивает основу для топологического анализа

электронной плотности. Локальные дескрипторы, такие как электронная плотность, ее лапласиан, а также плотность кинетической энергии могут быть вычислены в рамках QTAIM и использованы для качественного и количественного анализа химических связей [50-51]. Показано, что потенциальная электронная плотность особенно полезна для оценки эффективных силовых констант химической связи как меры прочности связи [52-53]. Альтернативным подходом является электростатический и химический метод определения плотности (DDEC6 – **Density Derived Electrostatic and Chemical approach**) [54–56], который включает сферическое усреднение атомной электронной плотности. Анализ разложения энергии на составляющие (EDA – **E**nergy **D**ecomposition **A**nalysis) разделяет взаимодействие между атомами на энергетические компоненты, а именно электростатический, поляризационный, перенос заряда, обмен и корреляционный вклад, соотнося волновую функцию и электронную плотность системы и изолированных эталонных ионов [57-58]. Анализ заселенности кристаллических орбитальных перекрытий (**C**ystal **O**rbital **O**verlap **P**opulation), предложенный Хоффманом [59], и анализ заселенности кристаллических орбиталей Гамильтониана (**C**ystal **O**rbital **H**amilton **P**opulation), представленный Дронсковски и его коллегами [60], используют электронную волновую функцию для получения информации о связи. Схемы COOP и CONP позволяют проводить прямую количественную оценку перекрытия (анти)связывающих орбиталей и прочности межатомных связей соответственно.

Бэйдером [61] и Кремером [62] опубликованы две знаменательные статьи по описанию сопряжения, гиперсопряжения и гомоароматичности в терминах распределения электронов и характерных свойств таких распределений при критической точках связи [63]. Эти исследования проложили путь к пониманию различных явлений, связанных с делокализацией электронов, с использованием электронных дескрипторов. Большой заслугой этих работ была продемонстрированная возможность перевода электронных эффектов, предсказанных орбитальными моделями, в наблюдаемые свойства распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ [61].

С ростом вычислительной мощности и обращения к работе с большими данными, находит применение искусственный интеллект в различных областях и ускоряет экспериментальные разработки, в частности для машинного обучения [64]. Машинное обучение использует статистические алгоритмы для решения сложных задач, связанных с массивными комбинаторными пространствами или нелинейными процессами [65]. Применение машинного обучения в химической области растет с поразительной скоростью, включая синтез материалов [66], молекулярный дизайн [67–69], открытие лекарств [70], предсказание свойств [71–73] и количественный анализ смесей [74]. Кроме того, машинное обучение также используется для прогнозирования различных свойств энергетических материалов, таких как температура разложения [75], плотность [76–78], температура плавления [79], токсичность [80], температура самовоспламенения [81], характеристики детонации [82–83], демонстрирующие большой потенциал. Тем не менее, применение машинного обучения в моделировании и прогнозах свойств химических соединений и материалов все еще остается областью исследований.

Популярным типом дескрипторов, используемым при построении прогностических моделей, являются топологические дескрипторы, получаемые исходя из построения молекулярных графов. Исторически молекулярные графы были первыми дескрипторами, введенными при изучении химических систем. Согласно определению IUPAC, это размеченный граф, в котором каждый атом в молекуле представлен узлом, а каждая химическая связь соответствует ребру, соединяющему два узла [84]. Молекулярные графы кодируют только топологические свойства молекул и не учитывают расстояния или угловые свойства. Сейчас молекулярные графы обычно используются в контролируемых алгоритмах машинного обучения для высокопроизводительного прогнозирования нескольких физико-химических свойств, причем интерес варьируется от применений в биомедицине до производства твердотельных устройств. Примеры сильной предсказательной силы молекулярных графиков включают физические свойства, такие как дипольный момент и теплоемкость [85–86], и скрининг полимеров с высокой пропускной способностью [87].

Строгое определение координационной оболочки в объемных системах также позволяет разрабатывать периодические (кристаллические) графы. Как и в случае молекулярных систем, каждый атом в асимметричной элементарной ячейке является узлом, а связи между атомами помечены ребрами. Множественные соединения между двумя узлами разрешены для учета периодичности, присущей кристаллическим системам. Подходы, основанные на кристаллическом графе, оказались успешными в прогнозировании энергий образования, ширины запрещенных зон и различных механических свойств с большой точностью для нескольких тысяч кристаллов с различным составом [88].

1.3.1 Описание нековалентных связей на основе свойств электронной плотности и электростатического потенциала

Нековалентные связи оказывают значительное влияние на многие свойства соединений, такие как механические, электронные, реакционные и др. Управление нековалентными связями важно в таких областях исследований и разработок, как инженерия кристаллов и химия материалов. Нековалентные связи принято классифицировать по принадлежности атома, выступающего в роли акцептора электронной плотности, к определенной группе Периодической системы химических элементов. Таким образом были получены названия галогенных (17 группа), халькогенных (16 группа), пниктогенных (15 группа), тетрельных (14 группа) и других связей (рисунок 1.2).

Водородная связь является наиболее известной нековалентной связью, так как она широко распространена и хорошо исследована. В 2011 году ей было дано современное определение IUPAC [89]. Галогенная связь является второй по изученности нековалентной связью, и примерно с 2000 года наблюдалось увеличение количества публикаций, посвященных ее изучению. Определение галогенной связи было дано IUPAC в 2013 году [90], а в 2019 году определение IUPAC получила халькогенная связь [91]. Последним среди нековалентных связей на данный момент определение IUPAC получила пниктогенная связь [92].

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--------------------|--|--------------------|--|------------------|--|-----------------|--|----|--|----|--|
| Водородные связи | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Пниктогенные связи | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Тетральные связи | | Халькогенные связи | | Галогенные связи | | Азотенные связи | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ↑ | | ↑ | | ↑ | | ↑ | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 | | 14 | | 15 | | 16 | | 17 | | 18 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | B | | C | | N | | O | | F | | Ne | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | | Si | | P | | S | | Cl | | Ar | |
| 1 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li Be | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ga | | Ge | | As | | Se | | Br | | Kr | |
| Na Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | In | | Sn | | Sb | | Te | | I | | Xe | |
| K Ca | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Tl | | Pb | | Bi | | Po | | At | | Rn | |
| Rb Sr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Nh | | Fl | | Mc | | Lv | | Ts | | Og | |
| Cs Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рисунок 1.2 – Различные нековалентные связи, образованные элементами Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева [93]

Всем нековалентным связям (XB), названным в честь соответствующей группы Периодической системы химических элементов и представленным на рисунке 1.2, можно дать следующее общее определение: «Нековалентная связь (XB) возникает при наличии признаков притяжения между электрофильной областью ковалентно связанного атома X в одной молекулярной структуре и нуклеофильной областью в этой же или другой молекулярной структуре» [94].

Существует ряд функций, которые широко используются для характеристики нековалентных связей. Среди них можно выделить лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, функцию локализации электронов (ELF – Electron Localization Function) и одноэлектронный потенциал (OEP – One-Electron Potential), потенциал Вайзеккера. Популярным способом описания нековалентных связей является использование молекулярного электростатического потенциала (MEP – Molecular Electrostatic Potential), с помощью терминов σ - и π -дырок [95–98]. Термин « σ -дырка» был введен Кларком в 2007 году [99] и обозначает область повышенных положительных значений молекулярного электростатического потенциала, открытые Бринком в 1992 году [100], на внешней стороне ковалентно связанного атома (на продолжении σ -связи), например, на продолжении связи C–

Hal в молекуле гексагалогенбензола. π -Дырка [101] – это также область повышенных положительных значений молекулярного электростатического потенциала, но расположена она, как правило, выше и ниже плоской части молекулы. В качестве примера можно привести плоскость нитрогруппы, над и под атомом N которой расположены π -дырки. В своей публикации 2019 года [102] Политзер отметил, что данные области повышенных значений MEP, отражающие анизотропию ковалентно связанных атомов, возникают за счет более низкой электронной плотности. Посредством этих областей молекула может взаимодействовать с донорами электронной плотности (пониженными значениями $V(\mathbf{r})$), такими как неподеленные пары, π -электроны, анионы и др. [95–98]. Это объясняет многочисленные нековалентные взаимодействия, которые были известны уже много лет [96-97, 103–106], и открывает новые возможности в различных направлениях исследований, таких как самосборка и инженерия кристаллов [107-108].

Термины σ - и π -дырки охватывают практически все групповые нековалентные взаимодействия, которые похожи по своей природе, хотя и образуются за счет атомов разных групп Периодической таблицы. Взаимодействия, возникающие в результате σ -дырок (или σ -дырочные взаимодействия), обычно приблизительно линейны и проходят вдоль продолжений ковалентных связей, которые привели к σ -дыркам. Взаимодействия из-за π -дырок (π -дырочные взаимодействия) приблизительно перпендикулярны планарным молекулярным областям, в результате которых они образованы. В некоторых источниках утверждается, что водородную связь можно отнести к категории σ -дырочного взаимодействия [109]; это аналогично взаимодействиям одновалентных галогенов [110]. Помимо более известных σ - и π -дырок также существуют δ -дырки. Впервые явление δ -дырки [111] было смоделировано в молекуле димолибдена, где пара δ -ковалентных связей завершает редкую систему с шестью связями. Из-за лабильности этих ковалентных связей был предложен радон в качестве основания Льюиса, которое может образовывать наблюдаемые нековалентные

взаимодействия, включая перенос заряда, но при этом достаточно слабое, чтобы не разорвать δ -связь.

Направление соответствующей дырки может коррелировать с направлением переноса заряда [111]. В зависимости от σ/π электроноакцепторных/донорных возможностей заместителей были предложены системы, в которых σ - и π -дырки находятся на одной стороне или на противоположных сторонах, при этом эти взаимодействия не полностью перпендикулярны плоскости σ , поскольку π -дырка и π^* -орбиталь слегка наклонены.

Существует кооперативный эффект между π - и σ -дырочными взаимодействиями [112–114]. Этот эффект был оценен энергетически (E_{coop}), и результаты хорошо соотносятся с геометрическими особенностями комплексов (сокращение и удлинение равновесных расстояний) и анализом QTAIM. Кроме того, ароматическое кольцо способно передавать синергетический эффект через сопряженную π -систему к молекулам донора галогенных связей [113]. Синергетические эффекты также могут быть предсказаны с помощью изучения влияния значений электростатического потенциала в π -дырке на наличие/отсутствие $Ip\dots\pi$, $FH\dots\pi$ и $FLi\dots\pi$ взаимодействий на противоположной стороне кольца (Ip – электронная пара) [114].

Однако существуют и некоторые проблемы в концепции классификации нековалентных взаимодействий на основе σ - и π -дырок. Области повышенных или пониженных значений молекулярного электростатического потенциала не всегда совпадают с атомами: в некоторых случаях наблюдается смещение дырки в зависимости от молекулярного окружения, что может привести к перекрыванию нескольких дырок [102]. В таком случае определить тип взаимодействия может быть затруднительно. Также иногда σ -дырки некоторых атомов не вызывают положительных значений электростатического потенциала (например, хлора), но при расположении атомов в достаточно сильной электроноакцепторной молекулярной среде, их σ -дырки также могут образовывать области повышенных значений электростатического потенциала [115–117].

МЕР играет важную роль в исследовании природы нековалентных связей, возникающих из-за σ - и π -дырок. Молекулу можно рассматривать как совокупность точечных зарядов, ядер и электронов. Молекулярный электростатический потенциал $V_{ESP}(\mathbf{r})$ характеризует энергию электростатического взаимодействия между молекулярным распределением заряда и единичным положительным бесконечно малым зарядом, расположенным в точке \mathbf{r} . $V_{ESP}(\mathbf{r})$, создаваемый молекулой в любой точке \mathbf{r} , представляет из себя сумму их индивидуальных вкладов: зарядами ядер и электронной плотностью. Поскольку положение электронов не может быть определено, это требует интегрирования по средней электронной плотности молекулы. $V_{ESP}(\mathbf{r})$ строго определяется уравнением (1.16), в котором Z_A – это заряд ядра A , расположенного в R_A :

$$V_{ESP}(\mathbf{r}) = V_{nuc}(\mathbf{r}) + V_{ele}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (1.16)$$

Электростатический потенциал может быть определен либо экспериментально с помощью дифракционных методов [118–120], либо расчетным путем. С его помощью можно увидеть, как определенные области молекулы будут взаимодействовать с внешними зарядами; например, области, в которых $V_{ESP}(\mathbf{r})$ положительный, будут благоприятно взаимодействовать с отрицательными сайтами, и наоборот. В контексте нековалентных взаимодействий $V_{ESP}(\mathbf{r})$ обычно вычисляется на молекулярной поверхности, определяемой, согласно Бэйдеру и др. [121], контуром электронной плотности 0,001 ат. ед.

Важно отметить, что молекулярный электростатический потенциал отражает положительные вклады ядер, а также отрицательные вклады электронов. Иногда делается ошибочное предположение, что «электрон-избыточные» области будут иметь отрицательное значение $V_{ESP}(\mathbf{r})$, а «электрон-дефицитные» – положительное значение $V_{ESP}(\mathbf{r})$, однако также важно учитывать вклад ядер атомов.

Электростатический потенциал в любой точке \mathbf{r} отражает вклады всех ядер и электронов молекулы, особенно соседних атомов в непосредственной близости. Они могут влиять как на величину, так и на расположение положительного потенциала, возникающего из σ - или π -дырок. Например, локально наиболее

положительное значение молекулярного электростатического потенциала ($V_{ESP}(\mathbf{max})$), может несколько отклоняться от протяженности связи, с которой связана σ -дырка [98]. Подобные отклонения являются вполне обычными для атомов V и VI групп Периодической таблицы [98], которые часто находятся в асимметричных молекулярных каркасах. Для групп IV и VII, с другой стороны, $V_{ESP}(\mathbf{max})$ из-за σ -дырок имеет тенденцию быть близко расположенным к внешней стороне связанного атома. Это связано с тем, что атомы группы VII выступают из молекулярного каркаса и не имеют ближайших соседей, в то время как в группе IV есть соседи со всех сторон, даже если они не совпадают. Ковалентно связанные атомы группы V, как и атомы в группах VI и VII, часто имеют области отрицательного электростатического потенциала на своей поверхности, а также регионы положительного электростатического потенциала, отражающие дырки [96, 98]. Области отрицательных значений могут аттрактивно взаимодействовать с регионами положительных значений; это наблюдается в кристаллографических исследованиях кристаллических структур галогенидов [104], сульфидов [105] и селенидов [122].

1.3.2 Квантовое электронное давление и индикатор концентрации квантового давления

Подобно классической механике сплошной среды [123], сжатие и растяжение неоднородного электронного континуума в молекулах и кристаллах можно описать в терминах симметричного тензора напряжений второго ранга $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$. Элемент тензора σ_{ij} соответствует i -й компоненте силы, действующей на единичную поверхность перпендикулярно оси j . Дивергенция этого тензора, $\frac{d\sigma_{ix}(\mathbf{r})}{dx} + \frac{d\sigma_{iy}(\mathbf{r})}{dy} + \frac{d\sigma_{iz}(\mathbf{r})}{dz}$, определяет i -ю компоненту силы, действующей на бесконечно малый элемент объема электронного континуума извне. В равновесном состоянии многоэлектронной системы силы внутренних напряжений, определяемые дивергенцией $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, уравновешивают внешние силы.

В общем случае электронный тензор напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ состоит из кинетической и обменно-корреляционной частей (электростатическое воздействие ядер и электронов исключается) [124].

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = \sigma_{ij}^S(\mathbf{r}) + \sigma_{ij}^{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Для определения кинетической части тензора квантовых напряжений принимается минимальная геометрическая связь электронов с деформациями, которая исходит из описания квантовой динамики в локальных неинерциальных системах отсчета [124–126]. Это позволяет дать четкую физическую интерпретацию локального напряжения с точки зрения отклика внутренней энергии на локальную деформацию малых элементов электронного пространства. В явном виде тензор кинетических напряжений имеет вид [124]

$$\sigma_{ij}^S(\mathbf{r}) = - \left\{ \frac{1}{2} \sum_{l\sigma} \left[\frac{\partial \psi_{l\sigma}^*(\mathbf{r})}{\partial r_i} \frac{\partial \psi_{l\sigma}(\mathbf{r})}{\partial r_i} + \frac{\partial \psi_{l\sigma}^*(\mathbf{r})}{\partial r_j} \frac{\partial \psi_{l\sigma}(\mathbf{r})}{\partial r_j} \right] - \frac{1}{4} \delta_{ij} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \right\}, i, j = x, y, z, \quad (1.18)$$

где $\psi_{l\sigma}(\mathbf{r})$ – спин-орбитали Кона–Шэма. Обменно-корреляционная часть тензора квантовых напряжений в обобщенно-градиентных приближениях DFT имеет вид [124]

$$\sigma_{ij}^{xc}(\mathbf{r}) = -\delta_{ij} [\rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) - e_{xc}(\mathbf{r})] - \frac{\frac{\partial p(\mathbf{r})}{\partial r_i} \frac{\partial p(\mathbf{r})}{\partial r_j}}{2k_F(\mathbf{r})p(\mathbf{r})|\nabla p(\mathbf{r})|} \frac{\partial e_{xc}(\mathbf{r})}{\partial s}. \quad (1.19)$$

Здесь $v_{xc}(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал электронов, $s(\mathbf{r}) = |\nabla \rho(\mathbf{r})| / 2k_F(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ – приведенный градиент плотности, $k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ – волновой вектор Ферми. Плотность обменно-корреляционной энергии, $e_{xc}(\mathbf{r})$, определяется согласно $E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ [127].

По определению давления $p(\mathbf{r}) = -\frac{1}{3} Tr(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{r})$. Поэтому кинетический и обменно-корреляционный вклады в квантовое электронное давление получают путем взятия следа соответствующих частей тензора напряжений. Соответственно кинетическая часть квантового электронного давления, полученная в результате взятия следа, имеет вид

$$p^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \sum_{l\sigma} |\nabla \psi_{l\sigma}(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), i, j = x, y, z, \quad (1.20)$$

Данное выражение можно также представить как

$$p^S(\mathbf{r}) = \frac{2}{3}t_s(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

Для $p^S(\mathbf{r})$ также будет справедливым использовать плотность кинетической энергии, полученную расчетным способом, например, с помощью приближения Киржница [128], основанного на градиентном разложении второго порядка:

$$t_s(\mathbf{r}) \approx \frac{3}{10}(3\pi)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{72}\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (1.22)$$

Также подойдут и другие полулокальные аппроксимации, описанные выше. Однако приближенные функции $t_s(\mathbf{r})$ демонстрируют неправильное асимптотическое поведение вблизи положений ядер, поэтому области вокруг ядер исключаются.

Если обменно-корреляционные эффекты описываются в рамках схемы обобщенного градиентного приближения, соответствующий след тензора обменно-корреляционных напряжений $p_{ij}^{xc}(\mathbf{r})$ дает внутреннее давление неоднородного электронного газа, возникающее в результате обменно-корреляционных эффектов:

$$p^{xc}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r}) - e_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{s}{3}\frac{\partial e_{xc}(\mathbf{r})}{\partial s}. \quad (1.23)$$

Как правило, ожидается, что вклад электронной корреляции в локальное напряжение будет небольшим. Поэтому здесь обменно-корреляционная часть давления аппроксимируется только обменно-корреляционным выражением LDA

$$e_{LDA}^x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

а обменный вклад LDA во внутреннее давление электронной плотности составляет

$$p^x(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (1.25)$$

Полное выражение квантового электронного давления, QEP(\mathbf{r}) (Quantum Electronic Pressure), состоящее из кинетической и обменно-корреляционной части, будет выглядеть следующим образом:

$$QEP(\mathbf{r}) = p^S(\mathbf{r}) + p^x(\mathbf{r}) = \frac{2}{3}t_s(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

Влияние корреляций как на уровне LDA, так и на уровне GGA можно легко учесть с помощью уравнения (1.23). Однако это не приводит к какой-либо существенной модификации результатов [129]. Важно отметить, что в рамках безорбитального DFT-подхода эти величины могут быть выражены в терминах электронной плотности, градиентов электронной плотности и лапласиана электронной плотности и в конечном итоге получены из точных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей.

QEP(\mathbf{r}) прекрасно показывает структуру электронной оболочки, ковалентные связи и неподеленные электронные пары как «сжатые» (твердые на ощупь) области положительного давления, а межатомные и межмолекулярные взаимодействия, кольцевые и каркасные структурные элементы молекул и кристаллов как «растянутые» («мягкие») области отрицательного давления.

Для более удобного распределения квантового электронного давления, существует масштабированная функция – индикатор концентрации квантового давления (**I**ndicator of **Q**uantum **P**ressure **F**ocusing) [124].

$$IQPF(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\gamma(\mathbf{r})}{[1+\gamma^2(\mathbf{r})]^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (1.27)$$

Здесь $\gamma(\mathbf{r}) = \frac{p(\mathbf{r})}{p^{TF}(\mathbf{r})}$ – квантовое электронное давление, нормированное по давлению Томаса – Ферми, т.е. давление однородного электронного газа, оцененное при реальной локальной плотности электронов: $p^{TF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{5}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} + p^{xc,LDA}(\mathbf{r})$. Важно подчеркнуть, что IQPF по построению учитывает как кинетический, так и обменно-корреляционный вклады в локальную электронную структуру.

Удобство использования функции IQPF(\mathbf{r}) заключается в его диапазоне значений: они лежат в интервале от 0 до 1. Значения IQPF(\mathbf{r}) \rightarrow 1 в точке со значениями $\gamma(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$, и IQPF(\mathbf{r}) \rightarrow 0 в $\gamma(\mathbf{r}) \rightarrow 1$, подобно функции локализации электронов. Промежуточное значение IQPF(\mathbf{r}), равное 0,5, позволяет разделить

«сжатые» области с положительным квантовым давлением $QEP(\mathbf{r}) > 0$ и «растянутые» области с $QEP(\mathbf{r}) < 0$ [129].

Высокие значения функции $IQPF(\mathbf{r})$ позволяют описать области электронного континуума, локально сжимающиеся квантовыми эффектами в твердых телах, как кинетическими, так и интерактивными. Выделяя ядра электронных оболочек, связывающие и неподеленные электронные пары, карты квантового электронного давления позволяют также классифицировать химические связи по их типу.

1.3.3 Способы аппроксимации плотности кинетической энергии

На протяжении многих лет ведется разработка подходящих приближенных функционалов плотности кинетической энергии [130–135]. Первой была формула Томаса – Ферми [136-137] в 1920-х годах в рамках приближения локальной плотности (LDA) и наиболее активная работа началась в 1990-х годах с появления обобщенного градиентного приближения (GGA) [131]. Однако за исключением полностью или обобщенно нелокального функционала кинетической энергии [138–140] особых успехов не было достигнуто. Это связано с большой разницей в величинах кинетической и обменно-корреляционной энергии: любая небольшая ошибка в ее приближительной форме приводит к большому отклонению значения кинетической энергии. Кроме того, уравнение Эйлера в безорбитальной DFT (OF-DFT – **O**rbital-**F**ree **D**ensity **F**unctional **T**heory) требует функциональной производной от $t_s[\rho]$ [141], что делает его приближение более требовательным и трудным для количественного приближения.

Можно выделить несколько более известных аналитических форм для плотности кинетической энергии $t_s(\mathbf{r})$. Первые две являются известными точными формами плотности кинетической энергии. Это плотность кинетической энергии, вычисляемая из гамильтониана [142]:

$$t_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1.28)$$

где $\varphi_i(\mathbf{r})$ – орбитали Кона-Шэма, а суммирование ведется по всем занятым орбиталям, и плотность кинетической энергии, полученной на основе Лагранжиана электронной плотности, [142]

$$t_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \nabla \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (1.29)$$

где $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ – лапласиан электронной плотности. Интегрирование лапласиана по всему пространству всегда равно нулю, следовательно, добавление любого количества лапласиана не повлияет на общее численное значение полной кинетической энергии.

Далее существуют предельные случаи $t_s(\mathbf{r})$: плотность кинетической энергии Томаса – Ферми для однородного электронного газа [136, 143],

$$t_s^{TF}(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (1.30)$$

и плотность кинетической энергии Вайцеккера для одно- и двухэлектронных систем [144]

$$t_s^W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

Также существуют приближительные полулокальные формы $t_s(\mathbf{r})$, которые могут быть представлены в следующем общем виде:

$$t_s(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} t_{TF}^\sigma(\mathbf{r}) F^\sigma [s^\sigma(\mathbf{r})], \quad (1.32)$$

где $s^\sigma(\mathbf{r})$ – безразмерная переменная, называемая приведенным градиентом плотности, она равна $s^\sigma(\mathbf{r}) = |\nabla \rho^\sigma(\mathbf{r})| \rho^\sigma(\mathbf{r})^{4/3}$; $t_{TF}^\sigma(\mathbf{r})$ – спин-поляризованная версия плотности кинетической энергии Томаса – Ферми, F является коэффициентом усиления, а σ – спином. К ним относятся следующие формы. Плотность кинетической энергии GGA второго порядка [128].

$$F_{GGA2}^\sigma = \left[1 + \frac{1}{72} \frac{1}{TF} s^\sigma(\mathbf{r})^2 \right]. \quad (1.33)$$

Плотность кинетической энергии Томаса – Ферми + 1/5 Вайцеккера [145-146]

$$F_{TF5W}^{\sigma} = \left[1 + \frac{1}{40C_{TF}} s^{\sigma}(\mathbf{r})^2 \right]. \quad (1.34)$$

Плотность кинетической энергии Томаса – Ферми + Вайцекера [147]

$$F_{TFvW}^{\sigma} = \left[1 + \frac{1}{8C_{TF}} s^{\sigma}(\mathbf{r})^2 \right]. \quad (1.35)$$

Плотность кинетической энергии Томаса – Ферми + b/9 Вайцекера [148]

$$F_{TF9W}^{\sigma} = \left[1 + \frac{1,067}{72C_{TF}} s^{\sigma}(\mathbf{r})^2 \right]. \quad (1.36)$$

N-зависимая плотность кинетической энергии Томаса – Ферми [131]

$$F_{TF-N}^{\sigma} = 1 + \frac{0,313}{N^{1/3}} - \frac{0,187}{N^{2/3}}, \quad (1.37)$$

где N — общее количество электронов в системе,

Помимо вышеперечисленных выражений, существует огромное множество вариантов расчета плотности кинетической энергии невзаимодействующих частиц, однако возникает вопрос об их точности и качестве. Для оценки качества приближенных полулокальных функционалов плотности кинетической энергии можно использовать энергию Паули [149]. Установлено, что подобные формулы GGA могут точно предсказать значение полной кинетической энергии для атомов и молекул, однако имеют затруднения с учетом распределения кинетической энергии в среднем диапазоне.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Структурная организация исследуемых соединений и протокол моделирования их гидростатического сжатия

Геометрические параметры всех кристаллических структур с периодическими граничными условиями в диссертационной работе были оптимизированы с использованием программного пакета *CRYSTAL14* [150] и *CRYSTAL17* [37]; оптимизация структуры изолированных молекулярных структур проводилась с помощью ПО *GAMESS R2* [151].

В качестве исходных параметров ячейки и координат атомов экспериментальные данные гексагалогенбензолов C_6Hal_6 (реферальные коды: гексахлорбензол HCLBNZ13, гексабромбензол HBRBEN03 и гексайодбензол HIBENZ11; пространственная группа симметрии $P21/n$) и галогентринитрометанов $Hal-C(NO_2)_3$ (реферальные коды: тринитрохлорметан RUBSUD, бромтринитрометан YOQWOS и йодтринитрометан INOMET; пространственная группа симметрии $P21/c$) были взяты из кристаллографической базы данных *CSD* [152]. В качестве исходных параметров ячейки и координат атомов дигалогенидов Hal_2 (хлор, бром и йод; пространственная группа симметрии $Cmca$) были взяты экспериментальные данные из кристаллографической базы данных *crystallography.net*.

Для оптимизации геометрии и расчёта волновых функций и тензоров упругости изоструктурных кристаллов C_6Cl_6 , C_6Br_6 и C_6I_6 был использован базисный набор DZVP [153] и 6-31G(d) [154] для атомов углерода C, а также функционал HSE06. Выбор метода DFT обусловлен имеющейся экспериментальной электронной плотностью для кристалла гексахлорбензола, полученной из высокоточных данных рентгеновской дифракции [155]. В процессе подбора метода также рассмотрены функционалы HSE06, PBE0 и B3LYP для оптимизации равновесных положений атомов и параметров кристаллографической ячейки C_6Cl_6 . Среднеквадратичное значение отклонения от экспериментальных данных составили 0,031 Å, 0,033 Å, 0,083 Å соответственно. Было установлено, что уровень HSE06/6-31G(d,p)/DZVP с поправкой *Grimme D3* приводит к относительно

малым среднеквадратичным значениям отклонениям расчетных координат атомов после полной оптимизации кристаллографических ячеек для C_6Br_6 (0,036 Å) и для C_6I_6 (0,053 Å), поэтому во всех последующих расчетах для данных кристаллов использовался обменно-корреляционный функционал HSE06 [156]. Локализация равновесной геометрии кристаллов $Hal-C(NO_2)_3$ выполнялись методом PBE0/rob-TZVP [157-158]. Также был рассмотрен метод HSE06-D3/6-31G(d,p) для атомов C, N и O и HSE06-D3/DZVP для Cl, Br и I, однако предпочтение было отдано первому методу. В процессе поиска наиболее универсальных методов расчёта кристаллических структур Hal_2 , одинаково хорошо подходящего для описания как электронных свойств, так и механических характеристик кристаллов, включая их фазы высокого давления, были испытаны следующие гибридные функционалы: WC1LYP, B3LYP, HSE06, PBE0 (как с применением дисперсионных поправок Grimme D3 и D2, так и без них) в сочетании с несколькими базисными наборами: DZP-DKH (DZP), DZVP, TZVP. Был также протестирован базисный набор rob-TZVP_rev2 [159-160]. В результате наиболее подходящим методом был выбран метод расчета HSE06-D3/DZVP.

Оптимизация геометрии изоструктурных кристаллов гексагалогенбензолов, дигалогенидов и галогентринитрометанов проводилась с периодическими граничными условиями методом Кона – Шэма [161], без фиксации параметров кристаллографической ячейки. Использовались следующие параметры сходимости: среднеквадратичное значение градиента энергии *TOLDEG* было меньше 10^{-5} ат. ед., среднеквадратичное значение предполагаемого смещения атомов *TOLDEX* было менее $3 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., изменение энергии между порогом шагов оптимизации *TOLDEE* было меньше 10^{-10} ат. ед., критерии усечения для двухэлектронных интегралов *TOLINTEG* составляли 14, 14, 14, 14 и 24. Параметр *SHRINK*, определяющий число *k*-точек в обратном пространстве в схеме Пака – Монкхорста, при которой диагонализировалась матрица Кона – Шэма, был установлен равным 8.

В качестве объектов для исследования электронных свойств пниктогенных связей была выбрана серия кристаллов нитросоединений с двумя типами взаимной

ориентации соседних нитрогрупп: «оптимальная» пниктогенная связь O...N, при которой электронная пара атома кислорода одной нитрогруппы направлена на π -дырку атома N соседней нитрогруппы, а также «стэкинг» взаимодействие (тип I), при котором атомы O...N соседних нитрогрупп остаются сближенными благодаря их параллельному расположению. В качестве исходных параметров ячейки и координат атомов выборки взяты экспериментальные данные из базы *CSD*. К выборке относятся следующие соединения: 1,4-динитробензол (DNITBZ02), (E,E)-1-(3-нитрофенил)-4-(4-нитрофенил-2,3-диаза-1,3-бутадиеп PELMOJ), (E)-1-Нитро-4-(2-нитроэтиленил)бензол (PUGQOY), бис(4-нитропиразол-1-ил)метан (TACGIN), 4-циано-N'-нитро-2-оксо-1,2,5-оксадиазол-3-карбоксидамид (TENTUE), 5-нитро-1H-1,2,3-триазол-1,4-диамин (INEZIM), 5-(тринитрометил)-2H-тетразол (WIKCIE), 4-(N,N-диметиламино)-2-метилнитробензол (BAZQAV), 1,4-диниметил-3,5-динитропиразол (RODLOM), 4,5-динитроимидазол (GULGAV), тринитрохлорметан (RUBSUD), 3-нитро-4-фенилфуроксан (BABRIF), *транс*-1,2-динитроциклопропан (FONMUK), 5-(4-нитробензил)-1H-1,2,3,4-тетразол (CEDMUV), 2,4-динитроимидазол (TEVHEH). Оптимизация структуры вышеперечисленных нитросоединений выполнялась методом B3LYP/6-31G(d,p) как в расчете с периодическими граничными условиями, так и для изолированных молекул. Следующие параметры сходимости были использованы в расчете кристаллических соединений: среднеквадратичное значение градиента меньше 10^{-4} ат.ед., среднеквадратичное значение предполагаемых смещений меньше $3 \cdot 10^{-4}$ ат.ед., порог изменения энергии между шагами оптимизации меньше 10^{-10} ат.ед., критерии усечения для двухэлектронных интегралов 14 14 14 14 и 24 соответственно. Параметр, определяющий количество k -точек в обратном пространстве в схеме Пака – Монкхорста, был установлен равным 8. Сходимость градиента для комплексов была установлена $9 \cdot 10^{-6}$.

Начальные экспериментальные структурные данные формиатов металлов $(\text{HCOO})_n\text{M}^{n+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Cd}$) взяты из экспериментальных *cif*-файлов (файлов с расширением *.cif*), представленных в базе *CSD* [152]: формиат натрия с (NAFORM06, пространственная группа симметрии $C2/c$), α -форма формиата

кальция (CAFORM, пространственная группа симметрии $Pcab$), β -форма формиата кальция (CAFORM05, пространственная группа симметрии $P4_12_12$) и формиат кадмия (ZZZSGO01, пространственная группа симметрии $C2/c$).

Оптимизация геометрии кристаллов α -Ca(HCOO)₂, β -Ca(HCOO)₂, Cd(HCOO)₂ и NaHCOO проводилась при следующих параметрах сходимости: среднеквадратичное значение градиента энергии было меньше 10^{-5} ат. ед., среднеквадратичное значение предполагаемого смещения атомов было менее $3 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., изменение энергии между порогом шагов оптимизации было меньше 10^{-10} ат. ед., критерии усечения для двухэлектронных интегралов составляли 14, 14, 14, 14 и 24. Параметр, определяющий число k -точек в обратном пространстве в схеме Пака – Монкхорста, был установлен равным 8. В расчётах были применены функционал PBE0 и полноэлектронные базисные наборы dou_1998 [162] на атомах кадмия и rob-DZVP_rev2 [159] на всех остальных атомах. Для кристалла формиата кальция Ca(HCOO)₂ был также испытан функционал HSE06, однако при сопоставимых величинах RMSD (0,189 Å для HSE06 и 0,191 Å для PBE0) время расчёта с использованием HSE06 увеличивалось в ~ 2 раза, поэтому в дальнейших расчётах использовался только функционал PBE0. Кроме того, для расчёта структуры и тензора жёсткости формиата кадмия был испытан псевдопотенциальный (ECP) базисный набор rob-DZVP [158] для атома Cd. Для унификации и сравнения характеристик всех кристаллов формиатов металлов использовались расчётные данные только с использованием полноэлектронных базисных наборов.

Моделирование деформации кристаллов при гидростатическом сжатии проводилось с полной релаксацией координат атомов и параметров ячейки для равновесных структур. Это позволяло достичь минимального внутреннего стресса для более точного воспроизведения изменения электронных свойств кристалла при моделировании внешнего гидростатического сжатия. Моделирование гидростатического сжатия осуществлялось с помощью внутреннего модуля *EXTPRESS* [163], через диагональный тензор напряжений. Значение моделируемого гидростатического давления задавалось в единицах измерения

*Хартри/Бор*³. При моделировании также задавались координаты оптимизированной структуры и прежние параметры сходимости, а именно: среднеквадратичное значение градиента энергии меньше 10^{-5} ат. ед., среднеквадратичное значение предполагаемого смещения атомов менее $3 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., изменение энергии между порогом шагов оптимизации меньше 10^{-10} ат. ед., критерии усечения для двухэлектронных интегралов равные 14, 14, 14, 14 и 24, параметр *SHRINK* равный 8.

2.2 Расчет модулей упругости для равновесной и деформированной структуры кристаллов

Тензоры жесткости рассчитывались с помощью внутренней опции *ELASTCON* [44], основанной на автоматизированном алгоритме определения статических упругих констант второго порядка путем пошагового приложения деформаций в соответствии с пространственной группой симметрии кристалла. При расчете также задавались координаты оптимизированной структуры и прежние параметры сходимости, как для равновесной, так и для деформированной структуры, а именно: среднеквадратичное значение градиента энергии меньше 10^{-5} ат. ед., среднеквадратичное значение предполагаемого смещения атомов менее $3 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., изменение энергии между порогом шагов оптимизации меньше 10^{-10} ат. ед., критерии усечения для двухэлектронных интегралов равные 14, 14, 14, 14 и 24, параметр *SHRINK* равный 8.

Для получения собственных значений тензора и пространственных зависимостей модулей упругости с информацией о минимальных и максимальных значениях модулей Юнга, линейной сжимаемости, а также направления декартовых осей, в которых наблюдаются эти крайние значения из расчетных матриц жесткости использовался онлайн-инструмент *ELATE* [164-165]. В его основе лежит алгоритм обработки симметричной матрицы упругих констант второго порядка C_{ij} для вычисления и отображения основных механических свойств, выражаемых в пространственном распределении модулей упругости.

Поскольку общепринятые термины модуля Юнга и линейной сжимаемости имеют противоположные размерности (в ГПа и ТПа⁻¹ соответственно), для

дальнейшего удобства представления результатов работы модуль Юнга был пересчитан в одноосную сжимаемость, UC . Таким образом минимальное значение модуля Юнга терминологически соответствует максимальной одноосной сжимаемости.

Для исследуемых кристаллов были оценены объемные модули по Хиллу, а также были построены пространственные зависимости модулей упругости. Так как пространственные зависимости сжимаемостей определяются в полярных координатах, для требуемого направления декартовы координаты пересчитывались в полярные и определялись точки на поверхности пространственных зависимостей, несущие информацию о сжимаемости в этом направлении. На основе значений минимальной и максимальной сжимаемостей рассчитывались универсальные индексы анизотропии сжимаемости, A_{LC} и A_{UC} :

$$A_{LC} = \frac{LC_{max}}{LC_{min}}, \quad (2.1)$$

$$A_{UC} = \frac{UC_{max}}{UC_{min}}. \quad (2.2)$$

Для сравнения расчетных и экспериментальных значений линейной сжимаемости формиатов металлов применялись значения нормализованных значений линейной сжимаемости, вычисляемых по формуле [20]

$$LC_N^{min} = \frac{LC_{min} \cdot K}{1000}; \quad (2.3)$$

$$LC_N^{max} = \frac{LC_{max} \cdot K}{1000}, \quad (2.4)$$

где K – объемный модуль по Хиллу.

2.3 Методы анализа электронных свойств химических связей в кристаллах

Анализ электронной плотности [166], рассчитанной на основе полученных электронных волновых функций изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 , Hal_2 , $Hal-C(NO_2)_3$ и формиатов металлов $(HCOO)_nM^{n+}$ проводился с помощью программы *TOPOND* [167], являющейся частью программного пакета *CRYSTAL*.

Для оценки поведения электронных свойств нековалентных связей и их влияния на механическое поведение кристаллов была выбрана функция квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r})$, и индикатор концентрации квантового давления, $IQPF(\mathbf{r})$. Для получения их собственных значений (формулы 1.26 и 1.27) выполнялся расчет электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, ее градиентов (градиента электронной плотности, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, и лапласиана электронной плотности, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) и положительно определенной плотности кинетической энергии $t_s(\mathbf{r})$.

Поведение функции $QEP(\mathbf{r})$ при гидростатическом сжатии исследуемых кристаллов исследовалось тремя способами: в плоскости, с помощью построения контурных карт; вдоль направлений, сонаправленных осям крайних значений сжимаемости; в критических точках электронной плотности. Контурные карты $QEP(\mathbf{r})$ строились в информативных для данного анализа плоскостях: для изоструктурных кристаллов делался акцент на плоскости структурных фрагментов, содержащих нековалентные связи; для формиатов металлов также рассматривались плоскости, образованные осями крайних значений линейной сжимаемости, LC_{max} и LC_{min} . При анализе функции $QEP(\mathbf{r})$ вдоль направлений сжимаемостей значения плотности кинетической энергии вдоль линии рассчитывались на основе обобщенного приближения градиента Киржница [128]. Для анализа локальных свойств электронной плотности выполнялся топологический анализ электронной плотности.

Для количественного описания изменения значений $QEP(\mathbf{r}_{cp})$ и $IQPF(\mathbf{r}_{cp})$ в критических точках электронной плотности с ростом гидростатического давления рассчитывались значения относительного и абсолютного изменения квантового электронного давления ($\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{cp})$ и $\Delta QEP(\mathbf{r}_{cp})$ соответственно) и абсолютного изменения индикатора концентрации квантового давления ($\Delta IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$) по формулам:

$$\Delta QEP(\mathbf{r}_{cp}) = QEP(\mathbf{r}_{cp})_{max} - QEP(\mathbf{r}_{cp})_{min}; \quad (2.5)$$

$$\Delta\% QEP(\mathbf{r}_{cp}) = \frac{QEP(\mathbf{r}_{cp})_{max} - QEP(\mathbf{r}_{cp})_{min}}{QEP(\mathbf{r}_{cp})_{min}} \cdot 100\%; \quad (2.6)$$

$$\Delta \text{IQPF}(\mathbf{r}_{\text{cp}}) = \text{IQPF}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{max}} - \text{IQPF}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{min}}; \quad (2.7)$$

Здесь, $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{max}}/\text{IQPF}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{max}}$ – значения функций в критической точке электронной плотности при максимальном гидростатическом сжатии кристалла, $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{min}}/\text{IQPF}(\mathbf{r}_{\text{cp}})_{\text{min}}$ – значения функций в критической точке электронной плотности равновесной структуры, не подверженной сжатию.

В кристаллах гексагалогенбензолов для оценки разницы в значениях квантового электронного давления в критических точках типа кольца и типа связи были рассчитаны значения Δ_{Hal3} :

$$\Delta_{\text{Hal3}} = \text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{ccp}})_{\text{Hal3}} - \text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{bcp}})_{\text{HalB}}, \quad (2.8)$$

где $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{ccp}})_{\text{Hal3}}$ соответствует значению функции $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{cp}})$ в критической точке электронной плотности типа кольца, в центре Hal_3 -синтона, а $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{bcp}})_{\text{HalB}}$ – значению функции в критической точке электронной плотности наиболее прочной галогенной связи Hal_3 -синтона.

Для сравнения электронных характеристик нитросоединений с разными ориентациями нитрогрупп значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$, лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$, плотности кинетической и потенциальной энергии $g(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ и $v(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ в критических точках электронной плотности вычислялись на основе полученных волновых функций с помощью *TOPOND* для кристаллических структур и *MultiWFN* [168] для изолированных молекул. Значения и относительные позиции минимумов лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ анализировались в области внешней электронной оболочки атомов O и N вдоль линии связи O...N. Вдоль этой же линии оценивалась диспозиция минимумов электростатического потенциала $\phi(\mathbf{r})_{\text{min}}$ и электронной плотности $\rho(\mathbf{r})_{\text{min}}$. Рассчитана разность между значениями минимумов лапласиана электронной плотности $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O))$, соответствующих внешней электронной оболочке O и N, вычисленные для кристалла и молекулы.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование структуры и свойств изоструктурных галогенсодержащих кристаллов при гидростатическом сжатии

Первая часть диссертационной работы посвящена исследованию свойств изоструктурных галогенсодержащих кристаллов при моделировании гидростатического сжатия с целью установления влияния типа нековалентных связей на механические свойства кристаллов, а также влияния галогена на сжимаемость кристаллов [169-170]. В качестве объектов исследования были выбраны изоструктурные кристаллы гексагалогенбензолов (рисунок 3.1) и дигалогенидов (рисунок 3.2) ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I), содержащие в кристаллической структуре нековалентные связи разных типов: как $\text{Hal}\dots\text{Hal}$ галогенные связи (HalV), так и межслоевые и внутрислоевые $\text{Hal}\dots\text{Hal}$ ван-дер-ваальсовы взаимодействия I типа (VdW_{MC} и VdW_{BC} соответственно).

Кристаллическая структура исследуемых C_6Hal_6 характеризуется стопочной укладкой ароматических колец с межстопочными взаимодействиями атомов галогенов типа «стэкинг» и почти ортогональными им Hal_3 -синтонами, образованными тремя типичными $\text{Hal}\dots\text{Hal}$ галогенными связями (рисунок 3.1).

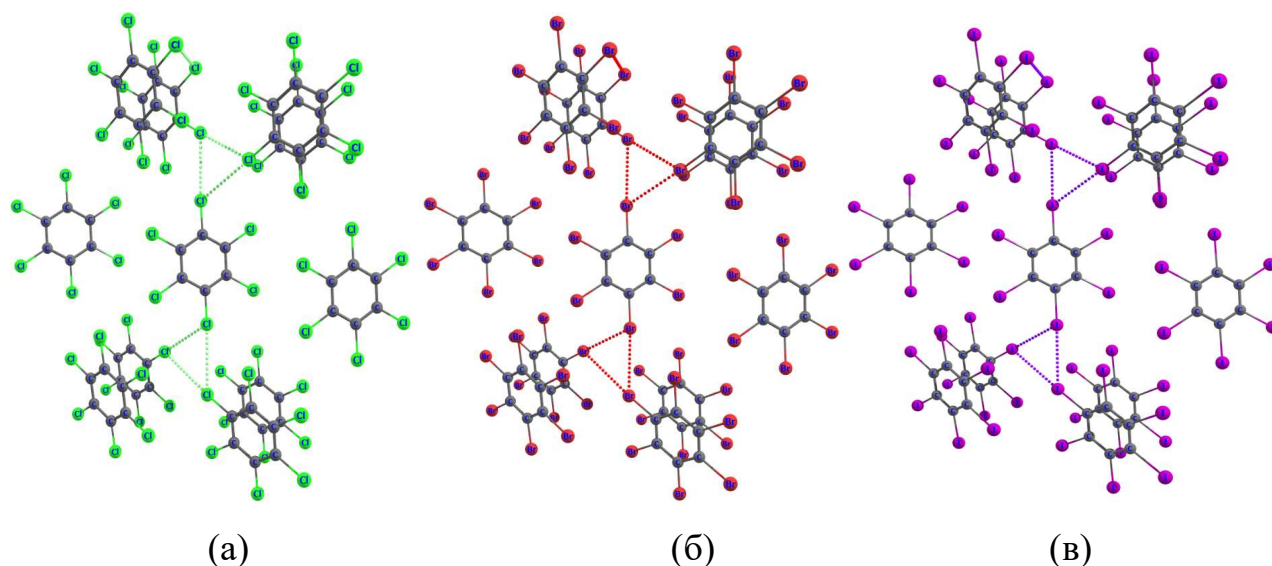


Рисунок 3.1 – Фрагмент кристаллической структуры (а) C_6Cl_6 , (б) C_6Br_6 и (в) C_6I_6 , включающий Hal_3 -синтоны, образованные тремя

$\text{Hal}\dots\text{Hal}$ галогенными связями

Кристаллы дигалогенидов характеризуются слоевой структурой, образованную молекулами дигалогенидов, связанных между собой Hal...Hal галогенными связями и VdW_{bc} и соединенных между собой VdW_{mc} (рисунок 3.2).

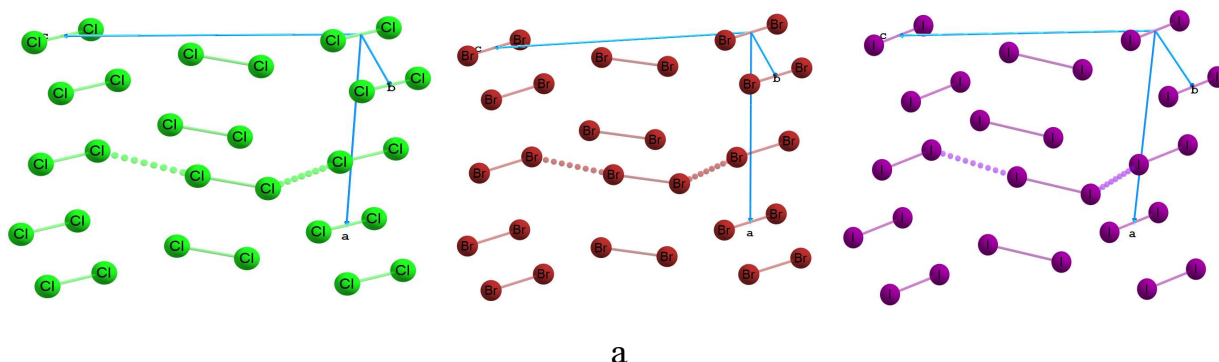


Рисунок 3.2 – Фрагмент кристаллической структуры с галогенными связями в кристаллах (а) Cl_2 , (б) Br_2 , и (в) I_2

3.1.1 Пространственные зависимости модулей упругостей в кристаллах гексагалогенбензолов и дигалогенидов

Пространственное распределение модуля Юнга для кристаллов Hal_2 (рисунок 3.3) показало наличие двух направлений минимальной одноосной сжимаемости UC_{min} , которые расположены относительно друг друга под острым углом ($\sim 76^\circ$) и ориентированы в плоскости bc . Под таким же углом друг к другу ориентированы два одинаковых кристаллических мотива из цепочек молекул дигалогенидов, соединённых между собой чередующимися ковалентной и галогенной связями ($Hal...Hal-Hal...Hal$) и образующих общий слой (рисунок 3.4). Вероятно, именно эти мотивы оказывают наибольшее сопротивление кристаллов Hal_2 внешнему одноосному напряжению.

Ось максимальной одноосной сжимаемости UC_{max} направлена перпендикулярно оси минимальной линейной сжимаемости LC_{min} , также в плоскости вышеупомянутого слоя. Отмечено, что в кристаллах дигалогенидов все ковалентные связи и $HalV$ направлены под достаточно большими углами ($>50^\circ$) именно к оси UC_{max} . Таким образом, при одноосном сжатии вдоль условных слоев сближение «зигзагов» с галогенными связями должно происходить легче, чем при одноосном сжатии вдоль слоёв. Тем не менее несмотря на расстояние между

слоями не более 3,1 Å для кристалла Cl_2 , линейная сжимаемость LC максимальна ортогонально этим слоям; в этом же направлении доминируют ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

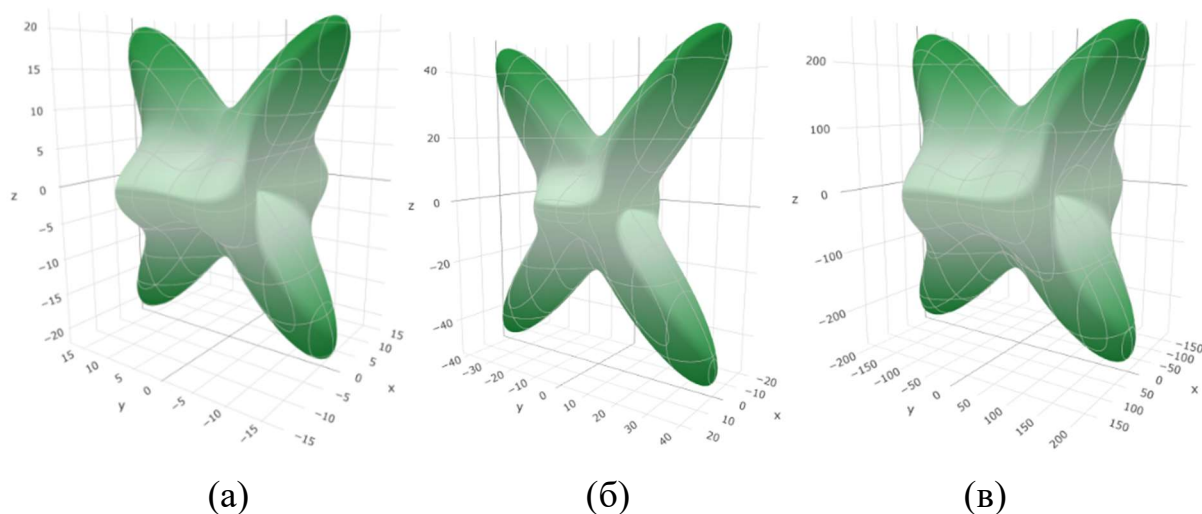


Рисунок 3.3 – Пространственные зависимости модуля Юнга для кристаллов: (а) Cl_2 , (б) I_2 , при отсутствии внешнего давления, (в) I_2 , при внешнем давлении 20 ГПа.

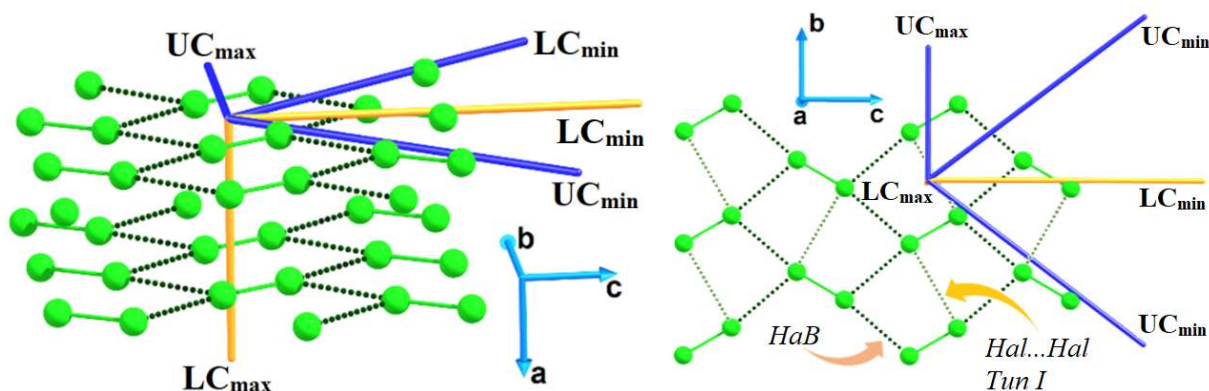


Рисунок 3.4 – Направления осей минимальной и максимальной одноосной (UC) и линейной (LC) сжимаемости в кристаллической структуре Cl_2

Анизотропия как одноосной A_{UC} , так и линейной A_{LC} сжимаемости в кристаллах Hal_2 увеличивается порядке от Cl к I (таблица 3.1). Имея относительно высокие для молекулярных кристаллов минимальные значения модуля Юнга ($E = 5,1$ ГПа для Cl_2 и $E = 11,5$ ГПа для I_2) (рисунок 3.5) и сравнительно небольшие значения A_{LC} , A_{UC} эти кристаллы можно назвать скорее хрупкими, чем пластичными. Это подтверждается физическими свойствами Hal_2 , например,

кристаллов йода при нормальных условиях. Анизотропия одноосной сжимаемости кристаллов NaI_2 уменьшается лишь немного (таблица 3.1), но при этом наблюдается более значительное уменьшение анизотропии линейной сжимаемости, особенно для кристалла I_2 . Это может быть объяснено низким значением минимальной линейной сжимаемостью LC_{\min} для кристаллов Br_2 и I_2 (даже при отсутствии гидростатического давления) и малым снижением этой величины при моделировании гидростатического давления, тогда как величина максимальной линейной сжимаемости LC_{\max} уменьшается сильнее и сходным образом для всех NaI_2 .

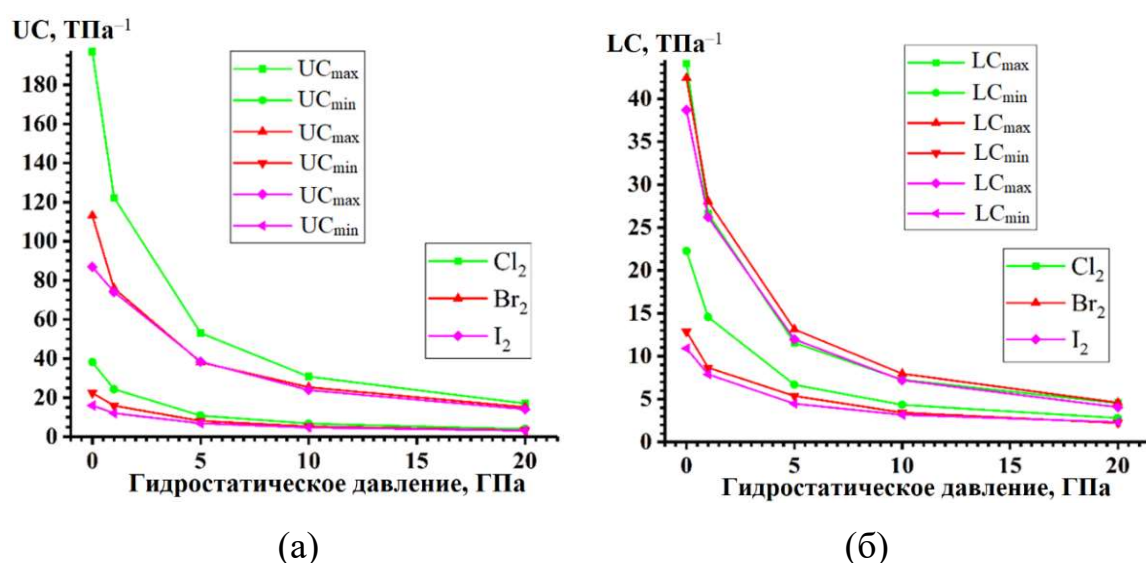


Рисунок 3.5 – Изменение крайних величин (а) одноосной (UC) и (б) линейной (LC) сжимаемости кристаллов NaI_2 при их гидростатическом сжатии

Таблица 3.1 –Изменение анизотропии модулей упругости при гидростатическом сжатии кристаллов C_6NaI_6 и NaI_2

| Гидростатическое давление, ГПа | A_{UC} | A_{LC} | A_{UC} | A_{LC} |
|--------------------------------|---------------|----------|-------------------------|----------|
| | Cl_2 | | C_6Cl_6 | |
| 0 | 5,16 | 1,98 | 6,79 | 2,12 |
| 1 | 5,03 | 1,83 | 5,31 | 2,26 |
| 5 | 4,88 | 1,73 | 4,20 | 2,22 |
| 10 | 4,56 | 1,68 | 3,71 | 2,08 |
| 20 | 4,28 | 1,62 | 3,21 | 1,89 |

Продолжение таблицы 3.1

| Гидростатическое давление, ГПа | A_{UC} | A_{LC} | A_{UC} | A_{LC} |
|-----------------------------------|-----------------|----------|--------------------------------|----------|
| | Br ₂ | | C ₆ Br ₆ | |
| 0 | 5,03 | 3,29 | 5,58 | 2,23 |
| 1 | 4,78 | 3,24 | 4,95 | 2,38 |
| 5 | 4,70 | 2,45 | 4,18 | 2,43 |
| 10 | 4,71 | 2,33 | 3,72 | 2,23 |
| 20 | 4,50 | 2,06 | 3,24 | 1,93 |
| | I ₂ | | C ₆ I ₆ | |
| 0 | 5,43 | 3,54 | 5,48 | 3,13 |
| 1 | 6,14 | 3,32 | 5,00 | 3,02 |
| 5 | 5,61 | 2,68 | 4,18 | 2,70 |
| 10 | 5,00 | 2,26 | 3,61 | 2,19 |
| 20 | 4,51 | 1,73 | 3,12 | 1,91 |

Иная картина отмечена для изоструктурных кристаллов гексагалогенбензолов. Поведение величин анизотропии A_{LC} при смене галогена такое же, как и для дигалогенидов: $Cl < Br < I$ (см. таблицу 3.1); при этом значения A_{UC} расположены в обратном порядке: $I < Br < Cl$. Это может быть связано с более существенным отличием величин максимальной и минимальной одноосной сжимаемости для разных галогенов. Две пространственные оси UC_{max} ориентированы под большим углом как к молекулярным стопкам из ароматических колец, так и к Hal_3 -синтонам и практически не меняют своего направления в кристаллах C_6Hal_6 при их гидростатическом сжатии. Ось минимальной одноосной сжимаемости UC_{min} ориентирована почти вдоль Hal_3 -синтонов (рисунки 3.6-3.7). Обратная тенденция для анизотропии линейной сжимаемости в ряду гексагалогенбензолов связана с более существенными различиями в величинах LC_{min} при более близких значениях LC_{max} . Ось минимальной линейной сжимаемости LC_{min} при этом также ориентирована вдоль Hal_3 -синтонов, а ось LC_{max} направлена ортогонально ей, вдоль молекулярных стопок. Таким образом, в ряду изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 наблюдается практически одинаковое поведение как для линейной, так и для одноосной сжимаемости вдоль плоскостей

Hal₃-синтонов, тогда как вдоль стопок молекул, связанных межстопочными VdW_{MC}, сжимаемость преимущественно зависит от сорта галогена и типа деформации кристалла.

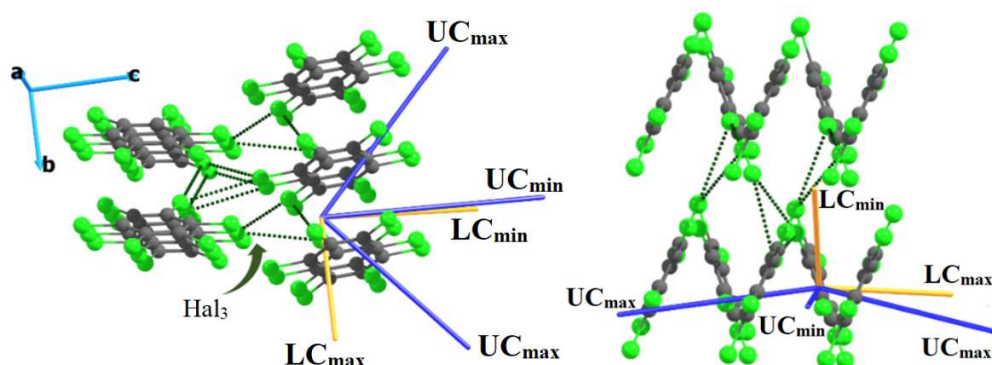


Рисунок 3.6 – Направления осей минимальной и максимальной одноосной (UC) и линейной (LC) сжимаемости в кристаллических структурах C₆Hal₆

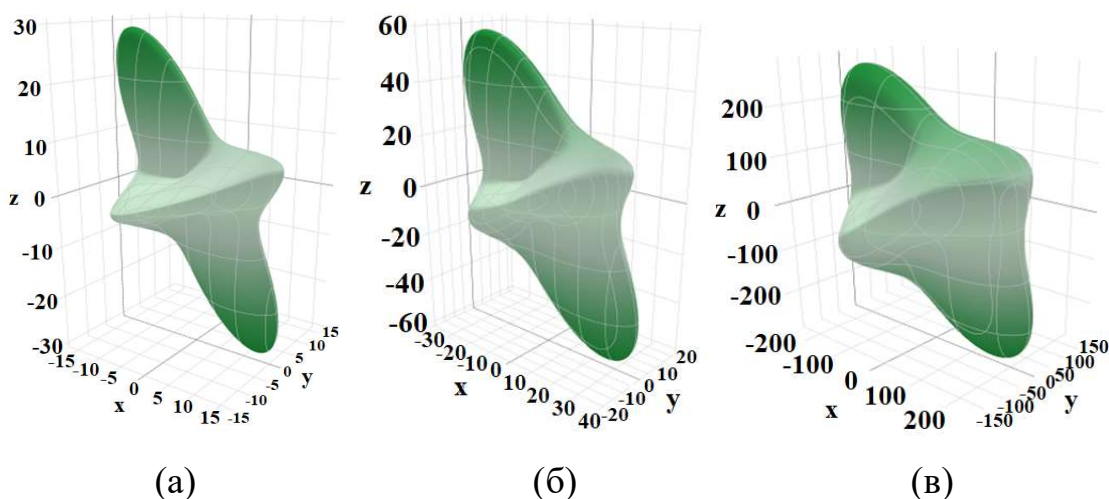


Рисунок 3.7 – Пространственные зависимости модуля Юнга для кристаллов: (а) C₆Cl₆, (б) C₆I₆, при отсутствии гидростатического давления, (в) C₆I₆, при гидростатическом давлении 20 ГПа

Для изоструктурных C₆Hal₆ оси наименьшей линейной сжимаемости LC_{min} всегда ориентированы в плоскости, параллельной «поясу жесткости», соответствующему расположению Hal₃-синтонов (рисунок 3.8). При гидростатическом сжатии кристаллов до 20 ГПа анизотропия A_{UC} уменьшается в ~2 раза. Наибольшее падение анизотропии A_{LC} в ряду гексагалогенбензолов обнаружено для кристалла C₆I₆. Это может быть объяснено сильно уменьшающейся величиной максимальной линейной сжимаемости LC_{max} (см.

таблицу 3.1). При моделировании гидростатического сжатия кристалла C_6Cl_6 отмечено наибольшее уменьшение значений как LC_{min} (в 8,7 раза), так и UC_{max} (в 20,7 раза); при этом значение UC_{min} уменьшается в ~ 10 раз (рисунок 3.9). Наибольшие расчётные величины UC_{max} и A_{UC} (см. таблицу 3.1) для равновесной структуры кристалла C_6Cl_6 объясняют наибольшее им проявление относительной мягкости при стандартных условиях, особенно вдоль молекулярных стопок, что было отмечено ранее экспериментально [171]. Важно отметить, что крайние величины обоих типов сжимаемости, так и их анизотропия становятся достаточно близкими для всех изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 при их сжатии до 20 ГПа.

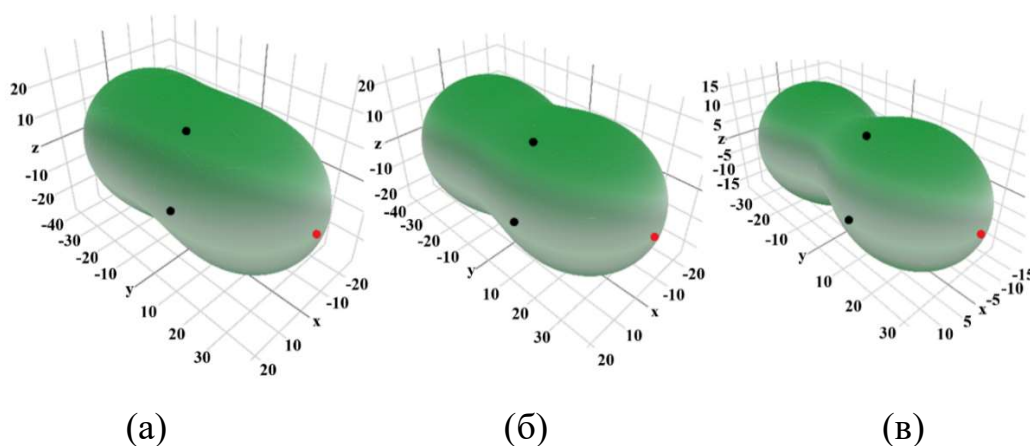


Рисунок 3.8 – Пространственные зависимости линейной сжимаемости для кристаллов (а) C_6Cl_6 , (б) C_6Br_6 и (в) C_6I_6 и видимые положения, соответствующие трем NaV NaI_3 -синтонов

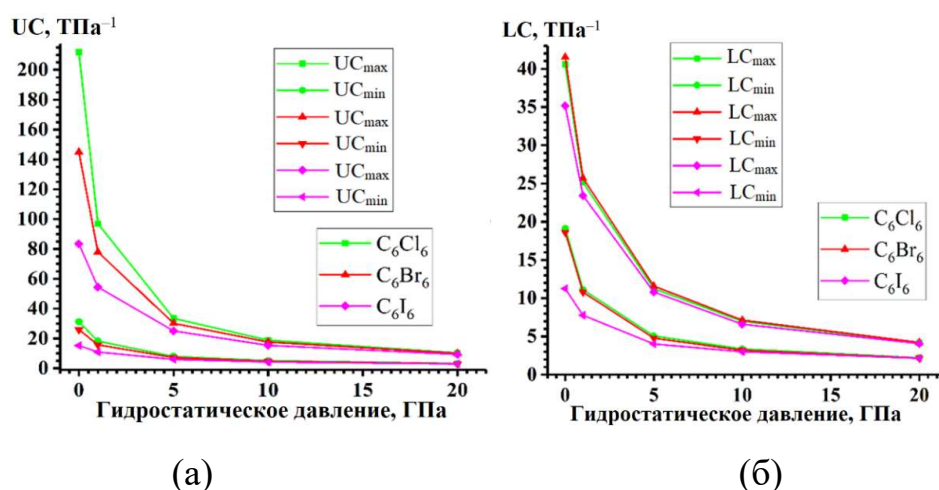


Рисунок 3.9 – Изменение крайних величин (а) одноосной (UC) и (б) линейной (LC) сжимаемости кристаллов C_6Hal_6 при их гидростатическом сжатии

3.1.2 Анализ изменения квантового электронного давления для разных типов нековалентных связей при гидростатическом сжатии кристаллов

Для подтверждения точности используемых приближений для одного из исследуемых кристаллов, C_6Cl_6 , были построены контурные карты распределения квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$, построенные на основе экспериментальной электронной плотности, полученной прецизионным рентгеноструктурным анализом [155], и расчетной электронной плотности с использованием одного и того же выражения (1.26) [169]. Оценка «экспериментального» квантового электронного давления реализовывалась с помощью программы *WinXPRO* 3.4.11 [172]. Электронная плотность и ее производные были выражены в терминах мультипольной модели Хансена и Коппенса [173] и атомных электронных волновых функций Макки и Коппенса [174]. Плотность кинетической энергии электронов рассчитывалась в приближении Киржница [175], а обменный вклад в квантовое электронное давление был получен с использованием локального обменного потенциала фон Барта-Хидина [176].

Анализ распределения $QEP(\mathbf{r})$ на полученных картах показал практически идентичную картину в межатомном пространстве Cl_3 -синтонов (рисунок 3.10). В критических точках электронной плотности галогенных связей $Cl...Cl$ и в критических точках электронной плотности $(3, +1)$ Cl_3 -синтона значения $QEP(\mathbf{r})$, полученные как из экспериментальной электронной плотности [155], так и из рассчитанной [169], также хорошо согласуются (таблица 3.2). Таким образом, квантовое электронное давление, полученное с помощью DFT-расчетов электронной плотности выбранным методом, подходит для дальнейшего анализа.

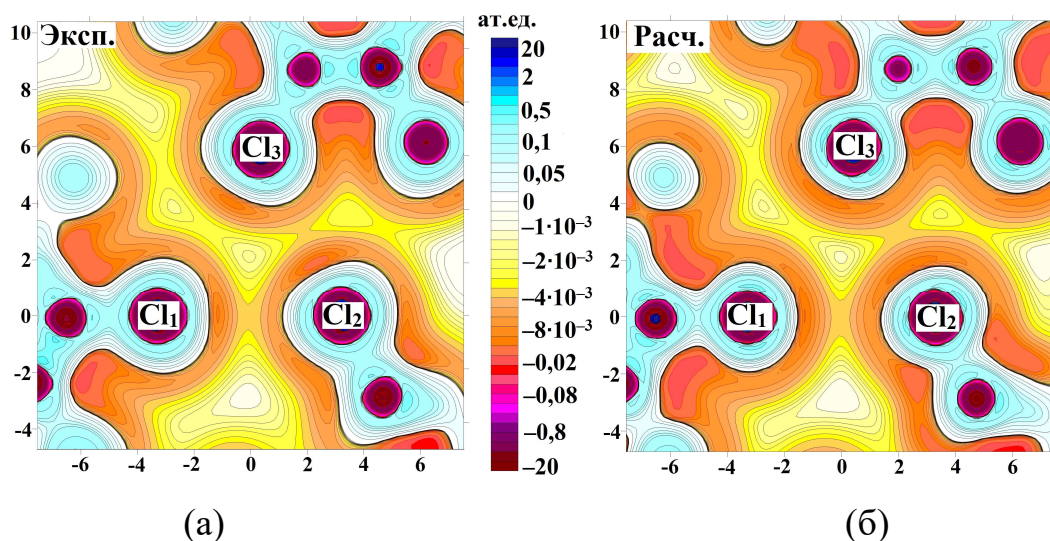


Рисунок 3.10 – Контурные карты $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости Cl_3 -синтонов: реконструкция по (а) экспериментальной и (б) расчетной электронной плотности

Таблица 3.2 – Экспериментальные и расчетные значения электронной плотности и квантового электронного давления в \mathbf{r}_{cp} и \mathbf{r}_{cp} в кристалле C_6Cl_6

| Критическая точка | $\rho(\mathbf{r}_{cp})_{расч.}$, ат.ед. | $\rho(\mathbf{r}_{cp})_{эксп.}$, ат.ед. |
|--------------------------|--|--|
| Cl...Cl НаВ | 3,476 | 3,447 |
| C–Cl ковалентная | 1,713 | 1,712 |
| Cl...Cl «стэкинг» | 3,711 | 3,763 |
| Cl_3 -синтон | 0,002 | 0,003 |
| Бензольное кольцо, C_6 | 0,019 | 0,022 |
| Критическая точка | $QEP(\mathbf{r}_{cp})_{расч.}$, ат.ед. | $QEP(\mathbf{r}_{cp})_{эксп.}$, ат.ед. |
| Cl...Cl НаВ | 3,476 | 3,447 |
| C–Cl ковалентная | 1,713 | 1,712 |
| Cl...Cl «стэкинг» | 3,711 | 3,763 |
| Cl_3 -синтон | –0,001 | –0,001 |
| Бензольное кольцо, C_6 | –0,020 | –0,016 |

Анализ распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости Na_3 -синтона для кристаллов C_6Na_6 и в плоскости, образованной $Na...Na$ галогенными связями и внутрислоевыми VdW, для кристаллов Na_2 показал следующие особенности поведения функции (рисунки 3.11-3.12). Ковалентные связи характеризуются значениями $QEP(\mathbf{r})$ больше нуля. Данное наблюдение можно интерпретировать положительным квантовым вкладом в локальную внутреннюю энергию

электронного континуума как фактора, препятствующего сжатию ковалентных связей. Для Hal_3 -синтонов и нековалентных связей значения $\text{QEP}(\mathbf{r})$ всегда ниже нуля. Это объясняется компенсацией роста внешнего сжатия электронного континуума квантовыми вкладами в локальную внутреннюю энергию, что увеличивает электронную плотность в результате сокращения межмолекулярных расстояний в кристалле. Таким образом, отрицательные области $\text{QEP}(\mathbf{r})$ выявляют значительно большую «мягкость» галогенных связей и стэкинг-взаимодействий по сравнению с ковалентными связями. Сравнение распределения квантового электронного давления $\text{QEP}(\mathbf{r})$ в плоскости Hal_3 -синтонов гексагалогенбензолов показал, что $\text{QEP}(\mathbf{r})$ в I_3 -синтоне, в отличие от Cl_3 - и Br_3 -синтонов, характеризуется более равномерным распределением $\text{QEP}(\mathbf{r})$.

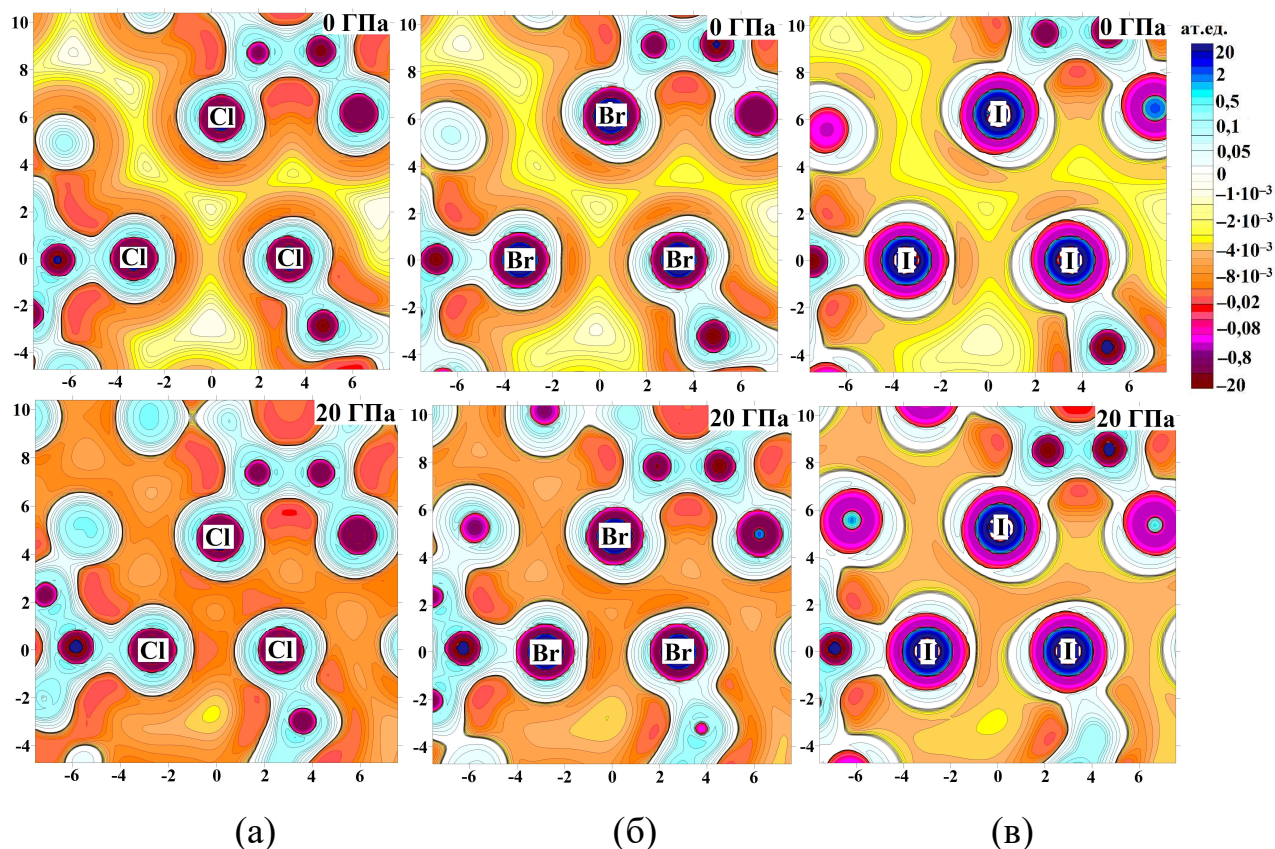


Рисунок 3.11 – Карты распределения $\text{QEP}(\mathbf{r})$ в плоскости Hal_3 -синтона кристаллов: (а) C_6Cl_6 , (б) C_6Br_6 и (в) C_6I_6 , для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 20 ГПа (шкала в борах)

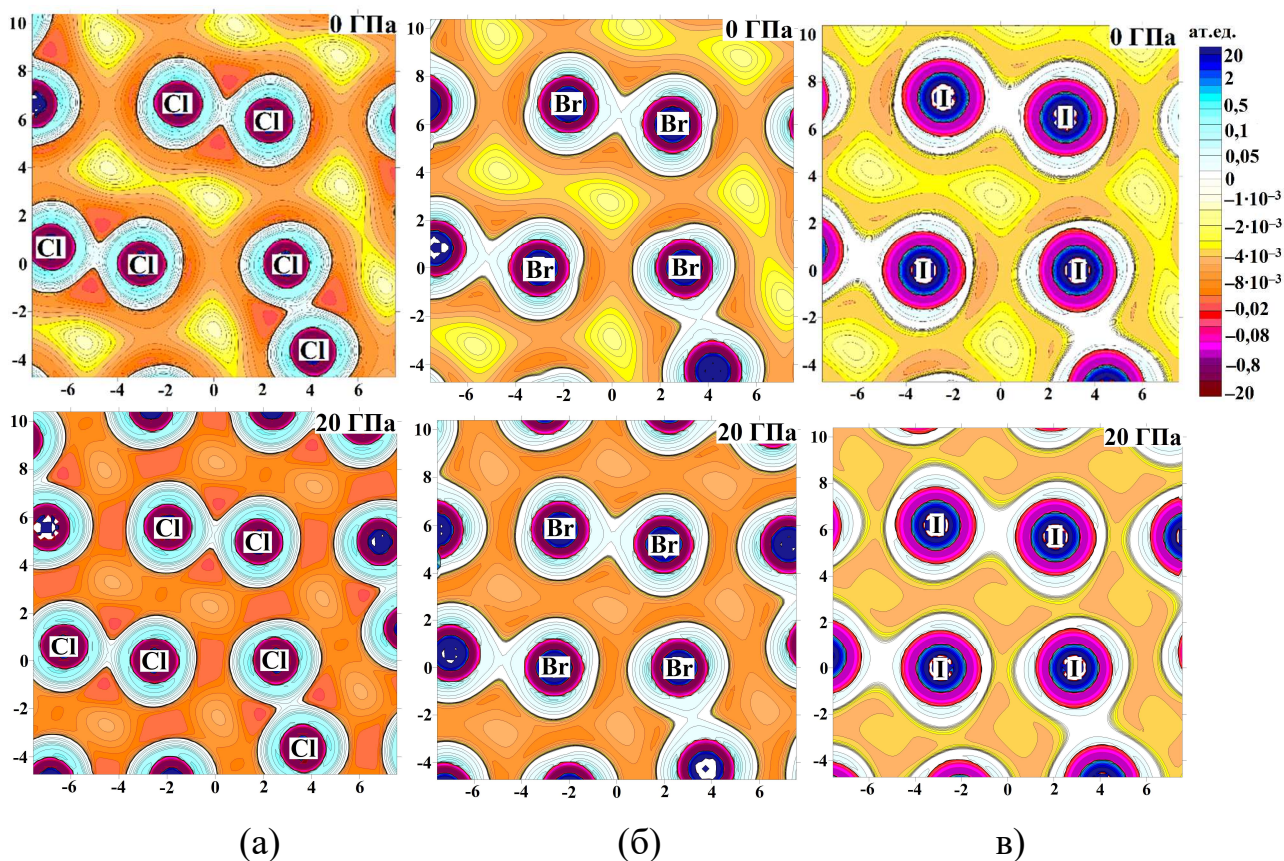


Рисунок 3.12 – Карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости, образованной $NaI \dots NaI$ $NaBr$ и $VdW_{вс}$, в кристаллах: (а) Cl_2 , (б) Br_2 и (в) I_2 , для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 20 ГПа (шкала в борах)

Моделирование внешнего гидростатического сжатия исследуемых кристаллов показало неоднородное изменение квантового электронного давления в межмолекулярном пространстве кристаллов: функция меняется по-разному для разных типов связей и областей. Это отражает различный отклик на внешнее напряжение различных связей при одних и тех же значениях приложенного внешнего давления, что говорит о том, что одни и те же структурные фрагменты, связанные различными типами нековалентных связей, могут по-разному влиять на сжимаемость всего кристалла в данном направлении.

Анализ распределения функции $IQPF(\mathbf{r})$ для кристаллов дигалогенидов и гексагалогенбензолов показал следующее (рисунки 3.13-3.14). Так как значения индикатора лежат в пределах $0 \leq IQPF(\mathbf{r}) \leq 1$, то для рассматриваемых типов связей характерны положительные значения функции, отличающиеся по величине. Для ковалентных связей значения индикатора принимают значения больше 0,5, что

соответствует положительным значениям $QEP(\mathbf{r})$ и, по определению, данному в [129], являются «сжатыми», сопротивляющимися дальнейшему сжатию. Межмолекулярное пространство, включающее нековалентные связи, имеет значения $IQPF(\mathbf{r}) < 0,5$, что соответствует отрицательным значениям $QEP(\mathbf{r})$ и являются «растянутыми», т.е. имеют потенциал к сжатию. Отмечено, что значения $IQPF(\mathbf{r})$ в рассматриваемой плоскости растут в ряду галогенов $Cl < Br < I$ как для гексагалогенбензолов, так и для дигалогенидов.

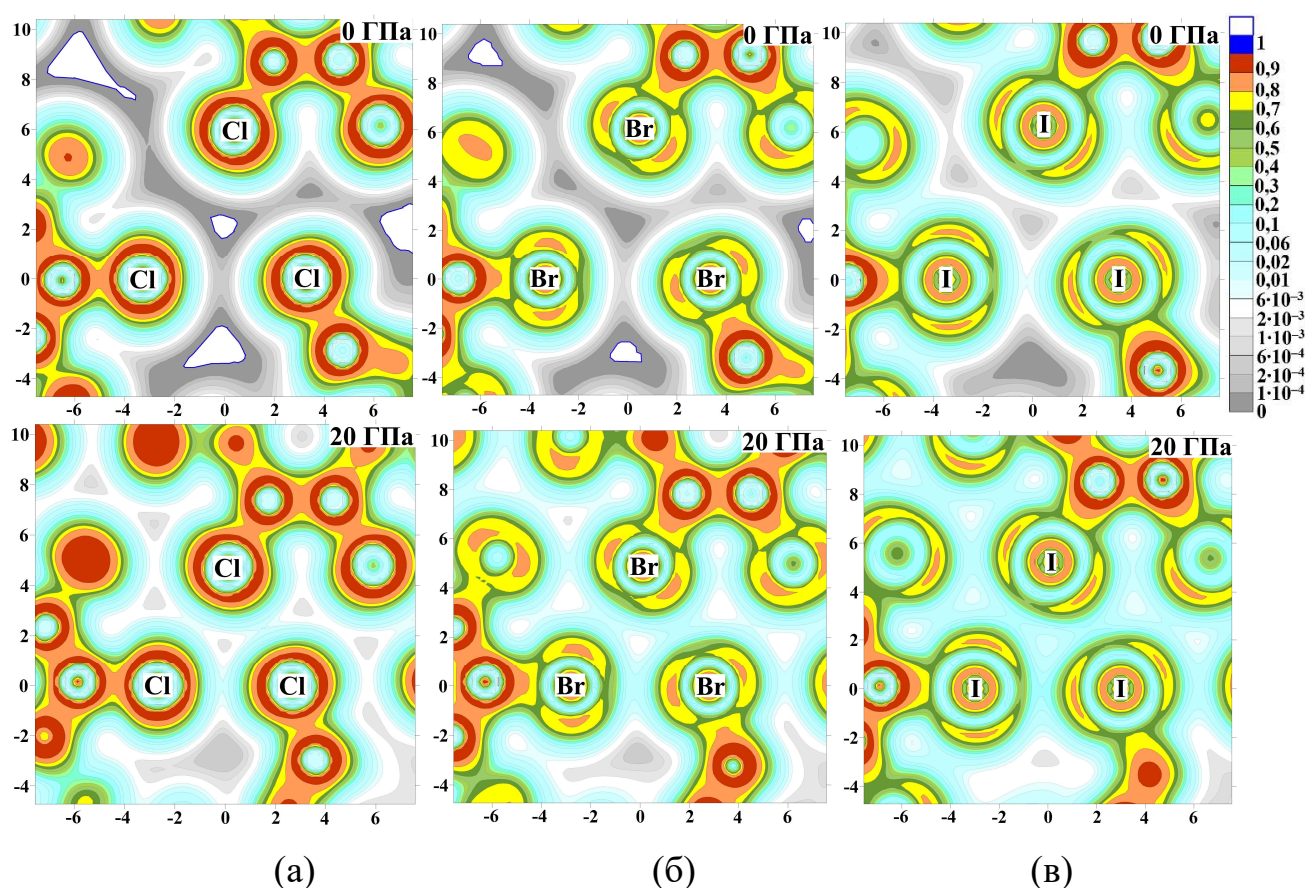


Рисунок 3.13– Карты распределения $IQPF(\mathbf{r})$ в плоскости NaI_3 -синтона кристаллов: (а) C_6Cl_6 , (б) C_6Br_6 и (в) C_6I_6 , для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 20 ГПа (шкала в борах)

При работе с данной функцией были отмечены артефакты при определении значений функции в областях с низкой концентрацией электронной плотности ($\approx < 0,002$ ат.ед): в данных областях наблюдалось завышение значений $IQPF(\mathbf{r})$ до максимального значения. В связи с этим данные области вырезались (белые области с синими границами на контурных картах).

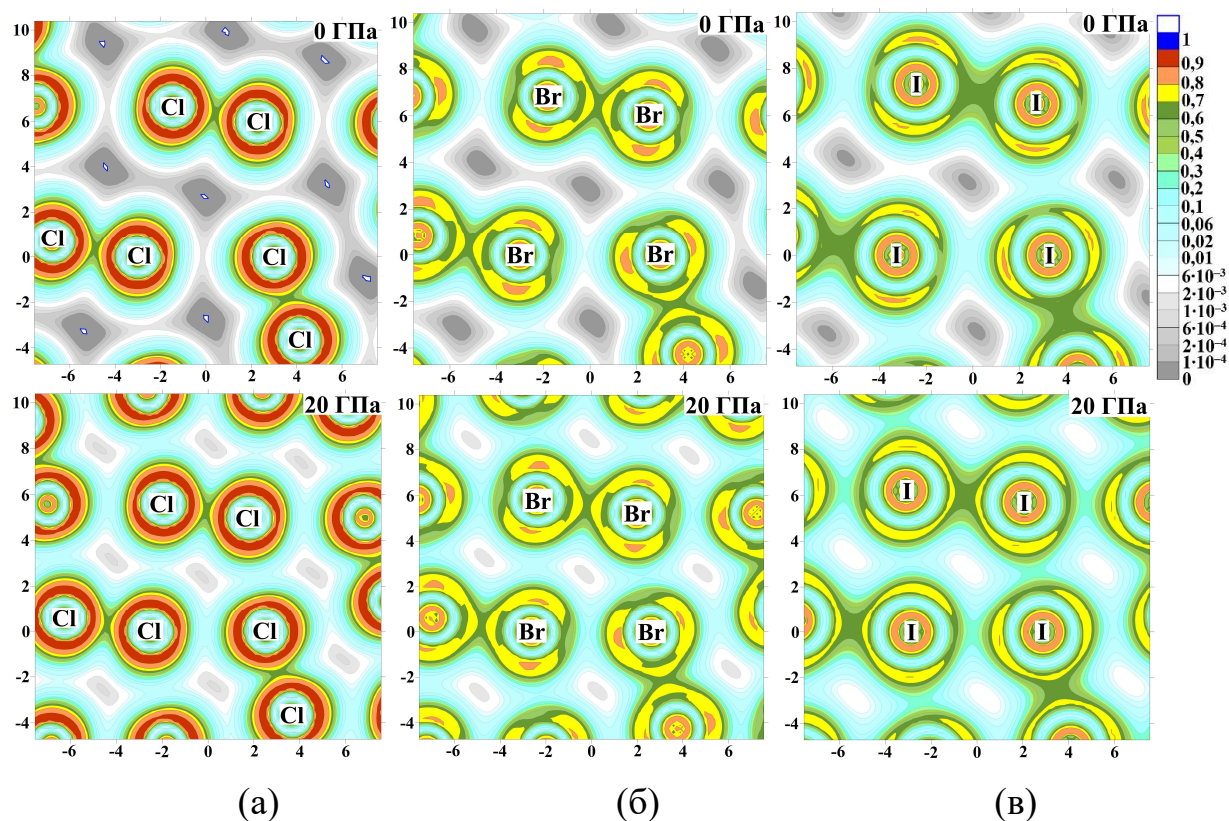


Рисунок 3.14 – Карты распределения $\text{IQPF}(\mathbf{r})$ в плоскости, образованной $\text{NaI} \dots \text{NaI}$ NaV и $\text{VdW}_{\text{вс}}$ в кристаллах: (а) Cl_2 , (б) Br_2 и (в) I_2 , для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 20 ГПа (шкала в борах)

С ростом гидростатического сжатия наблюдается рост значений $\text{IQPF}(\mathbf{r})$ в межмолекулярном пространстве. Это связано с укорачиванием нековалентных связей, сближением молекул и ростом значений электронной плотности. В регионах неподеленных электронных пар галогенов размер областей повышенных значений $\text{IQPF}(\mathbf{r})$ уменьшается с ростом гидростатического давления до 20 ГПа, при этом значения в этих областях повышаются. Отмечено, что наибольший рост функции происходит в областях пониженных значений $\text{IQPF}(\mathbf{r})$. Таким образом, с ростом гидростатического давления распределение $\text{IQPF}(\mathbf{r})$ становится более равномерным, что согласуется с уменьшением анизотропии модулей упругости исследуемых кристаллов.

Анализ изменения функции квантового электронного давления в критических точках электронной плотности $\Delta\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ с увеличением внешнего гидростатического сжатия позволил сравнить свойства разных типов связей в изоструктурных кристаллах. Для ковалентных связей положительные значения

$QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ увеличиваются по мере увеличения внешнего сжатия. С ростом гидростатического давления положительные значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ в критических точках C–Hal и Hal–Hal ковалентных связей изоструктурных кристаллов увеличиваются (рисунок 3.15). Отмечено, что хоть и абсолютные значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ 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 $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ уменьшаются в порядке $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Аналогичным образом изменяются значения функции $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ (рисунок 3.16).

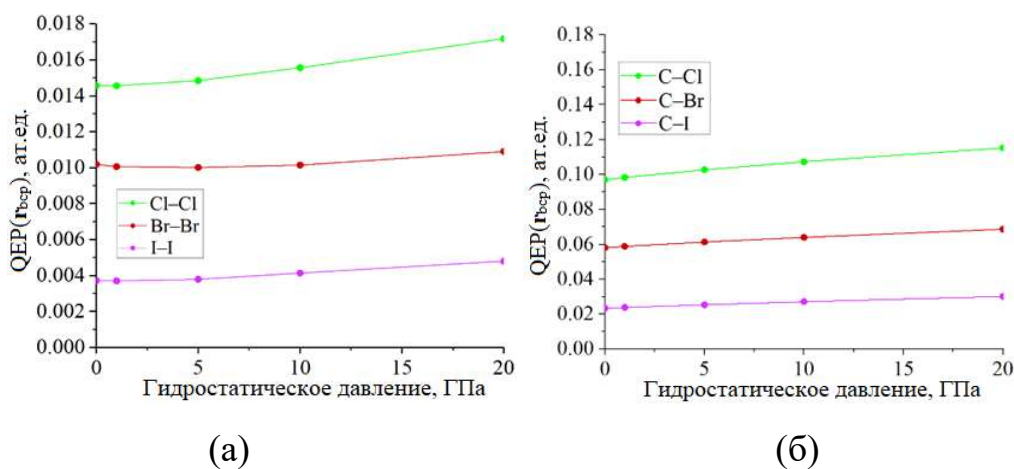


Рисунок 3.15 – Изменение $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ (а) Hal–Hal ковалентной связи в кристаллах NaI_2 и (б) C–Hal ковалентной связи в кристаллах C_6NaI_6 с ростом гидростатического давления

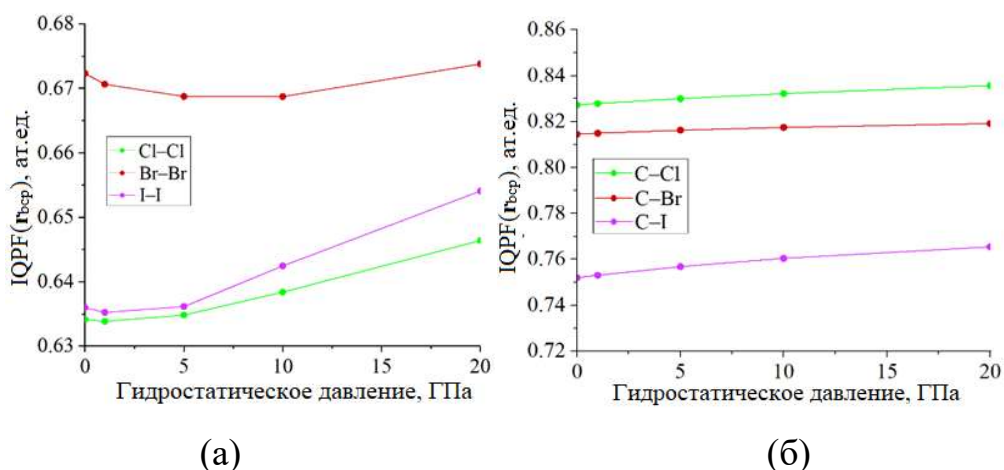


Рисунок 3.16 – Изменение $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ (а) Hal–Hal ковалентной связи в кристаллах NaI_2 и (б) C–Hal ковалентной связи в кристаллах C_6NaI_6 с ростом гидростатического давления

Для $\text{Hal}\dots\text{Hal}$ галогенных связей в рассматриваемых кристаллах с увеличением моделируемого гидростатического давления отрицательные значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ становятся уменьшаются, становясь более отрицательными, а порядок их абсолютных величин зависит от сорта галогена и ориентации галогенной связи в структурном мотиве. В рядах Hal_2 и C_6Hal_6 значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ для HalV располагаются в порядке увеличения от Cl к I (рисунок 3.17). С ростом гидростатического сжатия различия в абсолютном изменении значений $\Delta QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ существенно усиливаются в обоих рядах изоструктурных кристаллов, но относительное изменение $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ с давлением значительно больше в кристаллах C_6Hal_6 (таблицы 3.3-3.4). Это наблюдение хорошо коррелирует с изменением величин одноосной сжимаемости UC_{max} и UC_{min} , которые при моделировании сжатия кристаллов сильнее изменяются в изоструктурном ряду гексагалогенбензолов, по сравнению с рядом дигалогенидов (см. таблицу 3.1). Наибольшее изменение $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ среди HalV гексагалогенбензолов обнаружено для $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ галогенной связи. В соответствии с физическим смыслом квантового электронного давления, величина его относительного изменения $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ позволяет оценить потенциал сжимаемости данной связи при заданном гидростатическом давлении. Установлено, что с ростом абсолютных величин квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$, падает потенциал сжимаемости химических связей.

Взаимодействия I типа не относятся к галогенным связям, так как в них, как правило, не задействован электрофильный сайт галогена, а неподеленные электронные пары галогенов ориентированы друг на друга. В кристаллах гексагалогенбензолов к таким взаимодействиям относятся межслоевые внутрислоевые взаимодействия ($VdW_{\text{мс}}$), ориентированные вдоль оси максимальной линейной сжимаемости LC_{max} . Для дигалогенидов это как $VdW_{\text{мс}}$, ориентированные под сравнительно небольшим острым углом к LC_{max} , так и $VdW_{\text{вс}}$, лежащие в одной плоскости с HalV .

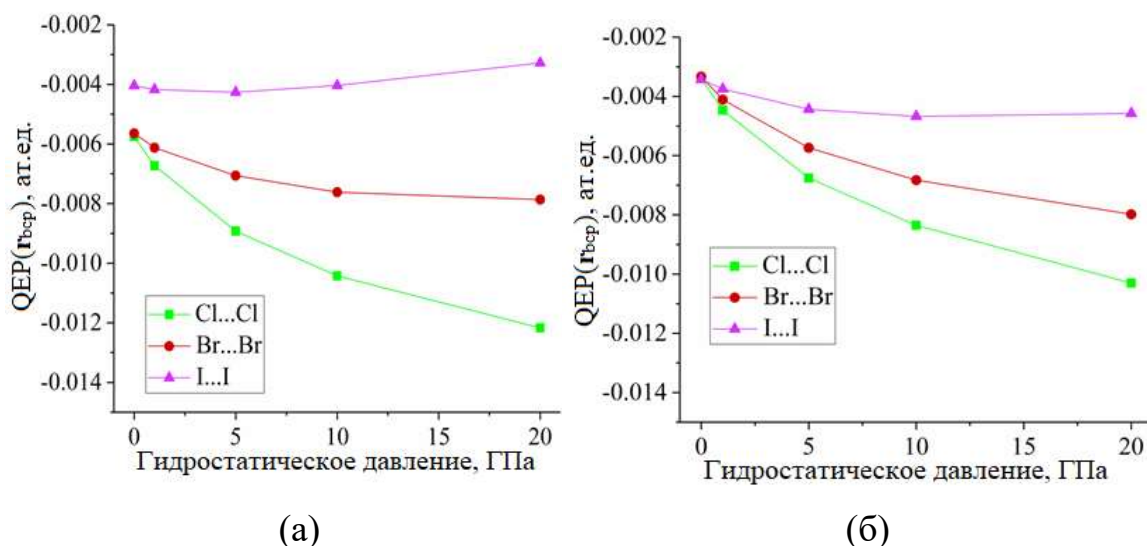


Рисунок 3.17 – Изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для галогенных связей в кристаллах: (а) NaI_2 , $NaI\dots NaI$ связи, (б) C_6NaI_6 , $NaI\dots NaI$ связи NaI_3 -синтона с ростом гидростатического давления

Таблица 3.3 – Значения абсолютных и относительных изменений квантового электронного давления ($\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ (2.5) и $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ (2.6) соответственно) в кристаллах NaI_2 с ростом гидростатического давления от 0 до 20 ГПа

| Тип связи | $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед. | $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, % |
|---------------------|--|-------------------------------------|
| Cl_2 | | |
| Cl–Cl, ковалентная | 0,003 | 17,9 |
| Cl...Cl, HaB | 0,006 | 111,6 |
| Cl...Cl, VdW_{bc} | 0,006 | 200,6 |
| Cl...Cl, VdW_{mc} | 0,005 | 225,2 |
| Br_2 | | |
| Br–Br, ковалентная | 0,001 | 7,0 |
| Br...Br, HaB | 0,002 | 39,4 |
| Br...Br, VdW_{bc} | 0,004 | 114,4 |
| Br...Br, VdW_{mc} | 0,004 | 192,7 |
| I_2 | | |
| I–I, ковалентная | 0,001 | 29,1 |
| I...I, HaB | 0,001 | 18,9 |
| I...I, VdW_{bc} | 0,002 | 67,0 |
| I...I, VdW_{mc} | 0,002 | 120,0 |

Таблица 3.4 – Значения абсолютных и относительных изменений квантового электронного давления ($\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ и $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ соответственно) в кристаллах C_6Hal_6 с ростом гидростатического давления от 0 до 20 ГПа

| Тип связи | $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед. | $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, % |
|----------------------------|--|-------------------------------------|
| C_6Cl_6 | | |
| C–Cl, ковалентная | 0,018 | 18,9 |
| Cl...Cl, HaB | 0,007 | 256,6 |
| Cl...Cl, VdW _{mc} | 0,005 | 216,4 |
| C_6Br_6 | | |
| C–Br, ковалентная | 0,011 | 18,3 |
| Br...Br, HaB | 0,005 | 187,0 |
| Br...Br, VdW _{mc} | 0,004 | 160,0 |
| C_6I_6 | | |
| C–I, ковалентная | 0,007 | 29,4 |
| I...I, HaB | 0,002 | 57,3 |
| I...I, VdW _{mc} | 0,002 | 109,7 |

Анализ поведения значений функций $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ и $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для $Hal...Hal$ ван-дер-ваальсовых взаимодействий I типа при гидростатическом сжатии изоструктурных кристаллов C_6Hal_6 и Hal_2 показал следующее. Изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ при гидростатическом сжатии для $Hal...Hal$ VdW (рисунок 3.18) происходит подобно $Hal...Hal$ HaB (см. рисунок 3.17), но при этом значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ галогенных связей, как правило, имеют более низкие отрицательные (менее отрицательные) значения. В ряду гексагалогенбензолов 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 межслоевые VdW_{mc}, лежащие вдоль оси LC_{max} . Таким образом, можно сделать вывод, что данные галогенные связи имеют бóльший потенциал сжимаемости, чем соответствующие межслоевые VdW_{mc}. В кристаллах Hal_2 относительно сильные HaB ориентированы вдоль осей меньшей сжимаемости, UC_{min} , а более слабые VdW_{mc} почти сонаправлены ($\sim 37^\circ$) направлению максимальной линейной сжимаемости, LC_{max} .

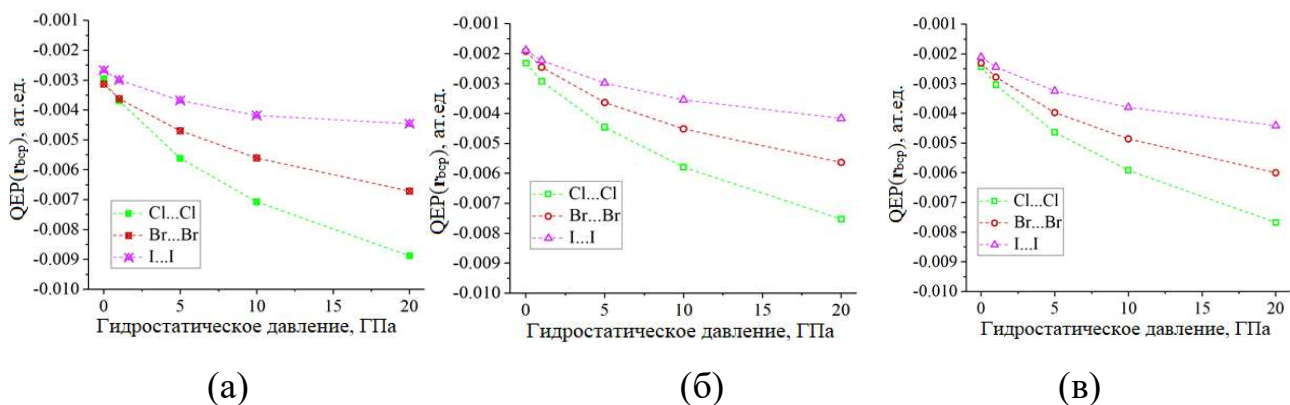


Рисунок 3.18 – Изменение $QER(\mathbf{r}_{bcp})$ для $Hal\dots Hal$ VdW в кристаллах:

(а) Hal_2 , VdW_{bc} (б) Hal_2 , VdW_{mc} , (в) C_6Hal_6 , VdW_{mc}

Значения функции $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ в ряду Hal_2 от $Cl < Br < I$ с ростом гидростатического сжатия значительно растут, особенно для галогенных связей (рисунок 3.19; таблицы 3.5-3.6). Для Hal внутри Hal_3 -синтонов, лежащих близко к осям наименьшей сжимаемости в кристаллах C_6Hal_6 , значения $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ в разы больше, чем для VdW_{mc} , ориентированных вдоль оси LC_{max} . Кроме того, отчётливо видно, что значения $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для VdW_{mc} растут сильнее, чем для Hal .

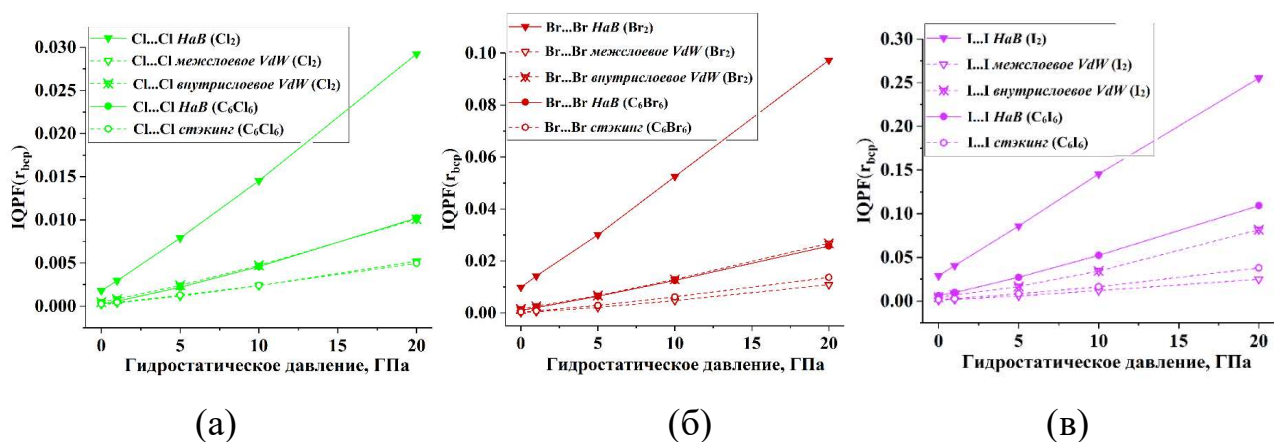


Рисунок 3.19 – Изменение $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для $Hal\dots Hal$ Hal и VdW в кристаллах (а) C_6Cl_6 и Cl_2 ; (б) C_6Br_6 и Br_2 ; (в) C_6I_6 и I_2 с ростом их гидростатического сжатия

Анализ поведения $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для разных типов связей установил возможность с помощью данной функции довольно четко различить $Hal\dots Hal$ Hal и VdW в кристаллах Hal_2 и C_6Hal_6 при моделировании гидростатического сжатия. Можно констатировать, что $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для разных типов нековалентных связей изменяется по-разному. При моделировании гидростатического давления установлено, что наибольшие значения $\Delta IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ в bcp Hal , а $\Delta IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ для

VdW_{bc} выше, чем для VdW_{mc} . Таким образом, функцию $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ можно использовать для выявления различий разных типов нековалентных связей там, где разница в величинах квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ менее выражена.

Таблица 3.5 – Значения абсолютных изменений индикатора концентрации квантового давления, $\Delta IQPF(\mathbf{r})$ (2.7), в кристаллах NaI_2 с ростом гидростатического давления от 0 до 20 ГПа

| Тип связи | $\Delta IQPF(\mathbf{r})$, ат. ед. |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Cl_2 | |
| Ковалентная Cl–Cl | 0,012 |
| Галогенная Cl...Cl | 0,027 |
| Внутрислоевая Cl...Cl | 0,010 |
| Межслоевая Cl...Cl | 0,005 |
| Br_2 | |
| Ковалентная Br–Br, | 0,002 |
| Галогенная Br...Br | 0,087 |
| Внутрислоевая Br...Br | 0,025 |
| Межслоевая Br...Br | 0,011 |
| I_2 | |
| Ковалентная I–I, | 0,018 |
| Галогенная I...I | 0,226 |
| Внутрислоевая I...I | 0,077 |
| Межслоевая I...I | 0,024 |

Таблица 3.6 – Значения абсолютных изменений индикатора концентрации квантового давления, $\Delta IQPF(\mathbf{r})$, в кристаллах C_6NaI_6 с ростом гидростатического давления от 0 до 20 ГПа

| Тип связи | $\Delta IQPF(\mathbf{r})$, ат. ед. |
|-------------------------|-------------------------------------|
| C_6Cl_6 | |
| Ковалентная C–Cl, bcp | 0,008 |
| Галогенная Cl...Cl, bcp | 0,010 |
| Межслоевая Cl...Cl, bcp | 0,005 |

| Тип связи | $\Delta IQPF(\mathbf{r})$, ат. ед. |
|--------------------------|-------------------------------------|
| C_6Br_6 | |
| Ковалентная C–Br, в ср | 0,005 |
| Галогенная Br...Br, в ср | 0,025 |
| Межслоевая Br...Br, в ср | 0,013 |
| C_6I_6 | |
| Ковалентная C–I, в ср | 0,013 |
| Галогенная I...I, в ср | 0,103 |
| Межслоевая I...I, в ср | 0,036 |

В центре NaI_3 -синтона квантовое электронное давление $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ изменяется следующим образом. В критической точке типа кольца NaI_3 -синтонов в несжатых кристаллах C_6NaI_6 наиболее низкое отрицательное значение $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ наблюдается для I_3 -синтона; для Cl_3 -синтона $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ ближе к нулю (рисунок 3.20). Тем не менее, при увеличении внешнего сжатия значения $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ становятся более отрицательными в серии изоструктурных кристаллов в следующем порядке: $C_6Cl_6 > C_6Br_6 > C_6I_6$. При максимальном смоделированном сжатии (20 ГПа) наибольшее отрицательное значение $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ имеет кристалл C_6Cl_6 , т.е. наиболее быстрое и резкое изменение $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ происходит в Cl_3 -синтоне. Исходя из этого можно сделать вывод, что в сжатых кристаллах C_6Cl_6 , C_6Br_6 и C_6I_6 распределения $QEP(\mathbf{r})$ внутри NaI_3 -синтонов существенно отличаются друг от друга по сравнению с NaI_3 -синтонами в кристаллах при нормальных условиях.

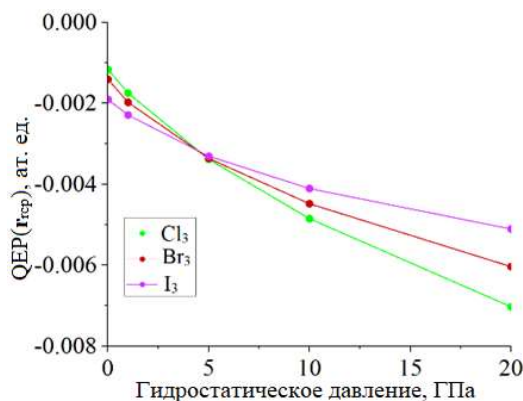


Рисунок 3.20 – Изменение значений $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ в NaI_3 -синтоне с ростом гидростатического давления

Для оценки разницы в значениях квантового электронного давления в критических точках типа кольца и типа связи были рассчитаны значения Δ_{Hal_3} (2.8), соответствующие разнице значений $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{гcp}})$ в центре Hal_3 -синтона и $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{бcp}})$ для наиболее прочной Hal-V (рисунок 3.21). Среди несжатых кристаллов (0 ГПа) наибольшее значение Δ_{Hal_3} было получено в кристалле C_6Cl_6 , а наименьшее – в C_6I_6 . В кристаллах C_6Cl_6 и C_6Br_6 квантовый вклад во внутреннюю электронную энергию на фоне укорачивания Hal-V всегда выше, чем в центре Hal_3 -синтона. Предположительно, жесткость Cl_3 -синтона обеспечивается не только свойствами галогенных связей $\text{Cl}\dots\text{Cl}$; его сжимаемость сдерживается также электронной плотностью в центре синтона, что отражается в изменениях $\text{QEP}(\mathbf{r})$.

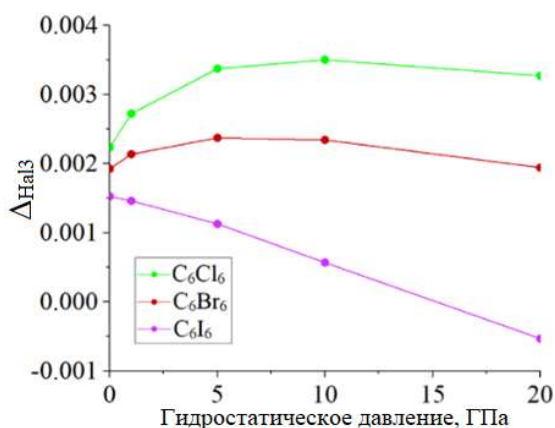


Рисунок 3.21 – Изменение разницы значений квантового электронного давления Δ_{Hal_3} между центром Hal_3 -синтона и сильнейшей Hal-V с ростом гидростатического давления

Максимум Δ_{Hal_3} характерен для кристаллов гексагалогенбензола при различных значениях внешнего сжатия. В кристалле C_6Cl_6 значение Δ_{Cl_3} резко возрастает и достигает максимума около 10 ГПа. В Br_3 -синтоне изменение Δ_{Br_3} менее выражено, а максимальное значение Δ_{Br_3} наблюдается ближе к 5 ГПа. Важно отметить, что в кристалле C_6I_6 поведение $\text{QEP}(\mathbf{r})$ принципиально отличается: значение Δ_{I_3} всегда уменьшается, а при давлении 15–20 ГПа абсолютное значение $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{гcp}})$ в центре I_3 -синтона превышает $\text{QEP}(\mathbf{r}_{\text{бcp}})$ $\text{I}\dots\text{I}$ галогенной связи. Это можно объяснить тем, что в кристалле C_6I_6 при высоком гидростатическом давлении квантовые эффекты в центре I_3 -синтона не оказывают

значимого влияния на сопротивление внешнему сжатию всего фрагмента. Дальнейшее сжатие I_3 -синтона сдерживается свойствами $I...I$ НаВ, и это определяется с помощью функции квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r})$. Таким образом, можно сделать вывод, что области, определяющие линейную сжимаемость кристалла C_6I_6 , принципиально отличаются от таковых в других кристаллах C_6Hal_6 .

Таким образом, по результатам первой части диссертационного исследования сделаны следующие промежуточные выводы.

1) Сравнение кристаллов с выраженной слоевой структурной организацией показывает, что ось наибольшей линейной сжимаемости LC_{max} , как правило, ориентирована ортогонально слоевым мотивам, в то время как направление оси максимальной одноосной сжимаемости UC_{max} чаще зависит от типа и характера нековалентных связей в межслоевом пространстве.

2) 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 C_6Hal_6 , где 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.

3) Характер изменения квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ и его скалярного индикатора $IQPF(\mathbf{r})$ при внешнем сжатии кристалла зависит не только от ориентации нековалентного взаимодействия относительно осей сжимаемости кристалла, но и от типа нековалентной связи. На основе анализа изменения квантового электронного давления при моделировании гидростатического сжатия кристаллов 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.

3.2 Признаки и электронные свойства пниктогенных связей в молекулах и кристаллах нитросоединений

Вторая часть диссертационной работы посвящена исследованию свойств N...O пниктогенных связей в кристаллах и изолированных молекулах нитросоединений [170, 177-178]. В качестве объектов была выбрана серия кристаллов нитросоединений, в которых встречаются два типа взаимной ориентации соседних нитрогрупп (рисунок 3.22). Первым типом является «оптимальная» ориентация, в которой электронная пара атома кислорода одной нитрогруппы направлена на π -дырку атома N другой нитрогруппы. Данная ориентация характерна для пниктогенных связей. Второй тип ориентации нитрогрупп является «стэкинг», при котором атомы O...N соседних нитрогрупп остаются сближенными благодаря их параллельному расположению. Взаимодействие N...O при такой ориентации нитрогрупп можно отнести к взаимодействию I типа, или VdW.

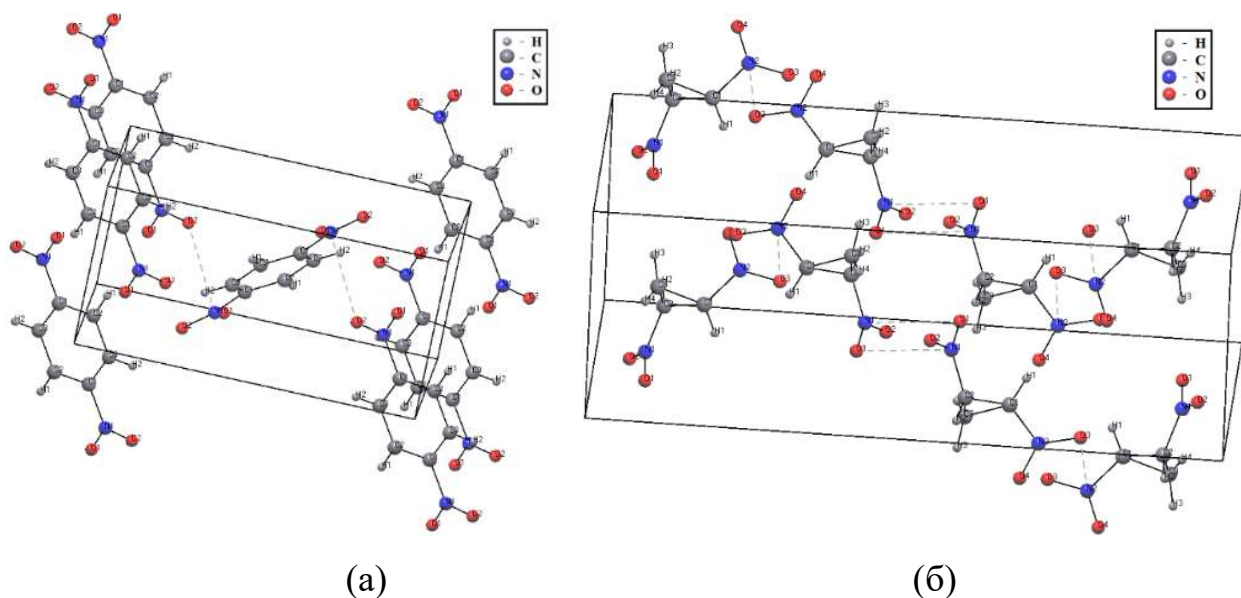


Рисунок 3.22 – Пример ориентации нитрогрупп: (а) «оптимальной» ориентации на примере *пара*-динитробензола и (б) «стэкинга» на примере *транс*-1,2-динитроциклопропана

Электронные свойства пниктогенных связей сравнены со свойствами галогенных связей в серии изоструктурных кристаллов галогентринитрометанов (рисунок 3.23), в которых присутствует оба типа нековалентных связей.

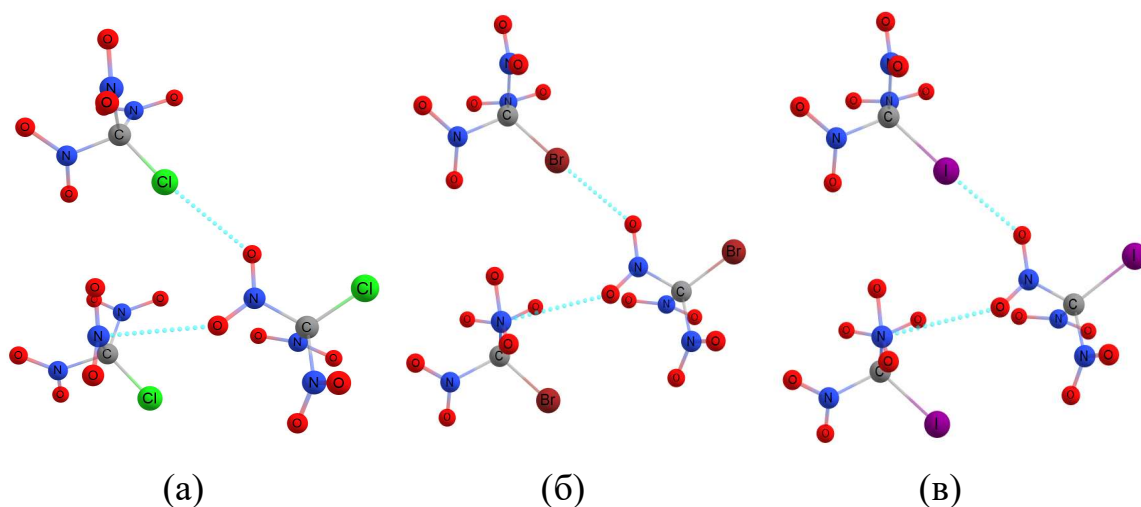


Рисунок 3.23 – Фрагмент кристаллической структуры (а) $\text{Cl-C(NO}_2)_3$, (б) $\text{Br-C(NO}_2)_3$ и (в) $\text{I-C(NO}_2)_3$

3.2.1 Особенности N...O пниктогенных связей, сформированных соседними нитрогруппами в кристаллах и молекулах нитросоединений

Топологический анализ электронной плотности для выборки кристаллов нитросоединений определил критические точки электронной плотности (3, -1) для 11 из 12 O...N взаимодействий с «оптимальной» ориентацией, в то время как «стэкинга» $\text{C}\cdots\text{C}$ были найдены только для трех O...N взаимодействий из восьми. В таблице А.1 приведены полученные локальные характеристики рассматриваемых N...O взаимодействий.

Для идентификации PnV как нековалентного взаимодействия с выраженной электростатической компонентой была проанализирована диспозиция минимумов электронной плотности и электростатического потенциала вдоль линии, соединяющей рассматриваемую пару атомов O и N [179-180]. Установлено, что минимум электронной плотности $\rho(\mathbf{r})_{\min}$ для всех исследуемых O...N взаимодействий расположен ближе к атому N, а минимум электростатического потенциала $\phi(\mathbf{r})_{\min}$ находится ближе к атому O (рисунок 3.24). Это говорит о том, что для обеих рассмотренных ориентаций нитрогрупп атом O выступает

нуклеофильным фрагментом, а атом N в данных взаимодействиях электростатического характера предоставляет свой электрофильный сайт. Таким образом, полученный результат выявляет необходимое, но не достаточное условие пниктогенных связей.

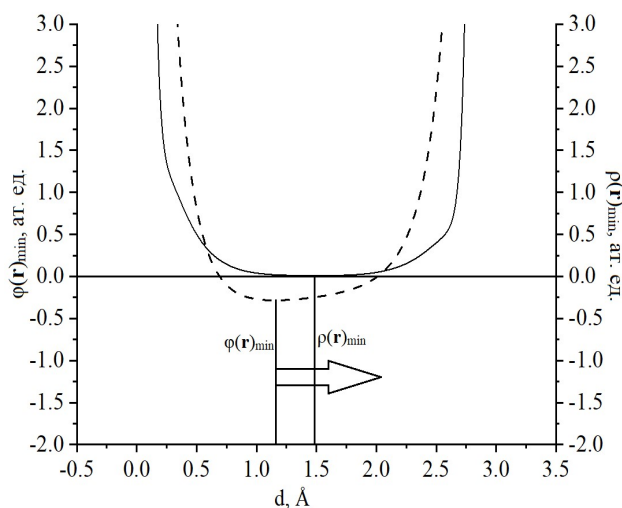


Рисунок 3.24 – Диспозиция минимумов функций электростатического потенциала $\varphi(\mathbf{r})_{\min}$ и электронной плотности $\rho(\mathbf{r})_{\min}$, ат. ед.

Анализ функции лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ вдоль линии связи O...N показал, что минимум этой функции, соответствующий внешней электронной оболочке атома O, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$, более глубокий для всех O...N взаимодействий, чем минимум $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)_{\min}$, соответствующий внешней электронной оболочке атома N. Это говорит об аккумуляции электронов внешней электронной оболочки атома O вдоль линии данной связи. Для «оптимальной» ориентации нитрогрупп значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$ значительно более отрицательные, чем для ориентации соседних нитрогрупп типа «стэкинг» (рисунок 3.25). У пниктогенных связей линия, связывающая центры атомов O...N, проходит через область неподеленной электронной пары атома O. При этом позиция минимума $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$, отвечающая его внешней электронной оболочке, всегда расположена ближе к атому O именно в случае «оптимальной» ориентации нитрогрупп (рисунок 3.25). Таким образом, опираясь на такие факторы, как значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$, положение минимума относительно атома O, $d\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$, положение минимума электростатического потенциала $\varphi(\mathbf{r})_{\min}$ на линии связи O...N, можно

идентифицировать «оптимальную» ориентацию соседних нитрогрупп и, соответственно, более сильную O...N пниктогенную связь, опираясь только на свойства электронной плотности.

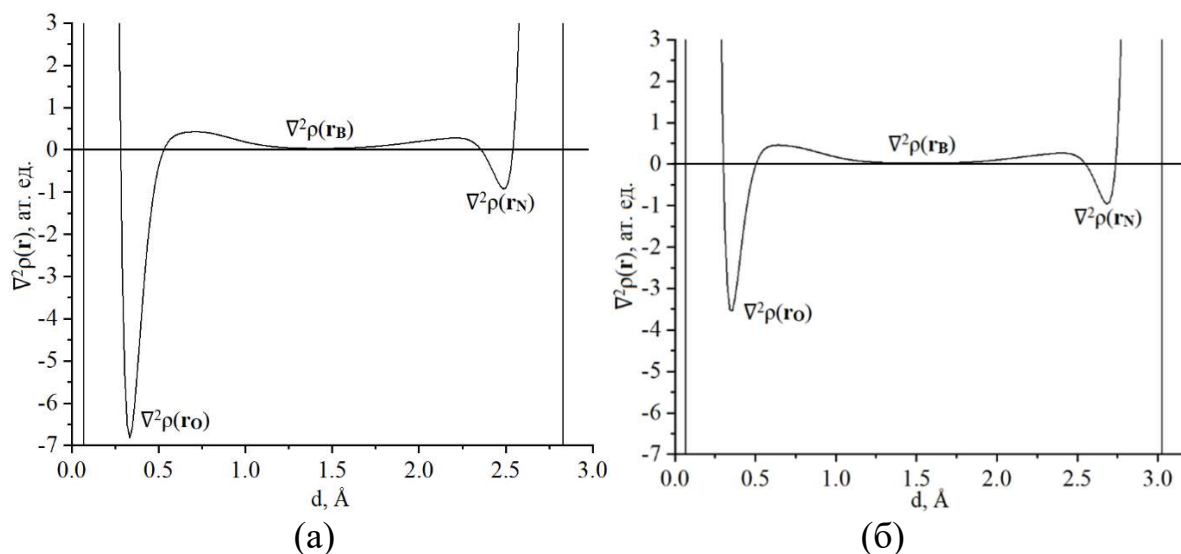


Рисунок 3.25 – Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$ вдоль линии O...N':
(а) «оптимальная» ориентация в кристалле *n*-динитробензола; (б) «стэкинг» в кристалле 4-(N,N-диметиламино)-2-метилнитробензола

Для оценки влияния кристаллического окружения на свойства O...N пниктогенных связей были сопоставлены значения длин связей O=N и C–N (таблица А.2), наблюдаемые для равновесной геометрии кристаллов и для изолированных молекул, геометрия которых оптимизирована в газовой фазе. Для сравнения были взяты кристаллы, в которых все молекулы симметрически эквивалентны. Для всех O...N PnV длины O₁=N и O₂=N больше в кристалле, чем в газовой фазе. При этом связь C–N в кристалле, как правило, короче, чем в изолированной молекуле. Исключение составляет 5-(тринитрометил)-2Н-тетразол с реферальным кодом WIKCIE, в котором значения связи C–N короче в кристалле.

Значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min}$ в изолированной молекуле более отрицательные, чем в кристалле для всех структур (таблица 3.7). Кроме того, опираясь на анализ положений минимумов $d(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)_{\min})$ (таблица А.3), можно заключить, что в кристалле области концентрации электронной плотности атомов O в большей степени стянуты к соседним атомам. В газовой фазе же они, наоборот, располагаются ближе к ядру. Это говорит о том, что в кристалле атом O, как

нуклеофильный фрагмент, расходует свою электронную плотность для участия в PnB или других нековалентных связях. Значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)_{\min}$ вдоль линии O...N, наоборот, более отрицательные в кристалле, чем в газовой фазе. Это значит, что свойства электрофильного сайта N в кристалле менее выражены, чем в изолированной молекуле. Это хорошо согласуется с тем, что для электрофильного сайта N, вовлеченного в пниктогенную связь, уже произошло перераспределение электронной плотности, и в таком связывании атом N акцептировал электронную плотность. Для структур с ориентацией нитрогрупп типа «стэкинг» понижение значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)_{\min}$ при переходе в кристаллическое состояние наблюдается реже, чем для пниктогенной связи при «оптимальной» ориентации нитрогрупп.

Таблица 3.7 – Значения минимумов $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$ вдоль связей O...N в кристалле и вдоль потенциальных направлений связывания в молекулах

| Рефкод | Кристалл | | Изолированная молекула | | $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O))$, ат.ед. | $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N))$, ат.ед. |
|---|--|--|--|--|--|--|
| | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$, ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$, ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$, ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$, ат.ед. | | |
| O...N связи с «оптимальной» ориентацией | | | | | | |
| BABRIF | -6,6728 | -0,9494 | -7,1626 | -0,9446 | -0,4898 | 0,0048 |
| CEDMUV | -6,3932 | -0,9031 | -6,7839 | -0,9014 | -0,3907 | 0,0017 |
| DNITBZ02 | -6,8217 | -0,9234 | -7,1867 | -0,9201 | -0,3650 | 0,0033 |
| INEZIM | -5,9144 | -1,0046 | -6,3372 | -0,9700 | -0,4228 | 0,0346 |
| PELMOJ | -6,3911 | -0,9057 | -6,7715 | -0,9078 | -0,3804 | -0,0021 |
| RUBSUD | -6,1796 | -1,0494 | -6,4762 | -0,9872 | -0,2966 | 0,0622 |
| TACGIN | -6,6128 | -0,9276 | -7,1277 | -0,9190 | -0,5149 | 0,0091 |
| WIKCIE | -6,8215 | -1,0619 | -7,2548 | -0,9835 | -0,4333 | 0,0784 |
| BAZQAV | -3,5397 | -0,9579 | -3,7234 | -0,9985 | -0,4898 | 0,0048 |
| TACGIN | -3,6970 | -0,9095 | -3,8008 | -0,9295 | -0,3907 | 0,0017 |
| TEVHEH | -3,4166 | -0,9377 | -3,4895 | -0,9487 | -0,3650 | 0,0033 |

| Рефкод | Кристалл | | Изолированная молекула | | $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)),$ ат.ед. | $\Delta(\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)),$ ат.ед. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O),$ ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N),$ ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O),$ ат.ед. | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N),$ ат.ед. | | |
| O...N взаимодействия типа «стэкинг» (I тип) | | | | | | |
| RODLOM | -3,2444 | -0,9527 | -3,5567 | -0,9418 | -0,4228 | 0,0346 |
| RODLOM | -3,6764 | -0,9377 | -3,9018 | -0,9340 | -0,3804 | -0,0021 |
| FOHMYK | -3,2194 | -0,9193 | -3,4542 | -0,9151 | -0,2966 | 0,0622 |
| FOHMYK | -2,9682 | -0,9007 | -3,16014 | -0,9131 | -0,5149 | 0,0091 |

Таким образом, более глубокие минимумы лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$, соответствующие внешней электронной оболочке O, наблюдаются в изолированных молекулах. Это говорит о том, что в кристалле с «оптимальной» ориентацией нитрогрупп, данный атом O расходует свою электронную плотность для участия в образовании нековалентных связей. Для атома N наблюдаются более отрицательные минимумы $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$ в кристалле. Для структур с ориентацией нитрогрупп типа «стэкинг» же значения минимума $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$ более глубокие в изолированной молекуле, что говорит о сильной делокализации электронной плотности в области π -дырки атома азота.

3.2.3 Анизотропия модулей упругостей кристаллов галогентринитрометанов при их гидростатическом сжатии

Для изоструктурных кристаллов $\text{Cl-C}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{Br-C}(\text{NO}_2)_3$ были получены сходные по форме пространственные зависимости модулей упругости, отличающиеся значениями анизотропии сжимаемостей, A_{LC} и A_{UC} , и так же, как и C_6Hal_6 и Hal_2 зависят от смены галогена (рисунок 3.26). Полученные расчётные значения тензора жёсткости для кристалла $\text{I-C}(\text{NO}_2)_3$ указали на его механическую нестабильность [181]. При смене атома Cl на Br отмечается рост анизотропии A_{UC} , что связано с уменьшением значений UC_{\min} и увеличением значений UC_{\max} . Так как расчётные значения линейной сжимаемости LC_{\min} для обоих кристаллов при

отсутствии гидростатического сжатия имеют отрицательные значения, оценка анизотропии A_{LC} выбранным методом не проводилась.

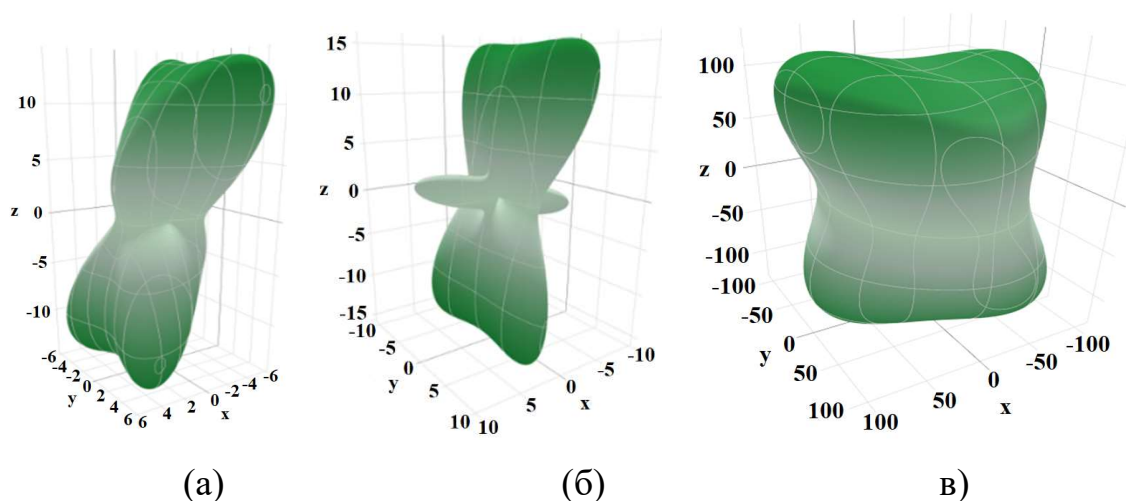


Рисунок 3.26 – Пространственные зависимости модуля Юнга для кристаллов: (а) $\text{Cl-C}(\text{NO}_2)_3$, (б) $\text{Br-C}(\text{NO}_2)_3$ при отсутствии внешнего давления, в) $\text{Cl-C}(\text{NO}_2)_3$ при внешнем давлении 20 ГПа

В кристалле $\text{Cl-C}(\text{NO}_2)_3$ направления осей UC_{\min} , UC_{\max} и LC_{\max} ориентированы параллельно плоскости условно выделяемых слоев с NaB и PnB ; ось LC_{\min} ориентирована под углом к слоям (рисунок 3.27). Направление оси UC_{\min} в кристалле $\text{Br-C}(\text{NO}_2)_3$ также параллельно слою, но отличается небольшим углом по отношению к мотиву, формируемому парой копланарных $\text{O}\dots\text{NaI}$ и $\text{O}\dots\text{N}$ связей. Следовательно, для $\text{NaI-C}(\text{NO}_2)_3$ при переходе от Cl к Br направление оси UC_{\min} изменяется, в отличие от, например, C_6NaI_6 .

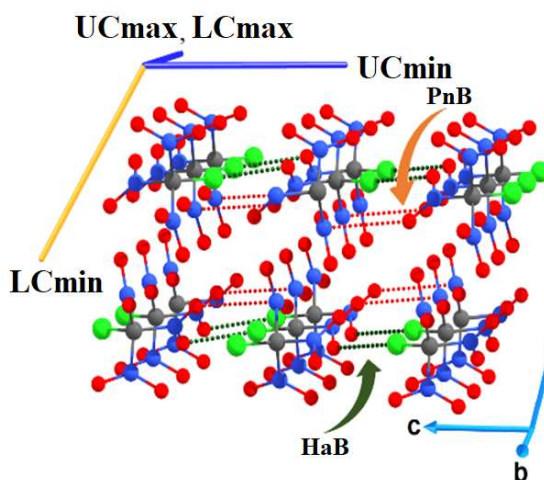


Рисунок 3.27 – Ориентация осей одноосной, UC_{\min} и UC_{\max} , и линейной, LC_{\min} и LC_{\max} сжимаемости в кристалле $\text{Cl-C}(\text{NO}_2)_3$

При моделировании внешнего гидростатического давления происходит значительное изменение анизотропии модулей упругости и картины сопротивления как одноосному, так и гидростатическому сжатию в кристалле Cl–C(NO₂)₃ (таблица 3.8). Так, при давлении 1 ГПа и выше признаки отрицательной линейной сжимаемости в кристалле Cl–C(NO₂)₃ утрачиваются, а величины анизотропии одноосной и линейной сжимаемости близки по величине и минимальны при давлении 5–10 ГПа. Более высокая анизотропия сжимаемости при 20 ГПа в кристалле Cl–C(NO₂)₃ может быть связана с заметным изменением ориентации направлений, вдоль которых кристалл проявляет минимальное и максимальное сопротивление разным видам внешнего сжатия. Наибольшему изменению подверглось направление LC_{min}. При внешнем давлении 5 ГПа ось LC_{min} лежит в плоскости слоя *ac* и направлена примерно вдоль мотивов с NaВ O...Cl и PnВ O...N. При дальнейшем сжатии кристалла LC_{min} поворачивается на небольшой угол, при максимальном сжатии угол поворота оси относительно значения в 1 ГПа составляет примерно 40–45°. При внешнем сжатии направление оси минимальной линейной сжимаемости кристалла Cl–C(NO₂)₃ значительно меняется, но не выходит из плоскости (010). При сжатии Br–C(NO₂)₃ выше 1 ГПа расчётные значения тензора жёсткости также говорят о механической нестабильности кристалла.

Таблица 3.8 – Анизотропия модулей упругости и её изменение при гидростатическом сжатии в кристаллах NaI–C(NO₂)₃

| Гидростатическое давление, ГПа | UC _{max} , ТПа ⁻¹ | UC _{min} , ТПа ⁻¹ | A _{UC} | LC _{max} , ТПа ⁻¹ | LC _{min} , ТПа ⁻¹ | A _{LC} |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Cl–C(NO ₂) ₃ | | | | | | |
| 0 ГПа | 785,11 | 66,18 | 11,86 | 327,00 | -103,89 | – |
| 1 ГПа | 79,47 | 37,75 | 2,10 | 33,57 | 14,74 | 2,28 |
| 5 ГПа | 25,44 | 16,12 | 1,58 | 10,15 | 7,23 | 1,40 |
| 10 ГПа | 17,53 | 10,71 | 1,64 | 6,14 | 4,48 | 1,37 |
| 20 ГПа | 12,64 | 6,51 | 1,94 | 3,87 | 2,68 | 1,44 |

| Гидростатическое давление, ГПа | UC_{\max} , ТПа ⁻¹ | UC_{\min} , ТПа ⁻¹ | A_{UC} | LC_{\max} , ТПа ⁻¹ | LC_{\min} , ТПа ⁻¹ | A_{LC} |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| $Br-C(NO_2)_3$ | | | | | | |
| 0 ГПа | 1626,02 | 58,55 | 27,77 | 109,67 | -22,97 | – |
| 1 ГПа | 109,03 | 31,11 | 3,50 | 42,42 | 7,07 | 6,00 |

3.2.3 Сравнение поведения квантового электронного давления и его индикатора для пниктогенных и галогенных связей при гидростатическом сжатии кристаллов тринитрогалогенметанов

В кристаллах тринитрогалогенметанов 2D распределение квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ рассматривалось в плоскости галогенной и пниктогенной связей (рисунки 3.28-3.29). Полученная картина схожа с другими рассмотренными изоструктурными кристаллами (Hal_2 и C_6Hal_6): положительные значения $QEP(\mathbf{r})$ наблюдаются для областей ковалентных связей, в то время как в межмолекулярной области $QEP(\mathbf{r}) < 0$. Отмечено, что в области NaV и PnV значения $QEP(\mathbf{r})$ более отрицательные, чем в пустотах, где значения квантового электронного давления близки к 0. Сравнение распределения $QEP(\mathbf{r})$ в изоструктурных кристаллах $Na-C(NO_2)_3$ показало, что в кристалле $I-C(NO_2)_3$ размеры пустот больше, а в области NaV значения функции более отрицательные, чем в $Cl-C(NO_2)_3$ и $Br-C(NO_2)_3$. Последнее, вероятно, связано с более короткой связью $O...I$, в сравнении с аналогичными $O...Cl$ и $O...Br$. В области $N...O$ пниктогенной связи функция квантового электронного давления ведет себя сходным образом для кристаллов с разными галогенами. Моделирование внешнего гидростатического сжатия кристаллов $Hal-C(NO_2)_3$ также показывает анизотропное изменение $QEP(\mathbf{r})$ в межмолекулярном пространстве кристаллов. Наибольшее изменение происходит, в первую очередь, в пустотах и областях с менее отрицательными значениями квантового давления.

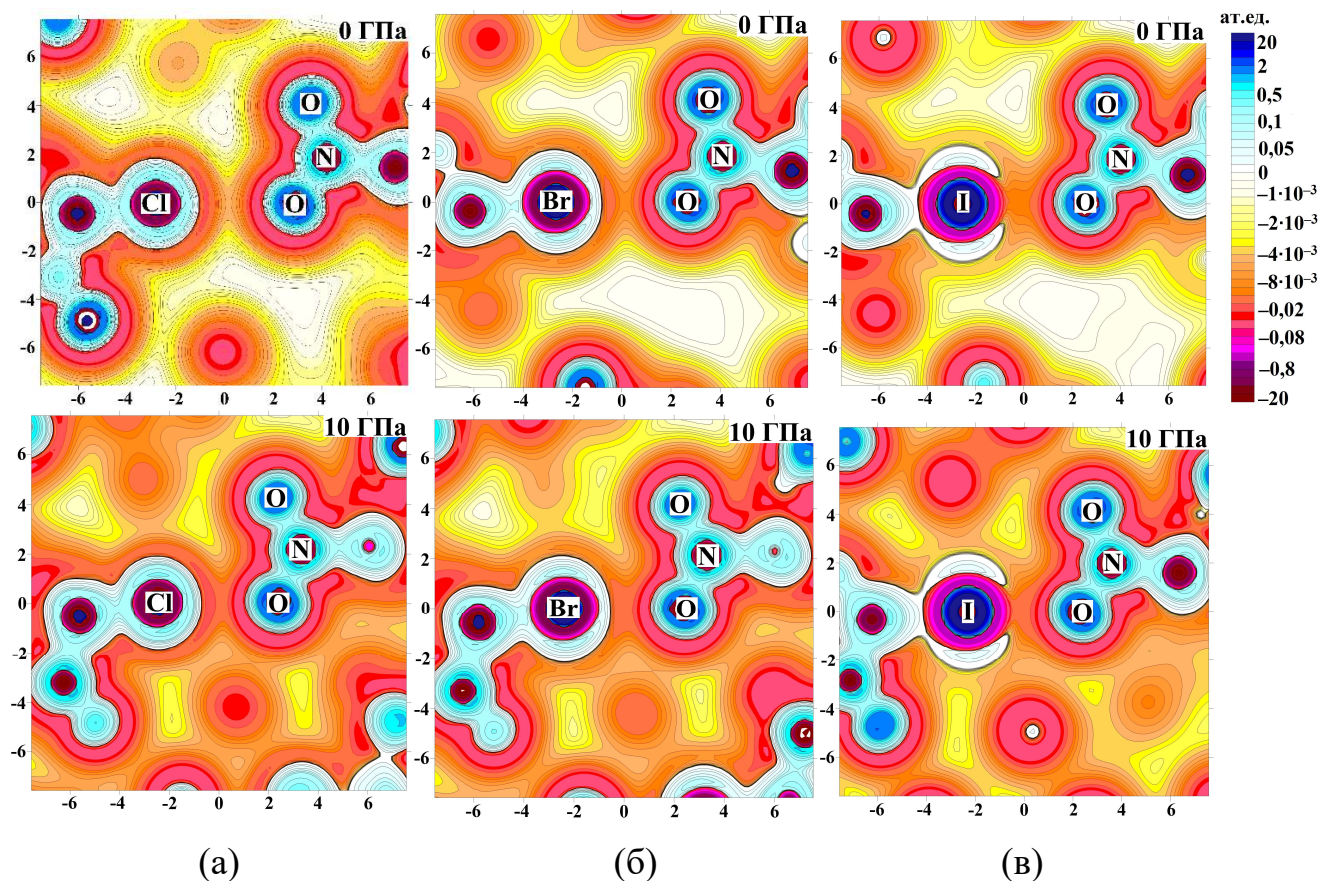


Рисунок 3.28 – Карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости NaV: (а) Cl...O, (б) Br...O и (в) I...O в кристаллах $Hal-C(NO_2)_3$ для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 10 ГПа (шкала в борах)

Анализ распределения $IQPF(\mathbf{r})$ для кристаллов галогентринитрометанов показал близкие с ранее рассмотренными галогенсодержащими кристаллами Hal_2 и C_6Hal_6 особенности поведения. Отличительной чертой для $Hal-C(NO_2)_3$ стали большие области пустот с деконцентрацией электронной плотности, значения $IQPF(\mathbf{r})$ в которых меняется сильнее всего. Для $Hal...O$ NaV и $N...O$ PnV картина распределения обратна: значения функции $IQPF(\mathbf{r})$ в ряду от Cl к I растут в области NaV, но уменьшаются для PnV. С ростом гидростатического сжатия так же наблюдается рост значений $IQPF(\mathbf{r})$ в межмолекулярном пространстве, что связано с ростом электронной плотности вследствие сближения молекул и укорачивания нековалентных связей.

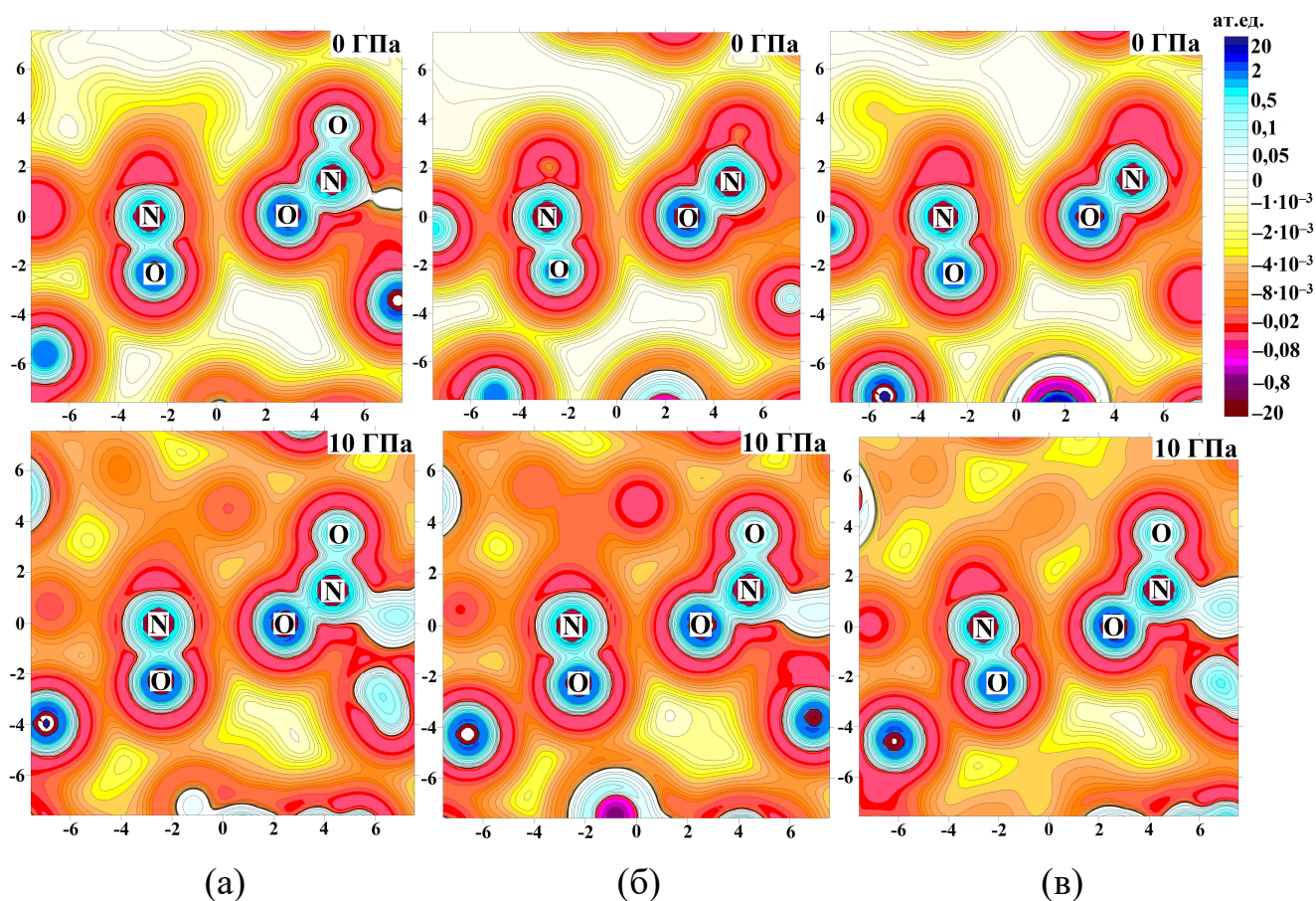


Рисунок 3.29 – Карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости N...O PnB в кристаллах: а) Cl–C(NO₂)₃, б) Br–C(NO₂)₃ и (в) I–C(NO₂)₃ для равновесной структуры и при гидростатическом сжатии в 10 ГПа (шкала в борах)

Исследование поведения квантового электронного давления в критических точках электронной плотности ($QEP(\mathbf{r}_{bcp})$) галогентринитрометанов показало следующее. Абсолютные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для ковалентных связей C–Hal значительно ниже, чем для N–O связей (рисунок 3.30). Среди связей C–Hal также выделяется связь C–I, значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для которой значительно меньше, чем для C–Cl и C–Br. Отмечено, что для ковалентной связи N–O₂, кислород которой участвует в образовании PnB, абсолютные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ имеют отличный от других ковалентных связей порядок: I > Br > Cl. С ростом гидростатического давления различие в абсолютных значениях $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для N–O₂ связи в изоструктурных кристаллах уменьшается. Функция $IQPF(\mathbf{r}_{bcp})$ ведет себя сходным образом (рисунок 3.31).

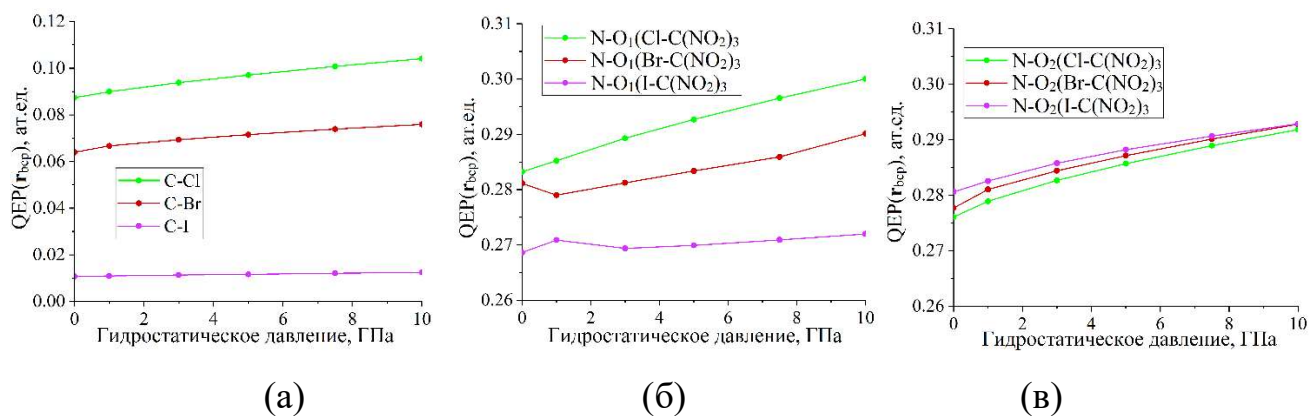


Рисунок 3.30 – Изменение $QEP(r_{bcp})$ (а) C–Hal, (б) N–O₁ и (в) N–O₂ ковалентных связей в кристаллах Hal–C(NO₂)₃ с ростом гидростатического давления

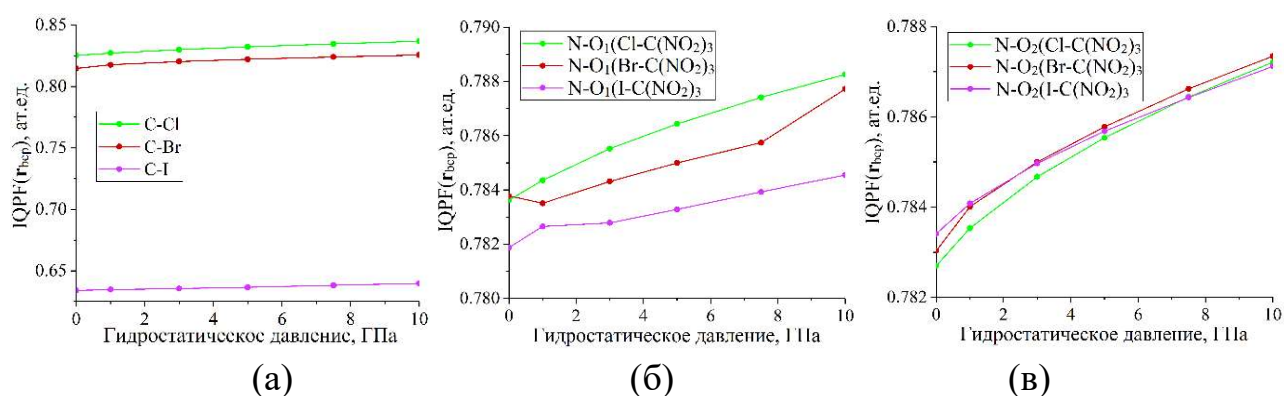


Рисунок 3.31 – Изменение $IQPF(r_{bcp})$ (а) C–Hal, (б) N–O₁ и (в) N–O₂ ковалентных связей в кристаллах Hal–C(NO₂)₃ с ростом гидростатического давления

Сравнение значений квантового электронного давления в критических точках галогенных и пниктогенных связей галогентринитрометанов показало, что O₂...N PnV имеют меньшие значения функции, с ростом гидростатического давления изменяющиеся значительно меньше, чем O₁...Hal HaV (рисунок 3.32). Это говорит о большем потенциале сжимаемости галогенных связей в изоструктурных галогентринитрометанах. Для O₁...Hal HaV и O₂...N PnV также отмечен разный порядок абсолютных значений $QEP(r_{bcp})$: для PnV порядок совпадает с N–O₂ ковалентными связями (Cl > Br > I), а для HaV – с порядком C–Hal и N–O₁ ковалентных связей (I > Br > Cl). С ростом гидростатического сжатия различия в абсолютных значениях $QEP(r_{bcp})$ O...Hal HaV уменьшаются, что отличается от поведения кристаллов Hal₂ и C₆Hal₆. Сравнение значений $\Delta\%QEP(r_{bcp})$ между изоструктурными кристаллами показало наибольшее

изменение Cl...O галогенной связи в кристалле Cl-C(NO₂)₃, но наибольшее изменение N...O пниктогенной связи в кристалле I-C(NO₂)₃ (таблица 3.9).

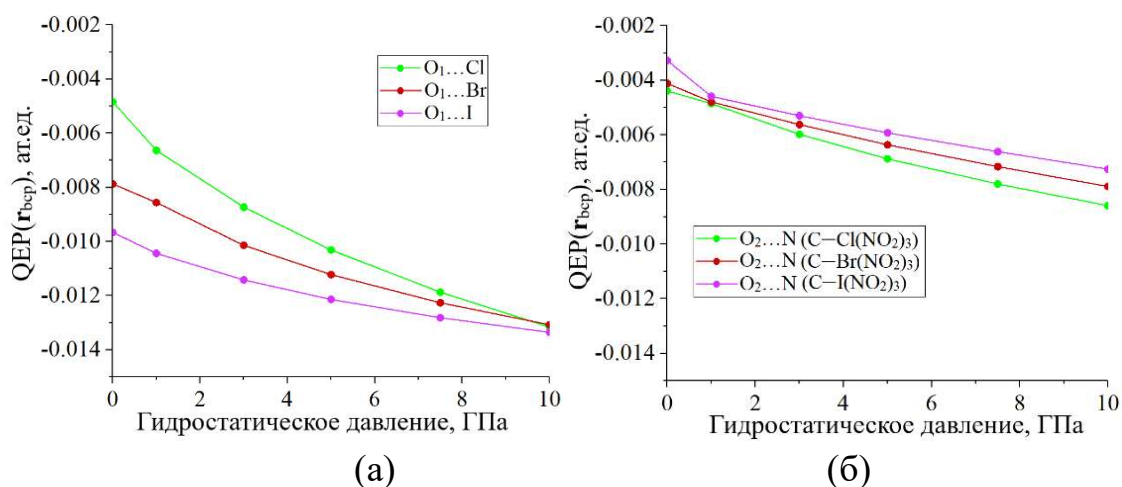


Рисунок 3.32 – Изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ для а) O...Hal NaV и б) O...N PnV в кристаллах Hal-C(NO₂)₃

Таблица 3.9 – Значения абсолютных и относительных изменений квантового электронного давления ($\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ и $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ соответственно) в кристаллах Hal-C(NO₂)₃ с ростом гидростатического сжатия от 0 до 10 ГПа

| Тип связи | $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, ат. ед. | $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, % |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Cl-C(NO ₂) ₃ | | |
| Ковалентная C-Cl | 0,017 | 19,2 |
| Галогенная O ₁ ...Cl | 0,008 | 171,9 |
| Пниктогенная O ₂ ...N | 0,004 | 95,7 |
| Br-C(NO ₂) ₃ | | |
| Ковалентная C-Br | 0,012 | 18,8 |
| Галогенная O ₁ ...Br | 0,005 | 66,0 |
| Пниктогенная O ₂ ...N | 0,004 | 91,6 |
| I-C(NO ₂) ₃ | | |
| Ковалентная C-I | 0,002 | 15,9 |
| Галогенная O ₁ ...I | 0,004 | 38,2 |
| Пниктогенная O ₂ ...N | 0,004 | 121,3 |

Значения функции IQPF(\mathbf{r}_{bcp}) для NaV в ряду Hal-C(NO₂)₃ по абсолютным значениям соответствуют порядку, обратному $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$: для NaV – Cl < Br < I, для PnV – I > Br > Cl. С ростом гидростатического давления IQPF(\mathbf{r}_{bcp}) для обоих типов

связей значительно растет, но для PnV относительное изменение $\Delta\%IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ выше (рисунок 3.33; таблица 3.10). Анализ поведения $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ для HaB и PnV при гидростатическом сжатии кристаллов позволяет четко различить эти два типа связей. Для HaB значения $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ на порядок выше, в то время как значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ для обоих типов связей близки. Это согласуется с результатами предыдущей части работы об использовании функции $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ для выявления различия в областях нековалентных связей кристаллов там, где разница в величинах квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ менее выражена.

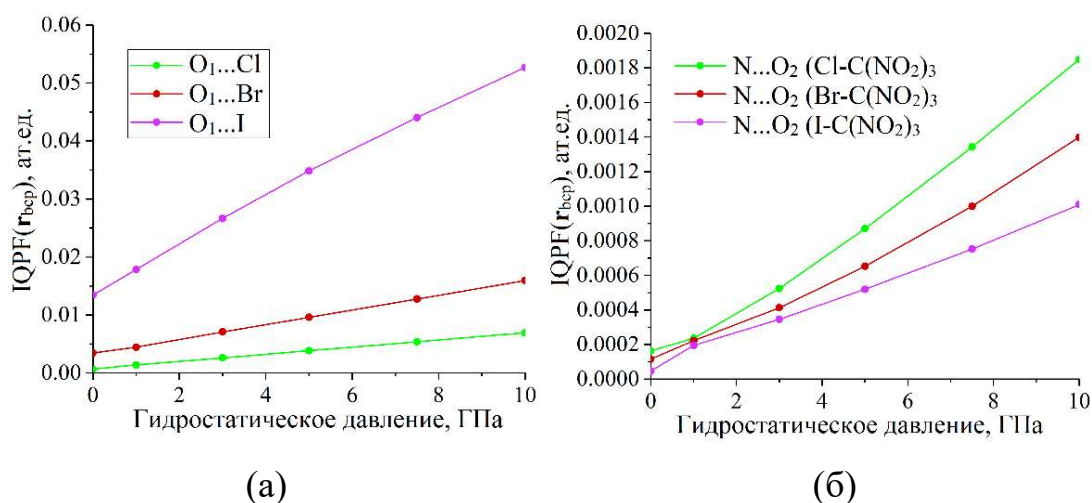


Рисунок 3.33 – Изменение $IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ для а) $O...Hal$ HaB и б) $O...N$ PnV в кристаллах $Hal-C(NO_2)_3$

Таблица 3.10 – Значения абсолютных $\Delta IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$ изменений индикатора концентрации квантового в кристаллах $Hal-C(NO_2)_3$ с ростом гидростатического сжатия от 0 до 10 ГПа

| Тип связи | $\Delta IQPF(\mathbf{r}_{\text{бср}})$, ат. ед. |
|-------------------|--|
| $Cl-C(NO_2)_3$ | |
| C-Cl, ковалентная | 0,011 |
| $O_1...Cl$, HaB | 0,006 |
| $O_2...N$, PnV | 0,002 |
| $Br-C(NO_2)_3$ | |
| C-Br, ковалентная | 0,01 |
| $O_1...Br$, HaB | 0,013 |
| $O_2...N$, PnV | 0,001 |

| Тип связи | $\Delta QPF(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, ат. ед. |
|-------------------------------|---|
| $I-C(NO_2)_3$ | |
| C–I, ковалентная | 0,006 |
| Галогенная $O_1\dots I$, HaB | 0,039 |
| $O_2\dots N$, PnB | 0,001 |

По второй части главы 3 можно сделать следующие промежуточные выводы.

1) В кристаллах с «идеализированной» ориентацией нитрогрупп более глубокие минимумы лапласиана электронной плотности, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_O)$, отвечающие внешней электронной оболочке O, обнаружены в изолированных молекулах. Это говорит о том, что атом O расходует свою электронную плотность для участия в нековалентных взаимодействиях. Для структур с ориентацией нитрогрупп типа «стэкинг» в изолированной молекуле более глубокие значения минимума $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_N)$, что говорит об относительно сильной делокализации электронной плотности π -дырки атома N.

2) O...N пниктогенные связи с «оптимальной» ориентацией нитрогрупп и взаимодействия типа «стэкинг» можно идентифицировать на основе анизотропии электронной плотности и электростатического потенциала между взаимодействующими атомами.

3) С ростом гидростатического сжатия изоструктурных кристаллов $NaI-C(NO_2)_3$ значения функции квантового электронного давления, $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$, в критических точках $O_1\dots NaI$ галогенных связей изменяются сильнее $O_2\dots N$ пниктогенных связей, что говорит об их большем потенциале сжимаемости.

3.3 Анализ эффекта отрицательной линейной сжимаемости в кристаллах формиата натрия, кадмия и кальция

Третья часть диссертационной работы посвящена исследованию свойств кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью (NLC) [182]. Объектами исследования в данной части работы выступили кристаллы формиатов металлов $(HCOO)_nM^{n+}$, где $M = Ca^{2+}$, Na^+ и Cd^{2+} (рисунок 3.34). Для кристалла $(HCOO)_2Ca$ рассмотрены две полиморфные формы: α - $(HCOO)_2Ca$ и β - $(HCOO)_2Ca$, причем во

второй NLC отсутствует. Это позволило сравнить электронные и механические свойства полиморфных кристаллов с одинаковым химическим составом, но с разной пространственной структурой.

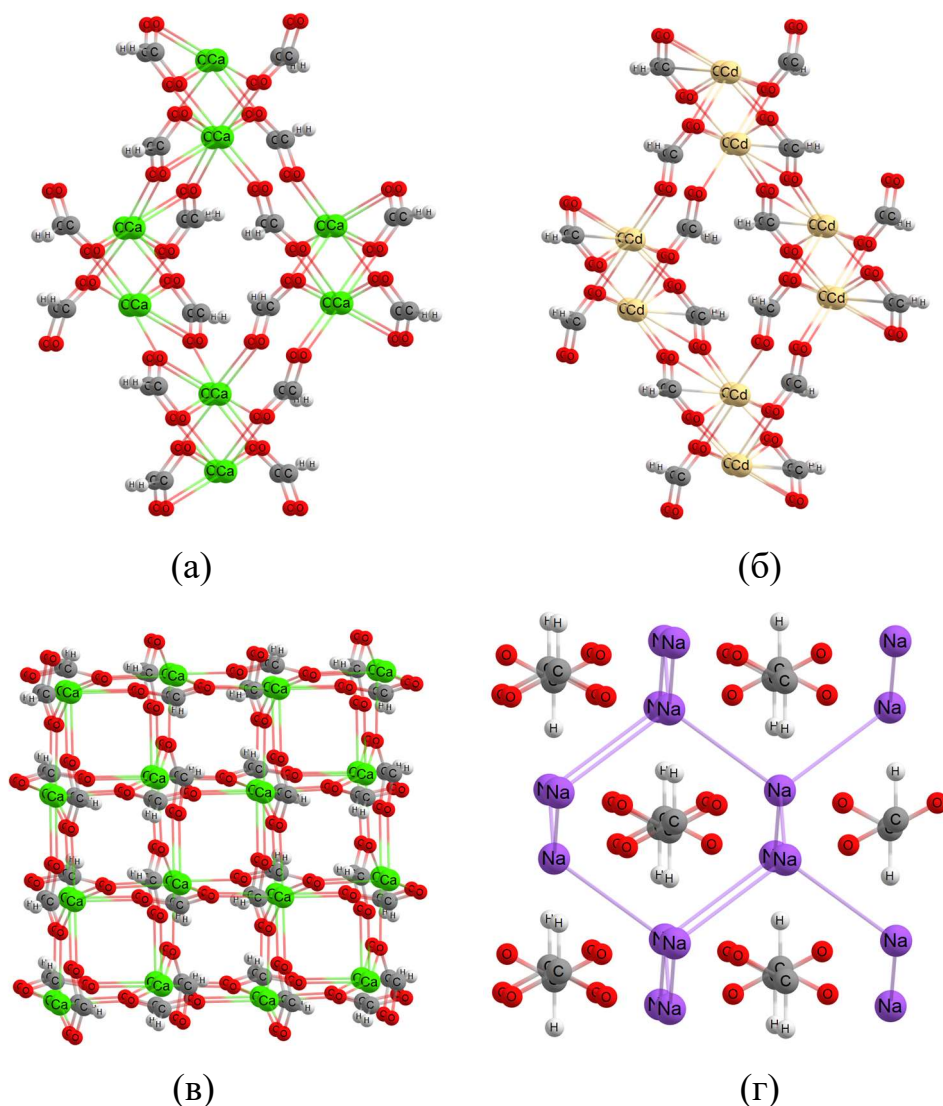


Рисунок 3.34 – Фрагмент кристаллической структуры:

а) α -(HCOO)₂Ca, б) (HCOO)₂Cd, в) β -(HCOO)₂Ca и г) HCOONa

3.3.1 Анализ поведения пространственных зависимостей модулей упругостей формиатов металлов при моделировании гидростатического сжатия

Для равновесной α -формы формиата кальция (α -(HCOO)₂Ca) ось минимальной линейной сжимаемости LC_{\min} , являющаяся направлением отрицательной линейной сжимаемости, ориентирована вдоль кристаллографической оси a . Это означает, что при небольшом гидростатическом сжатии кристалла следует ожидать увеличение расстояний внутри «складчатого

слоя», вытянутого вдоль оси a . Для формиата натрия (HCOONa) направление NLC ориентировано близко к направлению оси a ; для формиата кадмия ($(\text{HCOO})_2\text{Cd}$) это направление NLC ориентировано под углами к осям a (37°) и c (25°) и параллельно плоскости ac . Полученные данные о пространственной зависимости модуля линейной сжимаемости показывают, что ось максимальной линейной сжимаемости, LC_{max} , ориентирована вдоль оси b для α - $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ и HCOONa (рисунок 3.35). Эти наблюдения совпадают с экспериментальными данными [20]. Согласно работе [183], для HCOONa более высокая сжимаемость наблюдается вдоль осей b и c по сравнению с осью a . Это соответствует полученным расчётным данным. Однако для $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$ вывод [20] о том, что NLC проявляется вдоль оси a , не совпадает с полученными нами результатами.

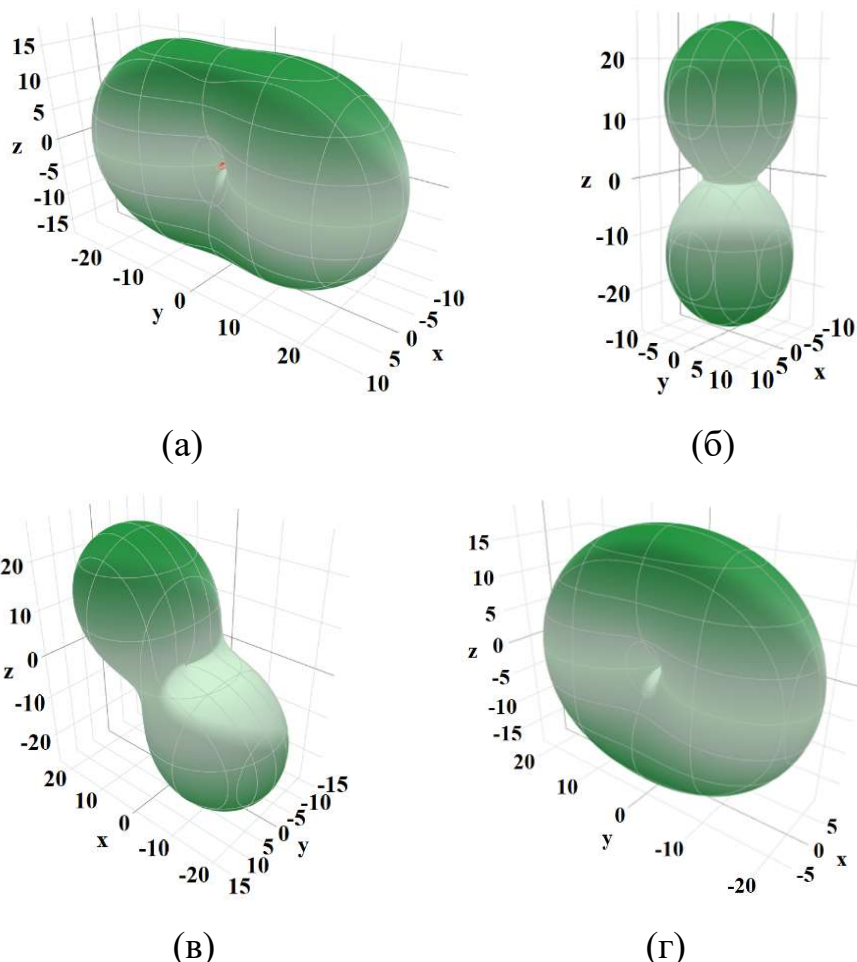


Рисунок 3.35 – Пространственное распределение линейной сжимаемости для кристаллов (а) α -формы формиата кальция, (б) β -формы формиата кальция, (в) формиата кадмия и (г) формиата натрия

Рассчитанные нормализованные крайние величины линейной сжимаемости (LC_N^{\min} и LC_N^{\max}) (см. формулы 2.3-2.4) для α -(HCOO)₂Ca и (HCOO)₂Cd близки к экспериментальным [20] (таблица 3.11). Более близкими к эксперименту ($LC_N^{\min} = -0,26$) для (HCOO)₂Cd оказались данные, полученные с использованием ЕСР базисного набора ($LC_N^{\min} = -0,11$). Тем не менее, направление NLC не изменяется по сравнению с расчетами в полноэлектронном базисном наборе, хоть и не совпадает с полученным из экспериментального тензора жёсткости.

Таблица 3.11 – Сравнение механических характеристик равновесных форм рассматриваемых кристаллов формиатов (HCOO)_nMⁿ⁺

| Кристалл | Объемный модуль K_N , ГПа | LC_{\min} , ТПа ⁻¹ | LC_{\max} , ТПа ⁻¹ | LC_N^{\min} | LC_N^{\max} |
|--|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|
| α -(HCOO) ₂ Ca (эксп.) | – | – | – | -0,21 | 0,74 |
| α -(HCOO) ₂ Ca (расч.) | 27,8 | -3,29 | 27,33 | -0,09 | 0,76 |
| β -(HCOO) ₂ Ca (расч.) | 33,2 | 4,66 | 26,13 | 0,15 | 0,87 |
| (HCOO) ₂ Cd (эксп.) | – | – | – | -0,26 | 1,06 |
| (HCOO) ₂ Cd (расч.) | 28,7 | -1,23 | 30,32 | -0,04 | 0,87 |
| (HCOO) ₂ Cd (расч. с базисным набором rob-DZVP) | 29,5 | -3,82 | 36,24 | -0,11 | 1,07 |
| HCOONa (эксп.) | 26,0 | – | – | – | – |
| HCOONa (расч.) | 27,6 | -0,04 | 21,73 | -0,001 | 0,60 |

Пространственное распределение линейной сжимаемости (см. рисунок 3.35) показывает, что для рассмотренных кристаллов NLC проявляется в довольно узких ($\sim 1-2^\circ$) секторах направлений. Определённые из рассчитанных тензоров жёсткости отрицательные значения отношения Пуассона для кристаллов α -(HCOO)₂Ca (-0,15) и (HCOO)₂Cd (-0,08) соответствуют экспериментальным данным [20]. Таким образом, оценки направлений осей и значений NLC, соответствуют экспериментальным данным, известным из литературных источников.

Максимальная линейная сжимаемость, LC_{\max} , в кристалле α -(HCOO)₂Ca наблюдается в направлении оси *b* (рисунок 3.36). То есть, при изотропном внешнем сжатии этот кристалл будет обладать выраженной мягкостью вдоль оси *b*, то есть

в направлении, ортогональном складчатым слоям, сформированным двойными цепочками (...Ca²⁺...OCO...Ca²⁺...). При сближении слоев угол между складками увеличивается, и это сопряжено с одновременным расширением вдоль оси *a*. Катионы Ca²⁺ и небольшие плоские формиат-анионы по-разному реагируют на внешнее гидростатическое сжатие кристалла. Катионы, расположенные в соседних позициях и на одной линии вдоль LC_{min}, как правило, не сближаются при сжатии, образуя своеобразный «каркас жесткости», тогда как формиат-анионы более легко поддаются наклонам и смещению. При этом водородные связи С–Н...О, ориентированные почти вдоль LC_{max}, наиболее подвержены изменениям при внешнем сжатии. При сжатии кристалла α-(HCOO)₂Ca С–Н фрагменты формиата могут «вклиниваться» между соседними позициями Ca²⁺... Ca²⁺, приводя к расширению кристалла в данном направлении. Другими словами, направление LC_{max} ориентировано вдоль короткой диагонали “псевдоромбических” пустотных каналов, которые хорошо просматриваются в проекции на плоскость *ab* (рисунок 3.36). Возможность такой деформации согласуется с направлением оси NLC, ориентированной вдоль длинной диагонали “псевдоромбического” пустотного канала, удлиняющейся с ростом гидростатического давления в диапазоне проявления макроскопического эффекта NLC.

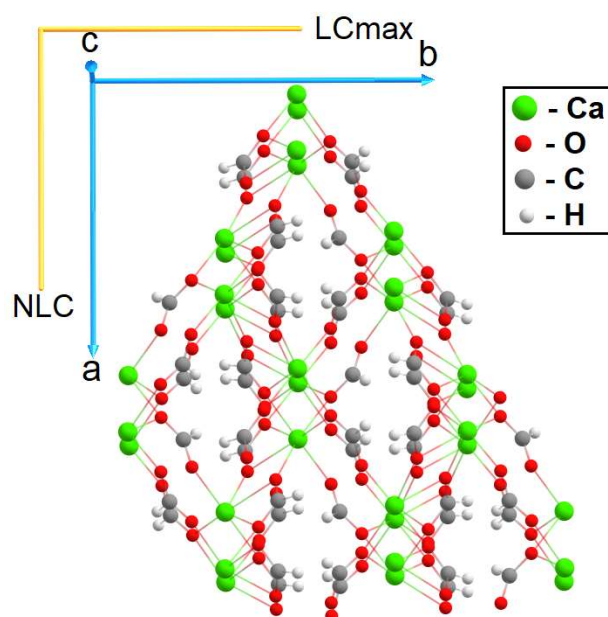


Рисунок 3.36 – Ориентация осей максимальной и минимальной линейной (LC) сжимаемости в кристалле α-(HCOO)₂Ca

Для рассматриваемых кристаллов эффект NLC был идентифицирован при моделировании внешнего гидростатического сжатия двумя способами. Первый способ заключался в отслеживании изменения параметров кристаллографической ячейки при увеличении внешнего давления. Во втором способе определялись значения линейной сжимаемости из расчётных тензоров жесткости для растущего на каждом шаге внешнего давления.

Для α -формы формиата кальция изменение длины оси a , вдоль которой наблюдается NLC, находится в диапазоне моделируемого давления от 0 до 6 ГПа (таблица Б.1). Максимальное значение a наблюдается при $\sim 3,25$ ГПа. Это означает, что эффект NLC может наблюдаться при сжатии кристалла от 0 до 3,25 ГПа. Из вычисленных значений LC_{\min} , однако, следует (таблица 3.12), что диапазон проявления NLC ограничен величиной $\sim 2,6$ ГПа. Анализ изменения пространственной зависимости сжимаемости в рассмотренном диапазоне гидростатического сжатия показал практически полную неизменность формы поверхности, описывающей пространственную зависимость линейной сжимаемости. Ориентация направления LC_{\max} остается вдоль оси b , а LC_{\min} – вдоль оси a . Значение A_{LC} при увеличении давления снижается достаточно резко.

Таблица 3.12 – Значения линейной сжимаемости и модуля упругости для кристалла α -(НСОО)₂Са при гидростатическом давлении

| Гидростатическое давление, ГПа | Объемный модуль K_H , ГПа | LC_{\min} , ТПа ⁻¹ | LC_{\max} , ТПа ⁻¹ | A_{LC} |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| 0 | 27,8 | -3,30 | 27,33 | – |
| 1 | 33,4 | -1,31 | 21,37 | – |
| 2 | 37,4 | -0,33 | 18,49 | – |
| 3 | 37,6 | 0,18 | 19,78 | 108,99 |
| 3,25 | 34,5 | 0,62 | 22,70 | 36,66 |
| 3,5 | 31,4 | 2,18 | 23,59 | 10,82 |
| 4 | 39,2 | 3,68 | 15,33 | 4,17 |
| 4,75 | 46,7 | 3,99 | 11,37 | 2,85 |
| 5 | 48,4 | 4,01 | 10,79 | 2,69 |
| 6 | 54,2 | 4,00 | 9,12 | 2,28 |

Для кристалла β -формы формиата кальция, не проявляющего свойства отрицательной линейной сжимаемости, расчетные тензоры жесткости и изменения параметров ячейки при увеличении давления показали отсутствие отрицательных значений линейной сжимаемости во всём рассмотренном диапазоне моделируемого сжатия кристалла (таблицы Б.2, 3.13). Максимальная линейная сжимаемость, $LC_{\max} = 26,13 \text{ ТПа}^{-1}$, в равновесном кристалле наблюдается вдоль оси c (рисунок 3.37), и это направление не меняется при увеличении внешнего давления. Ось LC_{\min} , ориентирована параллельно плоскости ab , под углом около 15° к оси b . С ростом внешнего давления направление оси LC_{\min} несколько меняется, однако остается ориентированным параллельно плоскости ab . Значение LC_{\min} сначала уменьшается до 4.06 при 2 ГПа, а затем растёт до 6.10 при 6 ГПа (таблица 3.13). Анизотропия линейной сжимаемости, A_{LC} , монотонно уменьшается с ростом внешнего сжатия.

Таблица 3.13 – Значения линейной сжимаемости и модуля упругости для кристалла β -(НСОО)₂Са при гидростатическом давлении

| Гидростатическое давление, ГПа | Объемный модуль K_N , ГПа | LC_{\min} , ТПа^{-1} | LC_{\max} , ТПа^{-1} | A_{LC} |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|
| 0 | 33,2 | 4,66 | 26,13 | 5,61 |
| 0,5 | 36,2 | 4,50 | 22,90 | 5,09 |
| 1 | 39,0 | 4,33 | 20,58 | 4,76 |
| 1,5 | 41,7 | 4,19 | 18,68 | 4,46 |
| 2 | 44,2 | 4,06 | 17,27 | 4,26 |
| 3 | 44,4 | 4,65 | 15,12 | 3,26 |
| 4 | 42,3 | 5,69 | 13,18 | 2,32 |
| 5 | 40,4 | 6,45 | 12,38 | 1,92 |
| 6 | 40,7 | 6,10 | 12,80 | 2,10 |

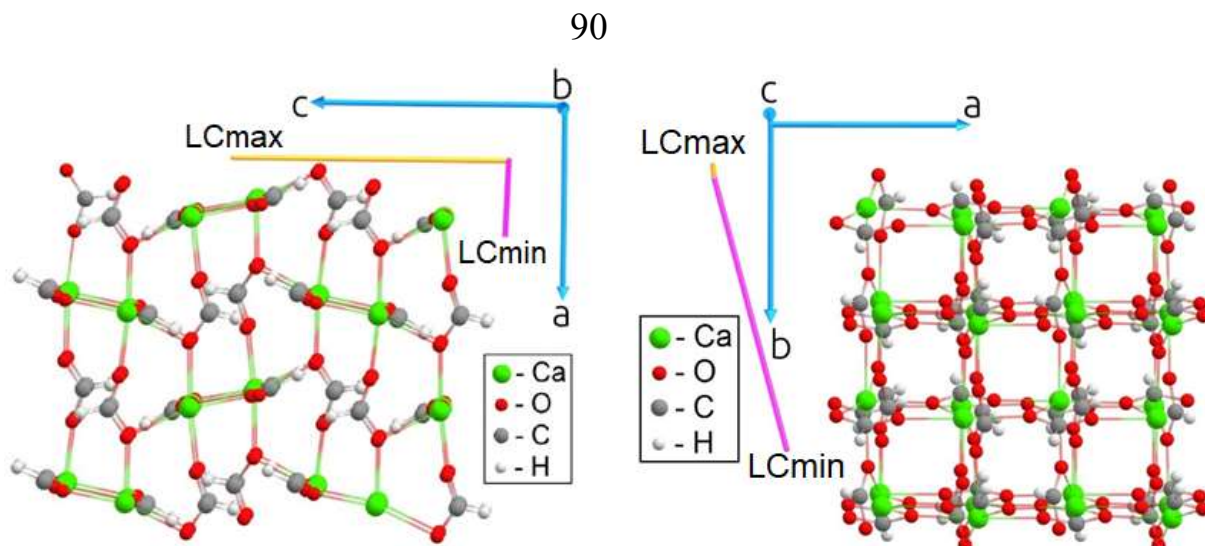


Рисунок 3.37 – Ориентация осей максимальной и минимальной линейной сжимаемости кристалла β -(HCOO)₂Ca

Для кристалла формиата кадмия наблюдаются иные пространственные зависимости линейной сжимаемости (рисунок 3.38). Максимальное сопротивление гидростатическому сжатию (LC_{\min} или NLC) наблюдается в направлении, составляющем угол как к оси c , так и к направлению ленточных мотивов, состоящих из двойных цепочек (...Cd²⁺...OCO...Cd²⁺...) и аналогичных имеющимся в структуре α -(HCOO)₂Ca мотивам.

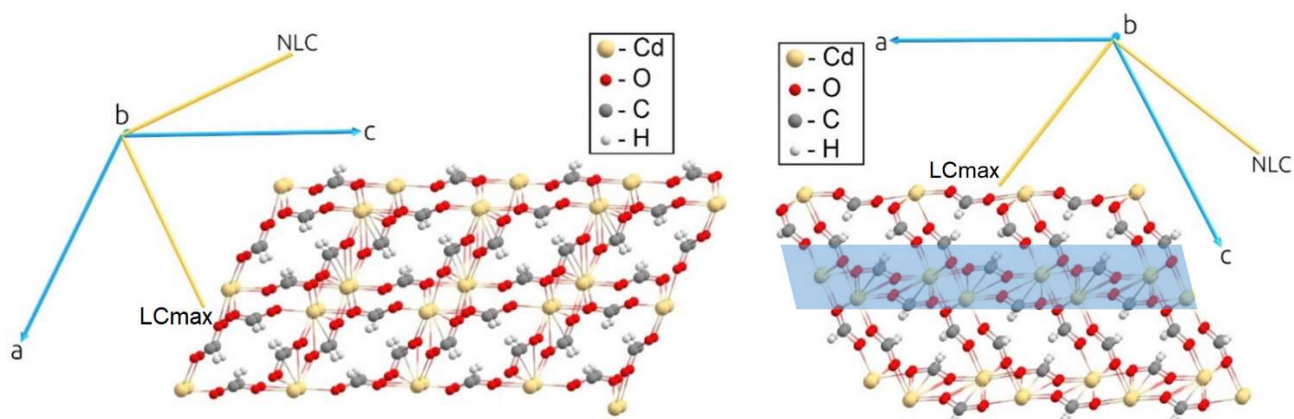


Рисунок 3.38 – Ориентация осей минимальной и максимальной гидростатической сжимаемости в кристалле (HCOO)₂Cd; выделением показана ориентация ленточного мотива из катионов кадмия и формиатных групп

Направление, вдоль которого проявляется NLC, не совпадает ни с одной кристаллографической осью. Оно копланарно плоскости ac и расположено под углом к упомянутым выше ленточным мотивам и формиатным цепочкам (...Cd²⁺...OCO...Cd²⁺...), соединяющим эти ленты. С другой стороны, направление

NLC отклоняется всего на $\sim 6^\circ$ от длинной диагонали “псевдоромбического” пустотного канала. Аналогичная картина наблюдается для α -(HCOO)₂Ca. Однако, в силу иной симметрии (HCOO)₂Cd, расширение кристалла вдоль длинной диагонали этих пустот не столь ярко выражено при сжатии кристалла. Это выражается в меньшем значении NLC и меньшем диапазоне давлений, что видно из расчётных тензоров жёсткости (таблица 3.14). Направление оси LC_{max} находится под небольшим углом ($\sim 10^\circ$) к короткой диагонали пустотного канала, подобно кристаллам α -(HCOO)₂Ca (см. рисунки 3.36, 3.38).

Таблица 3.14 – Значения линейной сжимаемости и модуля упругости для кристалла (HCOO)₂Cd при гидростатическом давлении

| Гидростатическое давление, ГПа | Объёмный модуль K_H , ГПа | LC _{min} , ТПа ⁻¹ | LC _{max} , ТПа ⁻¹ | A _{LC} |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 0 | 28,7 | -1,23 | 30,32 | – |
| 0,1 | 29,2 | -0,80 | 29,08 | – |
| 0,25 | 30,0 | -0,26 | 27,41 | – |
| 0,35 | 30,5 | 0,04 | 26,57 | 730,72 |
| 0,5 | 31,3 | 0,42 | 25,30 | 60,63 |
| 1 | 33,6 | 1,27 | 22,48 | 17,66 |
| 1,5 | 35,9 | 1,80 | 20,52 | 11,38 |
| 2 | 38,1 | 2,19 | 18,93 | 8,63 |
| 2,5 | 40,3 | 2,49 | 17,54 | 7,05 |
| 3 | 42,5 | 2,73 | 16,31 | 5,98 |
| 4 | 47,0 | 3,03 | 14,04 | 4,64 |
| 5 | 51,7 | 3,15 | 12,08 | 3,83 |
| 6 | 56,6 | 3,18 | 10,52 | 3,31 |

В (HCOO)₂Cd величины всех параметров ячейки монотонно уменьшаются относительно равновесного кристалла во всём рассмотренном диапазоне сжатия, начиная с 0,1 ГПа (таблица Б.3). Величина LC_{min} растёт во всём рассмотренном диапазоне сжатия, величина LC_{max} снижается, а анизотропия гидростатической сжимаемости уменьшается достаточно резко (см. таблицу 3.14).

Отмечено, что среди трёх рассматриваемых кристаллов в $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$ наблюдается самый узкий интервал внешнего сжатия, в котором обнаруживается NLC: уже при давлении 0,35 ГПа, исходя из рассчитанного тензора жёсткости, наблюдается только положительная гидростатическая сжимаемость по всем направлениям. Для этого же кристалла обнаруживаются самые маленькие значения NLC: $-1,23 \text{ ТПа}^{-1}$ для равновесного состояния, и $-0,26 \text{ ТПа}^{-1}$ при 0,25 ГПа (см. таблица 3.14).

Таким образом, общей структурной особенностью для α - $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ и $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$ является наличие протяжённых пустотных каналов “псевдоромбической” формы. Установлено, что оба кристалла обладают податливостью вдоль короткой диагонали псевдоромба и расширяются вдоль длинной диагонали в условиях растущего внешнего сжатия.

Для кристалла HCOONa ориентация LC_{\min} не совпадает с направлениями кристаллографических осей и не копланарна плоскости слоевого мотива. Направление NLC (рисунок 3.39) незначительно ($\sim 5^\circ$) отклоняется от плоскости солевого мотива (ab) и ориентировано вдоль формиатных цепочек ($\dots\text{Na}^+\dots\text{OCO}\dots\text{Na}^+\dots$) в направлении оси a . С ростом внешнего гидростатического давления длина оси a растёт до 5 ГПа (таблица Б.3), а угол отклонения LC_{\min} от плоскости слоевого мотива при этом уменьшается до 4 ГПа. При давлении 5 ГПа, значения LC_{\min} становятся положительными, а угол отклонения оси LC_{\min} увеличивается более резко. Ось LC_{\max} , ориентирована ортогонально оси LC_{\min} , лежит в плоскости слоевого мотива и практически не меняет своего направления с ростом внешнего давления. Вдоль этой оси располагаются фрагменты $\text{C}-\text{H}\dots\text{Na}^+$. Межатомные расстояния $\text{H}\dots\text{Na}^+$ в наибольшей степени подвергаются сокращению при внешнем сжатии. Отмечено, что две самые короткие связи $\text{Na}^+\dots\text{O}$, наоборот, сохраняют свои длины и практически не меняются под давлением. Иными словами, под давлением смещается весь фрагмент $\text{Na}^+\dots\text{OOCN}$, оказывая влияние на зигзаг $\text{O}\dots\text{Na}^+\dots\text{O}$, ориентированный вдоль LC_{\min} .

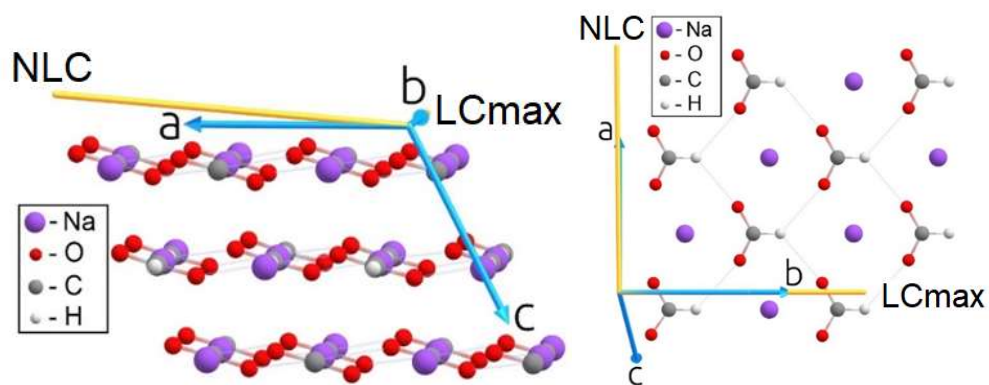


Рисунок 3.39 – Ориентация осей минимальной и максимальной сжимаемости в кристалле HCOONa

Оценка механических свойств показывает, что в этом направлении кристалл сопротивляется внешнему гидростатическому давлению в наименьшей степени. В целом мы можем отметить, что анализ тензоров жёсткости показал существование двух диапазонов внешнего давления (таблица 3.15) для проявления NLC кристаллами HCOONa – от 0 до ~2 ГПа и от ~3,5 до ~5 ГПа. Возможно, это связано с изменениями структуры и электронных свойств внутри слоёв, достаточными для заметного изменения сопротивляемости внешнему сжатию, а также достаточными для показанных в некоторых работах [184-185] фазовых переходов в кристаллах HCOONa при гидростатическом сжатии. Также об этом свидетельствует неравномерное изменение других показателей сжимаемости при увеличении внешнего сжатия. В частности, величина LC_{max} показывает два локальных максимума при значениях внешнего давления внутри указанных диапазонов проявления NLC.

Таблица 3.15 – Значения линейной сжимаемости и модуля упругости для кристалла HCOONa при гидростатическом давлении

| Гидростатическое давление, ГПа | Объемный модуль K_H , ГПа | LC_{min} , TPa^{-1} | LC_{max} , TPa^{-1} | A_{LC} |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 0 | 27,6 | -0,05 | 21,73 | – |
| 0,1 | 27,9 | -0,46 | 21,98 | – |
| 0,5 | 29,1 | -2,37 | 23,58 | – |
| 1 | 30,7 | -3,16 | 23,25 | – |
| 1,5 | 33,1 | -1,08 | 19,23 | – |

| Гидростатическое давление, ГПа | Объемный модуль K_H , ГПа | LC_{min} , ТПа ⁻¹ | LC_{max} , ТПа ⁻¹ | A_{LC} |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
| 2 | 35,3 | -0,02 | 16,76 | – |
| 3 | 38,9 | 0,10 | 14,87 | 151,26 |
| 3,5 | 40,2 | -0,23 | 14,64 | – |
| 4 | 39,0 | -2,13 | 16,60 | – |
| 4,5 | 39,8 | -2,51 | 16,56 | – |
| 5 | 45,5 | 0,22 | 12,33 | 56,19 |
| 5,5 | 48,4 | 0,77 | 11,12 | 14,43 |
| 6 | 50,9 | 1,07 | 10,26 | 9,60 |

3.3.2 Изменение квантового электронного давления при гидростатическом сжатии кристаллов формиатов металлов

Положительные значения квантового электронного давления $QEP(\mathbf{r})$ в кристаллах формиата наблюдаются по всем ковалентным связям формиат-аниона. В межмолекулярном пространстве, например, в пустотах и в областях ионных связей $M...O$ и водородных связей $H...O$, значения $QEP(\mathbf{r})$, как правило, отрицательны. Более низкое отрицательное значение $QEP(\mathbf{r})$ характерно для более прочных нековалентных связей.

Для анализа поведения $QEP(\mathbf{r})$ при увеличении гидростатического сжатия использовались контурные карты, построенные в плоскости пересечения осей максимальной (LC_{max}) и минимальной (LC_{min}) сжимаемости кристалла. Предположительно, общая плоскость с информацией о крайних значениях сжимаемости позволит проанализировать более контрастные изменения внутри одного изделия. Такую плоскость можно использовать для сканирования кристалла, перемещая его вдоль ячейки с целью выявления областей, наиболее информативных в отношении структурных и электронных изменений, происходящих под внешним давлением.

На рисунке 3.40 представлена плоскость кристалла $\alpha-(HCOO)_2Ca$, образованная катионами Ca^{2+} и копланарная осям LC_{min} и LC_{max} . В диапазоне

давлений 0...3,5 ГПа, при котором проявляется NLC, расстояние между позициями Ca^{2+} в направлении LC_{max} заметно сокращается, а катионы Ca^{2+} удаляются и кристалл расширяется в направлении LC_{min} . Отмечено вклинивание атома H формиатной группы между соседними позициями $\text{Ca}^{2+} \dots \text{Ca}^{2+}$ со смещением в направлении LC_{min} при сжатии кристалла. В то же время межатомные расстояния для ионных связей $\text{Ca}^{2+} \dots \text{O}$ изменяются незначительно; катион-анионные ионные пары смещаются синхронно. Изменений в распределении $\text{QEP}(\mathbf{r})$ между Ca^{2+} и карбоксильным кислородными формами практически нет.

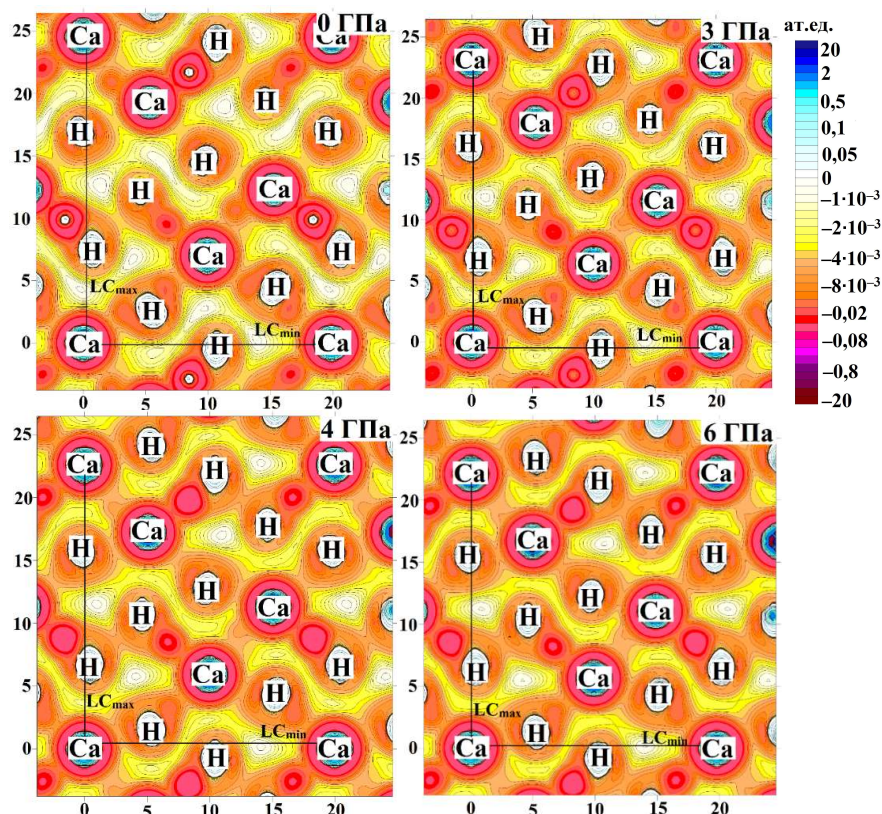


Рисунок 3.40 – Карты распределения $\text{QEP}(\mathbf{r})$ для кристалла $\alpha\text{-(HCOO)}_2\text{Ca}$ в плоскости, образованной катионами Ca^{2+} и копланарной осям LC_{min} и LC_{max} , при его гидростатическом сжатии (шкала в борах)

Визуальный 3D-анализ кристаллической структуры при ее сжатии (рисунок 3.41) показал, что при пороговом давлении 3,5 ГПа, при котором значения LC_{min} становятся положительными (т.е. теряется эффект NLC), проявляются заметные структурные изменения. Одна из ионных пар смещена асинхронно относительно остальных, с небольшим поворотом относительно своей оси. Такой «скачок» после

монотонных изменений может быть связан с потерей эффекта NLC. Эта особенность также заметна на картах распределения квантового электронного давления в плоскости поперек «псевдоромбического» пустотного канала, вдоль оси LC_{\min} и перпендикулярно оси LC_{\max} (рисунок 3.42).

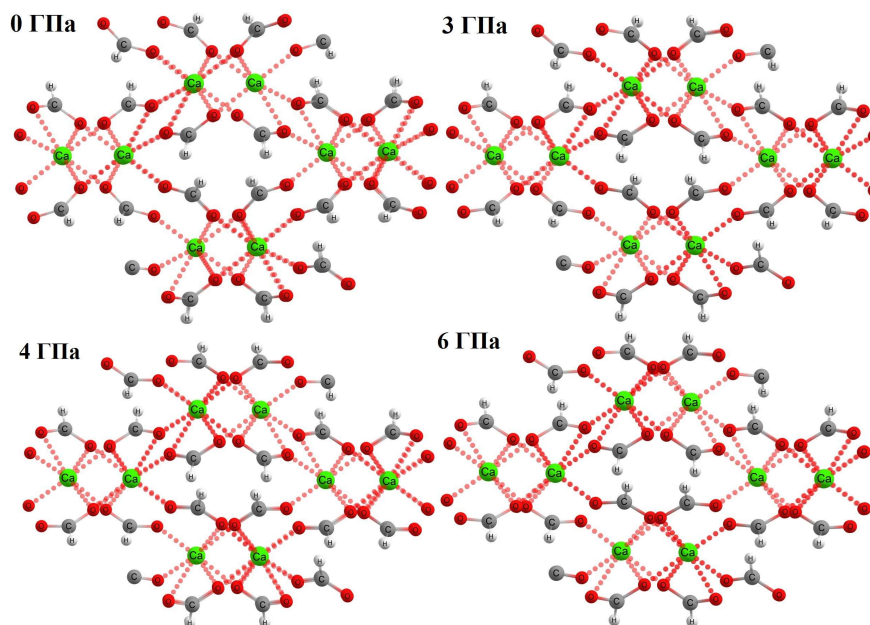


Рисунок 3.41 – Изменение структуры кристалла α -(HCOO)₂Ca при моделировании гидростатического давления

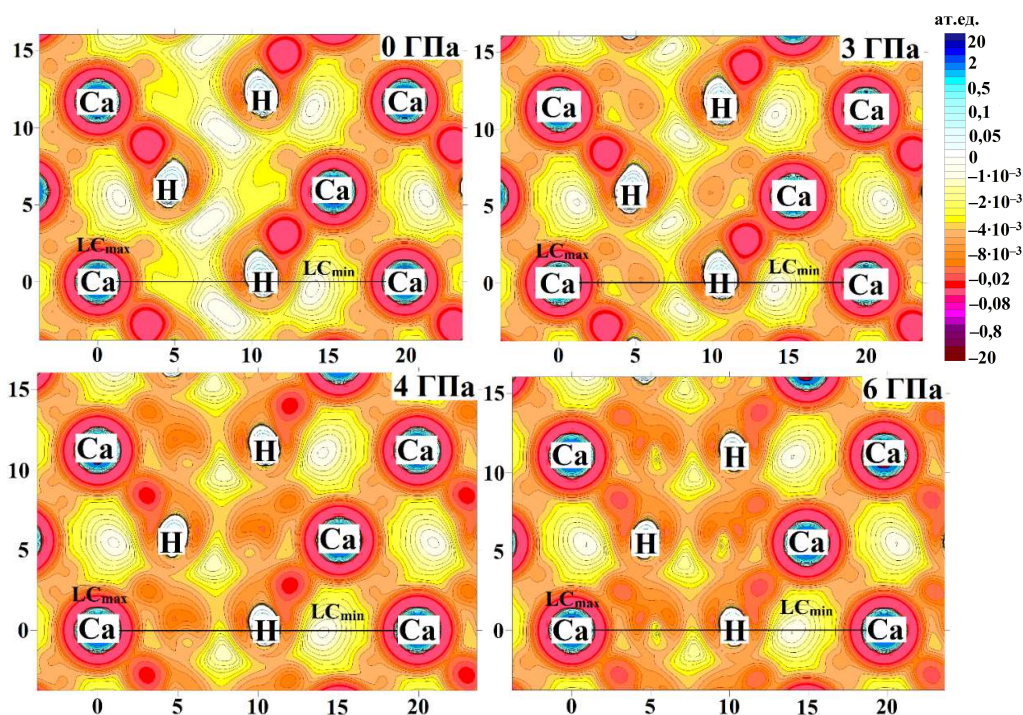


Рисунок 3.42 – Карты QEP(\mathbf{r}) поперек «псевдоромбического» пустотного канала, вдоль оси LC_{\min} и перпендикулярно оси LC_{\max} в кристалле α -(HCOO)₂Ca при его гидростатическом сжатии (шкала в борах)

Анализ распределения $QEP(\mathbf{r})$ вдоль крайних направлений линейной сжимаемости показал следующее. В кристалле α -(HCOO)₂Ca вдоль оси LC_{\min} (NLC) имеются отчетливые области, в которых изменение $QEP(\mathbf{r})$ сильно выражено. На рисунке 3.43а показано изменение $QEP(\mathbf{r})$ между положениями двух Ca^{2+} вдоль оси LC_{\min} на расстоянии, равном параметру a . В левой части графика относительно пика, соответствующего положению атома Н, изменений в выбранном масштабе практически нет. В правой части графика после 1 ГПа минимальные значения $QEP(\mathbf{r})_{\min}$ становятся более отрицательными с ростом сжатия ($\Delta QEP(\mathbf{r})_{\min} = 129\%$ по отношению к 0 ГПа). При давлении 3,5 ГПа, совпадающем с исчезновением NLC, в центре широкого минимума возникает узкий максимум. В направлении LC_{\max} значения $QEP(\mathbf{r})$ изменяются более равномерно (рисунок 3.43б). По мере увеличения сжатия можно отметить плавное увеличение $QEP(\mathbf{r})$ в ямке возле атома Н ($\Delta QEP(\mathbf{r}) = 34\%$) между позициями двух Ca^{2+} . Обнаруженные изменения $QEP(\mathbf{r})$ совпадают с диапазоном NLC: постепенное уменьшение $QEP(\mathbf{r})_{\min}$ прекращается, а увеличение $QEP(\mathbf{r})_{\min}$ ослабевает после 3 ГПа.

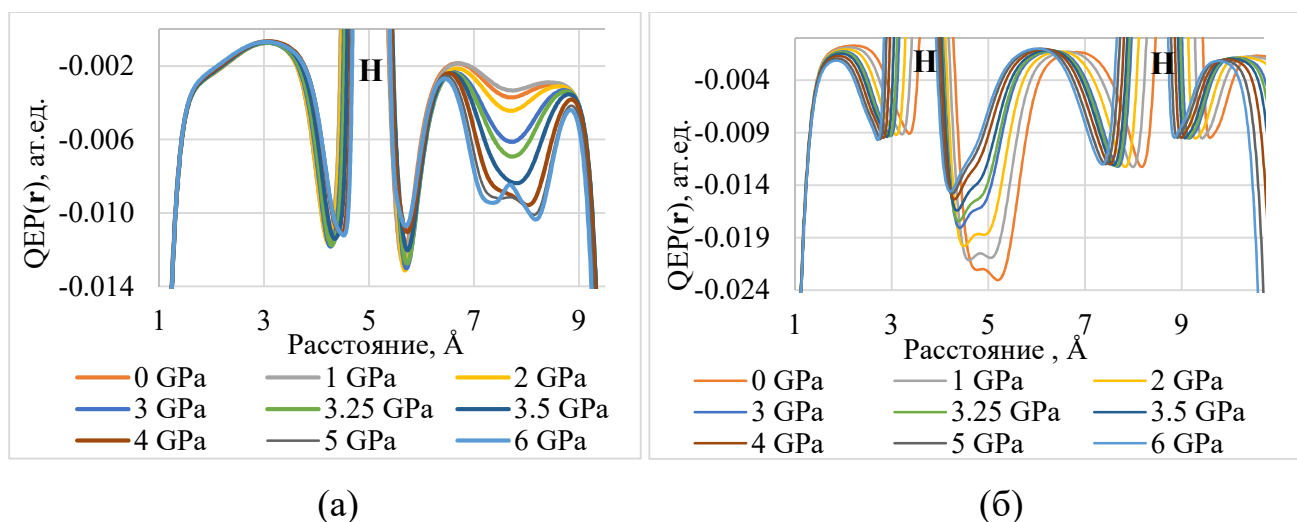


Рисунок 3.43 – Изменение $QEP(\mathbf{r})$ между ионами Ca^{2+} с ростом гидростатического давления в кристалле α -(HCOO)₂Ca: (а) вдоль оси LC_{\min} , (б) вдоль оси LC_{\max}

Карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в кристалле (HCOO)₂Cd, имеющем аналогичный «псевдоромбический» пустотный канал, показывают общую картину изменения $QEP(\mathbf{r})$ при сжатии кристалла, практически аналогичную α -(HCOO)₂Ca. Однако, в отличие от α -(HCOO)₂Ca, вблизи давления, при котором NLC исчезает,

структурных изменений не происходит. Возможно, это связано с тем, что диапазон NLC сохраняется только при очень малых значениях внешнего давления (0,25 ГПа). При сжатии кристалла $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$ направление LC_{\min} незначительно отклоняется от его ориентации при 0 ГПа. По мере увеличения внешнего давления $\text{QEP}(\mathbf{r})$ вдоль линии $\text{Cd}^{2+} \dots \text{Cd}^{2+}$, сонаправленной с LC_{\min} , постепенно уменьшается в минимумах и в центральном максимуме (рисунок 3.44а). Вдоль перпендикулярной линии и параллельно LC_{\max} $\text{QEP}(\mathbf{r})$ изменяется равномерно на всех участках (рисунок 3.44б).

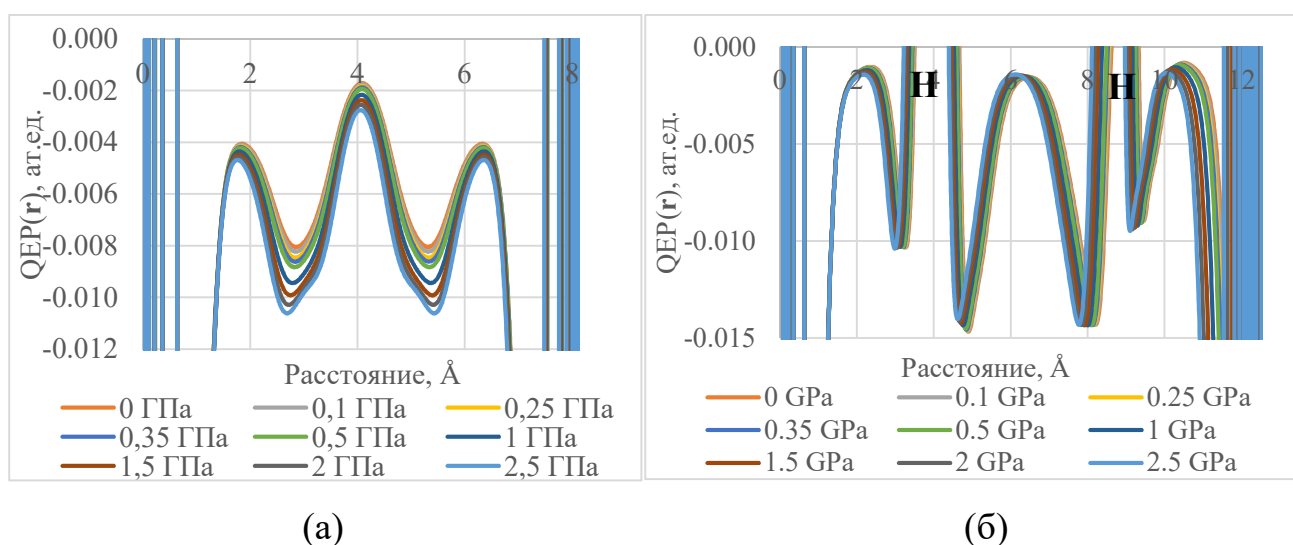


Рисунок 3.44 – Изменение $\text{QEP}(\mathbf{r})$ между ионами Cd^{2+} с ростом гидростатического давления в кристалле $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$: (а) вдоль оси LC_{\min} и (б) вдоль оси LC_{\max}

Для кристалла $\beta\text{-(HCOO)}_2\text{Ca}$, в котором эффект NLC не установлен ($\text{LC}_{\min} > 0$), было обнаружено, что ориентация оси LC_{\min} колеблется, перемещаясь гидростатического давления между осями a и b . В несжатой структуре ось LC_{\min} лежит под углом $\sim 15^\circ$ к оси b . При увеличении внешнего давления ось LC_{\min} сильно отклоняется до 90° , но остается в плоскости ab . Из-за направления колебаний LC_{\min} мы строгого сравнения функции $\text{QEP}(\mathbf{r})$ вдоль направлений LC_{\min} в ряду повышенных значений гидростатического давления не проводилось; тем не менее, были рассмотрены свойства в этой плоскости. На рисунке 3.45 отчетливо видно уменьшение отрицательных значений $\text{QEP}(\mathbf{r})$ в полости, образованной полосовыми мотивами $\text{Ca}^{2+} \dots \text{O}-\text{C}-\text{O} \dots \text{Ca}^{2+}$. Это объясняется смещением пар катион-анион в направлении LC_{\max} , перпендикулярном плоскости ab .

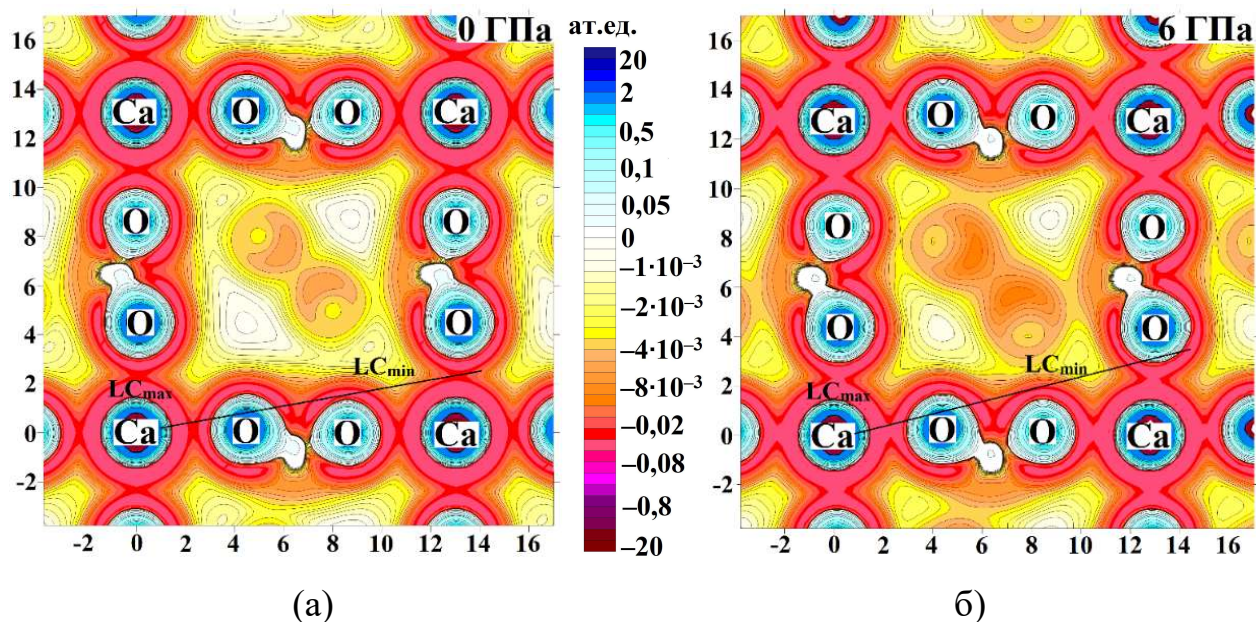


Рисунок 3.45 – Контурные карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости $Ca^{2+} \dots Ca^{2+} \dots Ca^{2+}$, копланарной ab и перпендикулярной оси LC_{max} , (а) для равновесной структуры и (б) при гидростатическом давлении 6 ГПа кристалла β -(HCOO) $_2$ Ca (шкала в борах)

В плоскости, копланарной LC_{max} (рисунок 3.46), наблюдалась следующая картина. Области с менее отрицательными значениями $QEP(\mathbf{r})$ изменяются сильнее остальных, но область связи $Ca \dots O$ по-прежнему наименее подвержена изменениям. Таким образом, более отрицательные значения $QEP(\mathbf{r})$ имеют тенденцию выравниваться в полостях под давлением. При этом слабоотрицательные значения $QEP(\mathbf{r})$, как правило, гораздо сильнее изменяются в относительном выражении в областях полостей и нековалентных связей.

Аналогичное наблюдение иллюстрируется и на примере кристалла HCOONa (рисунок 3.47). С ростом внешнего давления наибольшие изменения наблюдаются в областях слабоотрицательных значений $QEP(\mathbf{r})$: вдоль LC_{max} между связью C–H и положением Na^+ . Наименьшие изменения функции $QEP(\mathbf{r})$ наблюдаются для ионной связи $Na^+ \dots O$ в мотиве, вытянутом вдоль направления LC_{min} . При гидростатическом сжатии кристалла до 5 ГПа наблюдается резкое «смещение» слоев, что хорошо видно при визуальном 3D-анализе кристаллической структуры (рисунок 3.48). Это согласуется с потерей кристаллом эффекта NLC (см. таблицу Б.4).

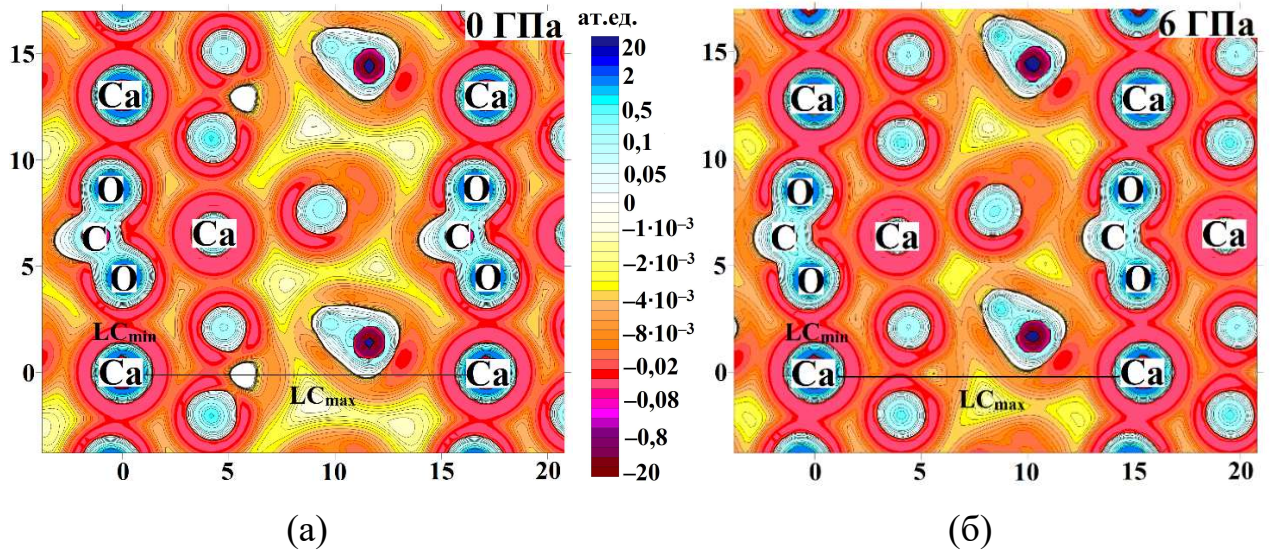


Рисунок 3.46 – Карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости $Ca^{2+} \dots Ca^{2+} \dots Ca^{2+}$, копланарной LC_{max} , (а) для равновесной структуры и (б) при гидростатическом давлении 6 ГПа кристалла $\beta-(HCOO)_2Ca$ (шкала в борах)

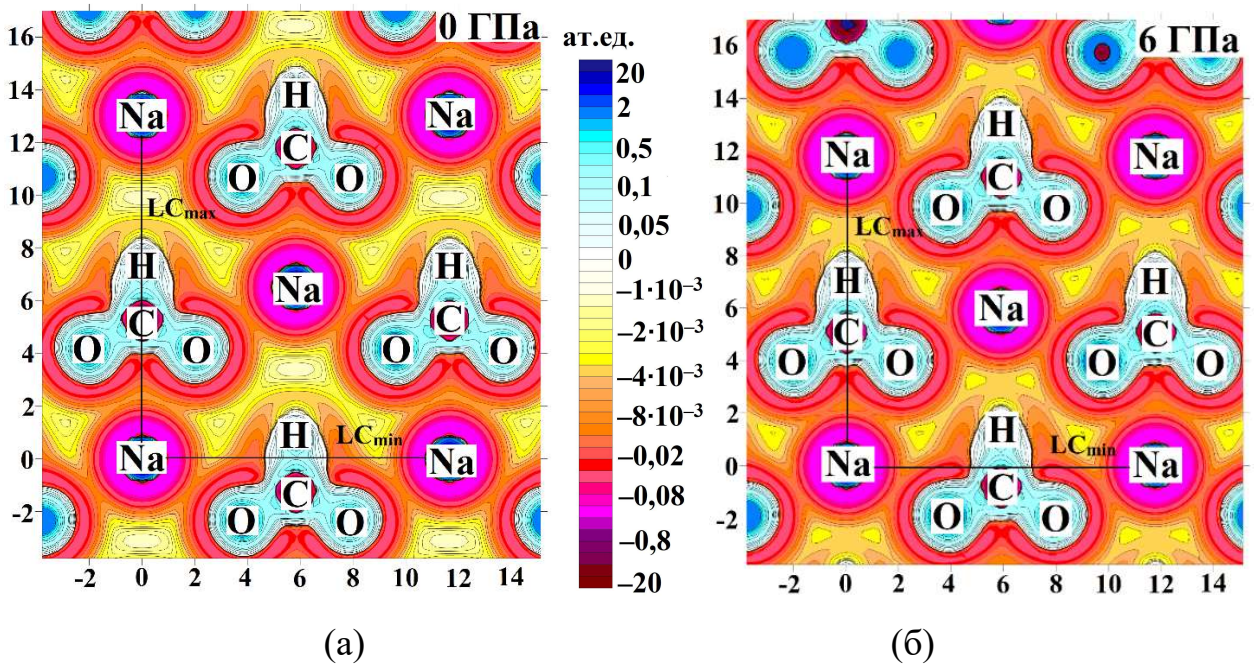


Рисунок 3.47 – Контурные карты распределения $QEP(\mathbf{r})$ в плоскости $Na^+ \dots Na^+ \dots Na^+$, образованной осями LC_{min} и LC_{max} , (а) для равновесной структуры и (б) при гидростатическом давлении 6 ГПа кристалла $HCOONa$ (шкала в борах)

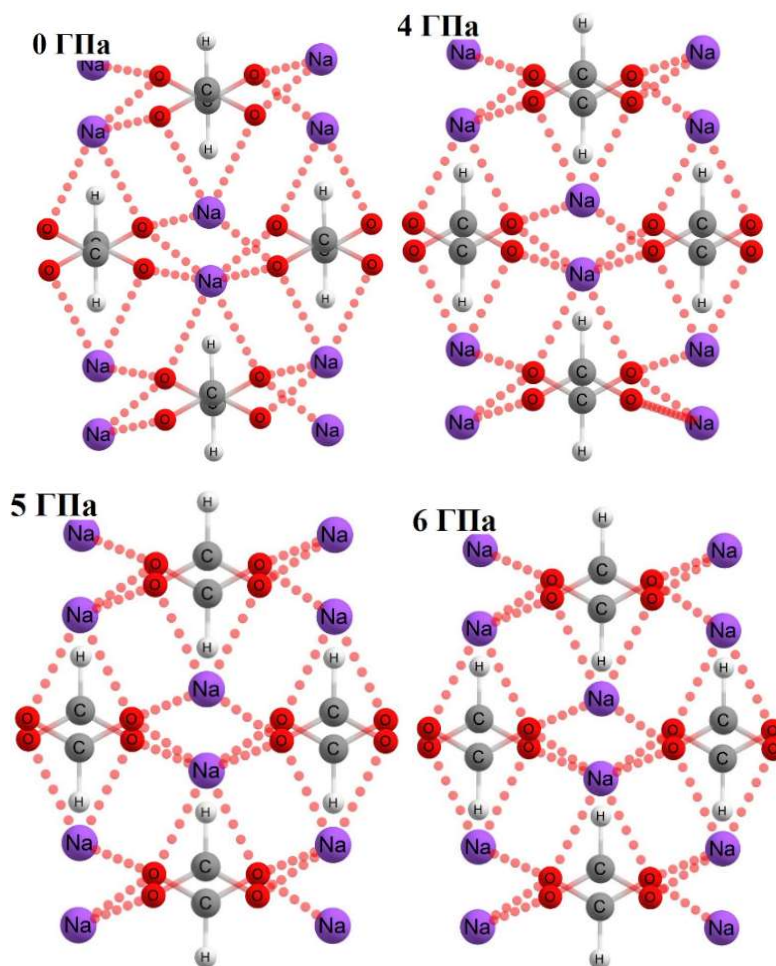


Рисунок 3.48 – Изменение структуры кристалла HCOONa при моделировании гидростатического давления

Для кристалла HCOONa направление LC_{\min} слегка колеблется с увеличением сжатия, поэтому рассматривалась линия между парой катионов Na^+ , сонаправленной с осью LC_{\min} (рисунок 3.49а). По мере увеличения внешнего давления значения $QEP(\mathbf{r})$ в яме постепенно уменьшаются. При давлении выше 4 ГПа, вблизи предела NLC, где LC_{\min} становится положительным, скорость падения значений $QEP(\mathbf{r})$ увеличивается. Изменения $QEP(\mathbf{r})$ в направлении LC_{\max} монотонны (рисунок 3.49б). Различие в поведении $QEP(\mathbf{r})$ вдоль направлений максимальной и минимальной сжимаемости может быть связано с различной реакцией кристалла на внешнюю деформацию.

Хотя электронная плотность под действием гидростатического давления неизбежно возрастает во всех точках кристалла, значения $QEP(\mathbf{r})$ могут увеличиваться и уменьшаться в зависимости от структурного элемента кристалла.

Выраженная чувствительность к сжатию 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: для связей Н...О и в пустотах, но не для М...О и ковалентных связей. Поскольку $QEP(\mathbf{r})$ учитывает электронный обмен, можно сказать, что локальное увеличение внутренней энергии компенсируется именно за счет этого эффекта. Квантовое электронное давление позволяет выделить области наибольшей и наименьшей податливости кристалла и получить области, где $QEP(\mathbf{r})$ играет компенсирующую роль. Таким образом, функция $QEP(\mathbf{r})$ как инструмент анализа позволяет распознать реакцию электронного континуума на гидростатическое сжатие.

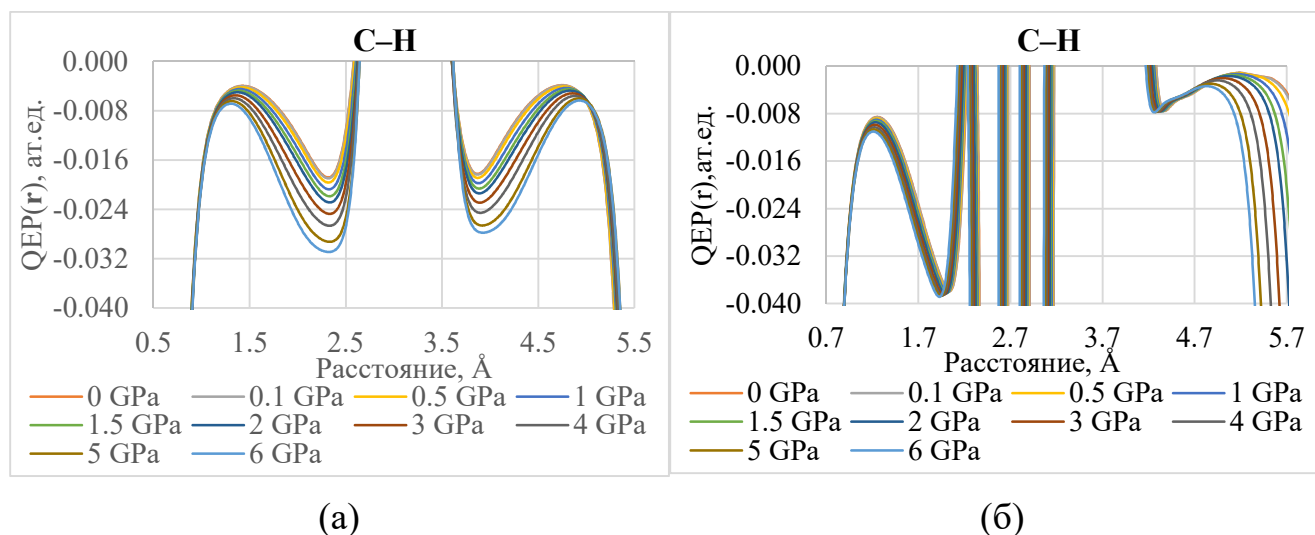


Рисунок 3.49 – Изменение $QEP(\mathbf{r})$ в кристалле NaHCO_3 с ростом гидростатического давления: (а) вдоль оси LC_{\min} , (б) вдоль оси LC_{\max} , приведенных к линии $\text{Na}^+ \dots \text{Na}^+$

Для рассмотрения свойств химических связей и количественной оценки локальных изменений в межмолекулярном пространстве кристаллов при внешнем сжатии был выполнен анализ квантового электронного давления в критических точках связи электронной плотности $QEP(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$. Для большинства связей $\text{Ca} \dots \text{O}$ в $\alpha\text{-(HCOO)}_2\text{Ca}$ $QEP(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ уменьшается при внешнем давлении до 3,25 ГПа (рисунок 3.50). Исключением является одна связь $\text{Ca}_1 \dots \text{O}_3$, для которой $QEP(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ изменяется сильнее всего при внешнем сжатии до 6 ГПа (29%). Длина этой связи уменьшается

больше, чем другая, и эта формиатная группа смещается и вращается. Вероятно, такое вращение одной формиатной группы предвещает потерю эффекта NLC.

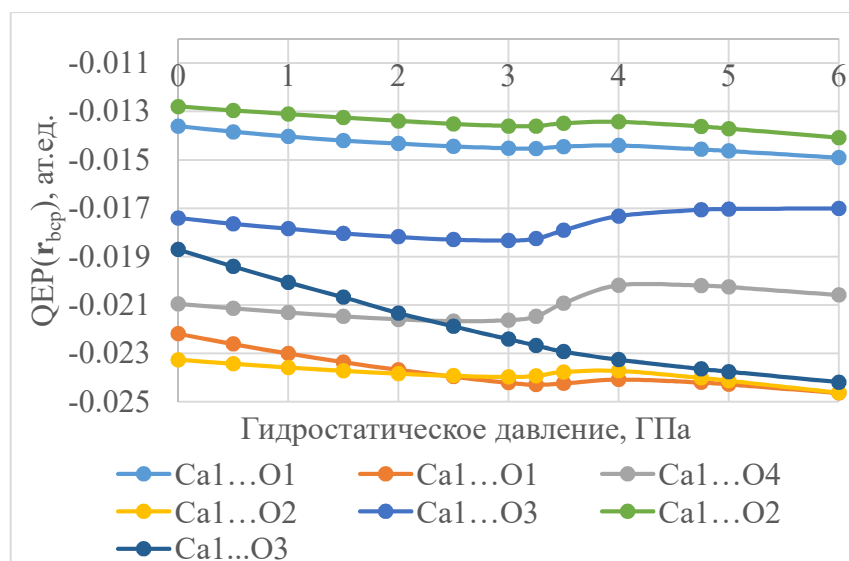


Рисунок 3.50 – Изменение $QEP(r_{bcp})$ ионных связей Ca...O в кристалле α -(HCOO)₂Ca с ростом гидростатического давления

На рисунке 3.51 показано поведение $QEP(r_{bcp})$ для связей M...O, наиболее и наименее изменяющиеся с ростом гидростатического давления. Для наиболее сильно измененных связей M...O видно, что их тренды выстраиваются в порядке, соответствующем наибольшему значению NLC в этом диапазоне давлений: α -(HCOO)₂Ca < HCOONa < (HCOO)₂Cd < β -(HCOO)₂Ca. Наиболее отрицательные значения можно отметить для α -(HCOO)₂Ca, существенно отличающегося от других кристаллов. Интересно, что структурные изменения, происходящие в кристаллах α -(HCOO)₂Ca и HCOONa, лучше всего проявляются в $QEP(r_{bcp})$ наименее изменяющихся связей M...O. В α -(HCOO)₂Ca при сжатии до 3,5 ГПа происходит вращение ионных пар и небольшое смещение «слоев», что совпадает с потерей эффекта NLC (кристалл перестает расширяться). В HCOONa слои смещаются друг относительно друга в диапазоне давлений от 4 до 5 ГПа, а при давлении выше 5 ГПа кристалл перестает расширяться.

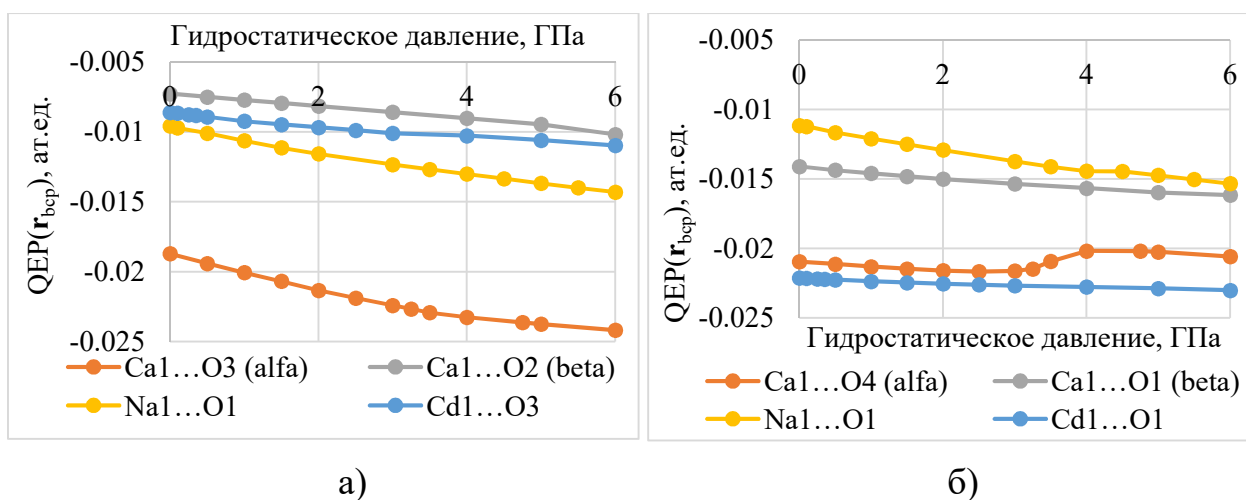


Рисунок 3.51 – Поведение $QER(r_{bcp})$ для а) наиболее меняющихся связей $M...O$, б) наименее меняющихся связей $M...O$ с ростом гидростатического давления в кристаллах $(HCOO)_nM^{n+}$

Водородные связи $O...H$ являются не самым удобным способом для наблюдения за изменением $QER(r_{bcp})$ при внешнем сжатии кристаллов, поскольку при гидростатическом сжатии кристаллов некоторые из них часто исчезают, а другие образуются вследствие структурных изменений (рисунок 3.52). В α -($HCOO$)₂Ca связь $H_1...O_2$ с наибольшим изменением (135%) расположена в «псевдоромбическом» пустотном канале и имеет наименее отрицательные значения $QER(r_{bcp})$ (рисунок 3.52а). В β -($HCOO$)₂Ca значения $QER(r_{bcp})$ для связи $H_1...O_2$, ориентированной примерно вдоль оси LC_{max} , более отрицательны и изменяются незначительно (рисунок 3.52б). Другая связь $H_1...O_2$, ориентированная почти вдоль оси LC_{min} , имеет менее отрицательные значения $QER(r_{bcp})$, которые изменяются сильнее (99%). Так же, как и в α -($HCOO$)₂Ca, в ($HCOO$)₂Cd наибольшим изменениям подверглись связи с наименьшими отрицательными значениями $QER(r_{bcp})$, расположенные в «псевдоромбическом» пустотном канале (рисунок 3.52в). Меньше всего меняется связь $H_1...O_2$ внутри ленточного мотива. В $HCOONa$ в исходной структуре имеется только одна уникальная связь $H...O$, ориентированная под небольшим углом к LC_{min} (рисунок 3.52г). Следует отметить, что наибольшее относительное изменение $QER(r_{bcp})$ наблюдается для связей $H...O$, расположенных под меньшим углом к LC_{max} , а наименьшее изменение наблюдается для связей, более сонаправленных с LC_{min} . При этом наименее отрицательные

значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ изменяются в относительном выражении наиболее резко, а наиболее отрицательные значения $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ меняются меньше. Таким образом, анализ $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ показал, что Н...О связи более чувствительны к внешнему давлению, чем М...О связи; при этом более «мягкие» Н...О связи обеспечивают большую компенсацию внутреннего напряжения, чем относительно «жесткие» связи, и обладают бóльшим потенциалом сжимаемости.

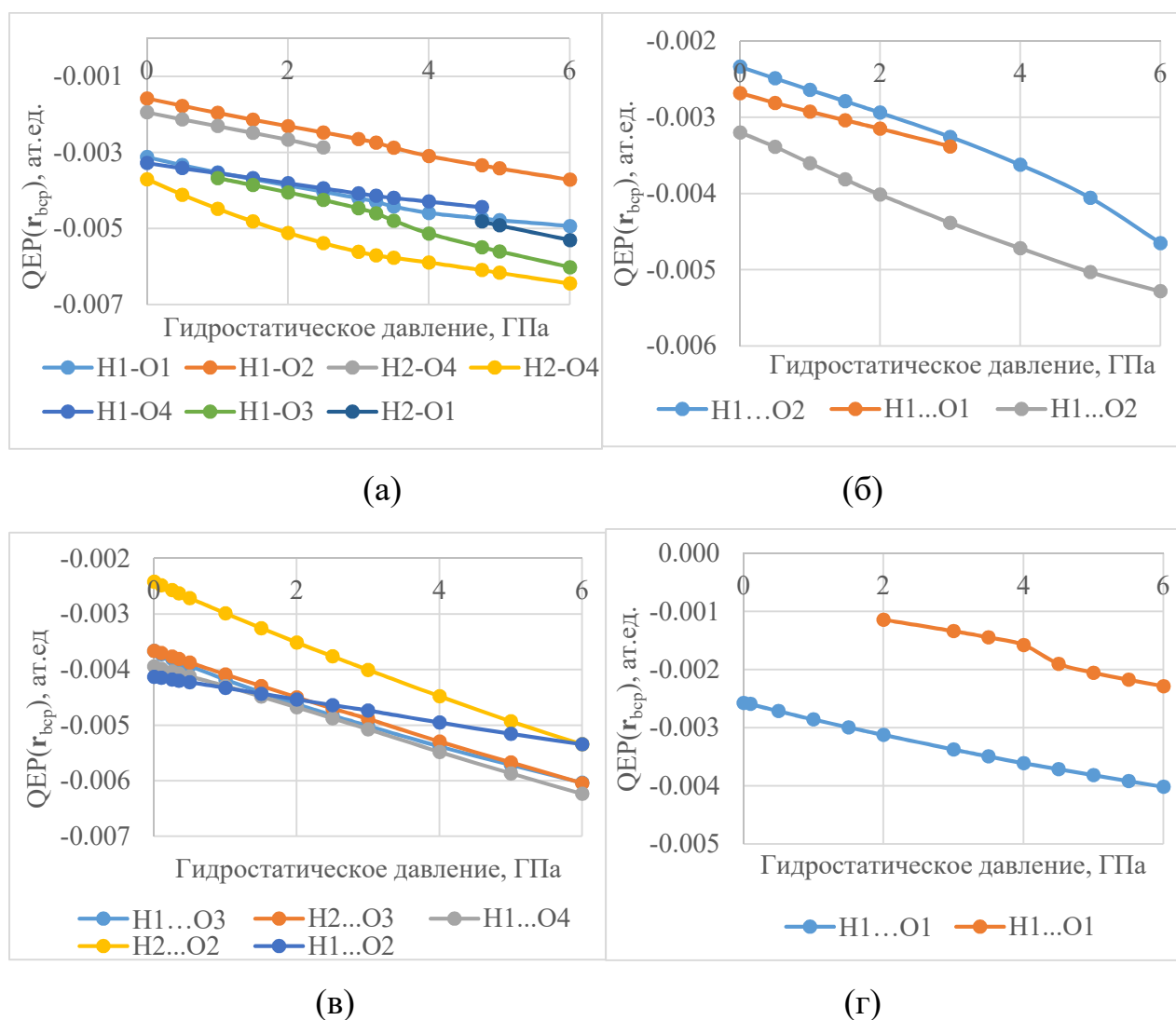


Рисунок 3.52 – Изменение $QEP(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ Н...О водородных связей с ростом гидростатического давления в кристаллах: а) α -(HCOO)₂Ca, б) β -(HCOO)₂Ca, в) (HCOO)₂Cd и г) HCOONa

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 β -Ca(COOH)₂ без NLC. Это возвращает нас 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 наибольшему относительному изменению $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ при сжатии до 6 ГПа все типы связей в формиатах можно ранжировать следующим образом: Н...О > М...О > С–Н > С=О (таблица 3.16). Наибольшее относительное изменение функции наблюдается в bcp Н...О связей, а наименьшее изменение $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ наблюдается для С=О ковалентных связей. На основании этого можно сделать вывод, что чем меньше это изменение, тем более «жесткой» является данная область электронного континуума, и наоборот. По абсолютным изменениям ранжирование совершенно иное: С–Н > М...О > С=О > Н...О. При этом наибольшее абсолютное изменение происходит в bcp ковалентных связей С–Н, которые испытывают максимальную нагрузку среди всех типов связей, оставаясь при этом наименее подверженными изменениям. Это также говорит о том, что, несмотря на податливость нековалентных связей, компенсирующих напряжения, ковалентные связи не перестают испытывать растущее напряжение, о чем свидетельствует квантовое электронное давление.

Таблица 3.16 – Значения абсолютных и относительных изменений квантового электронного давления ($\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ и $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ соответственно) в кристаллах (НСОО)_nMⁿ⁺ с ростом гидростатического сжатия от 0 до 6 ГПа

| Связь | $\Delta QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, ат.ед. | $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, % |
|-----------------------------------|---|-------------------------------------|
| α -(НСОО) ₂ Ca | | |
| Ca ₁ ...O ₁ | 0,0013 | 9,8 |
| Ca ₁ ...O ₁ | 0,0024 | 11,04 |
| Ca ₁ ...O ₄ | 0,00036 | 1,74 |
| Ca ₁ ...O ₂ | 0,0014 | 5,82 |
| Ca ₁ ...O ₃ | 0,0004 | 2,26 |

| СВЯЗЬ | $\Delta QEP(\mathbf{r}_{ср})$, ат.ед. | $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{ср})$, % |
|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| α -(HCOO) ₂ Ca | | |
| Ca ₁ ...O ₂ | 0,0013 | 10,01 |
| Ca ₁ ...O ₃ | 0,0055 | 29,30 |
| β -(HCOO) ₂ Ca | | |
| Ca ₁ ...O ₂ | 0,0029 | 40,02 |
| Ca ₁ ...O ₁ | 0,0021 | 14,66 |
| Ca ₁ ...O ₁ | 0,0043 | 20,11 |
| Ca ₁ ...O ₂ | 0,0042 | 17,76 |
| HCOONa | | |
| Na ₁ ...O ₁ | 0,0032 | 37,53 |
| Na ₁ ...O ₁ | 0,0047 | 49,40 |
| Na ₁ ...O ₁ | 0,0042 | 37,39 |
| (HCOO) ₂ Cd | | |
| Cd ₁ ...O ₃ | -0,0024 | 27,60 |
| Cd ₁ ...O ₄ | -0,0011 | 1,98 |
| Cd ₁ ...O ₁ | -0,0025 | 12,14 |
| Cd ₁ ...O ₄ | -0,0046 | 21,42 |
| Cd ₁ ...O ₁ | -0,0009 | 4,05 |
| Cd ₁ ...O ₂ | -0,0017 | 6,84 |
| Cd ₁ ...O ₃ | -0,0039 | 15,29 |

Анализ квантового электронного давления в критических точках электронной плотности типа клетки $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ проводился для точек, сохраняющихся во всем диапазоне сжатия (рисунок 3.53). Такие точки служат ориентиром, характеризующим примерный центр полости, сохраняющейся при сжатии. В кристаллах α -(HCOO)₂Ca и (HCOO)₂Cd такая точка расположена в «псевдоромбическом» канале. Наиболее отрицательные значения $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ наблюдаются в (HCOO)₂Cd а наименее отрицательные – в кристалле α -(HCOO)₂Ca. В кристалле HCOONa единственная точка сср наблюдалась для равновесного состояния (рисунок 3.53). Для кристаллов α -(HCOO)₂Ca и HCOONa были также отмечены особенности $QEP(\mathbf{r}_{ср})$ в области давления,

соответствующего, вероятно, структурным изменениям. Наибольшее относительное изменение величины $QEP(r_{ср})$ (136%) наблюдается в кристалле α -(HCOO)₂Ca с большим эффектом NLC, а наименьшее (42%) — в кристалле (HCOO)₂Cd. с наименьшим значением NLC. Исходя из этого выявлена закономерность изменения $QEP(r_{ср})$: величина относительного изменения в кристаллах формиата ранжирована в порядке, соответствующем максимальному значению NLC в диапазоне от 0 до 6 ГПа: α -(HCOO)₂Ca > HCOONa > (HCOO)₂Cd > β -(HCOO)₂Ca.

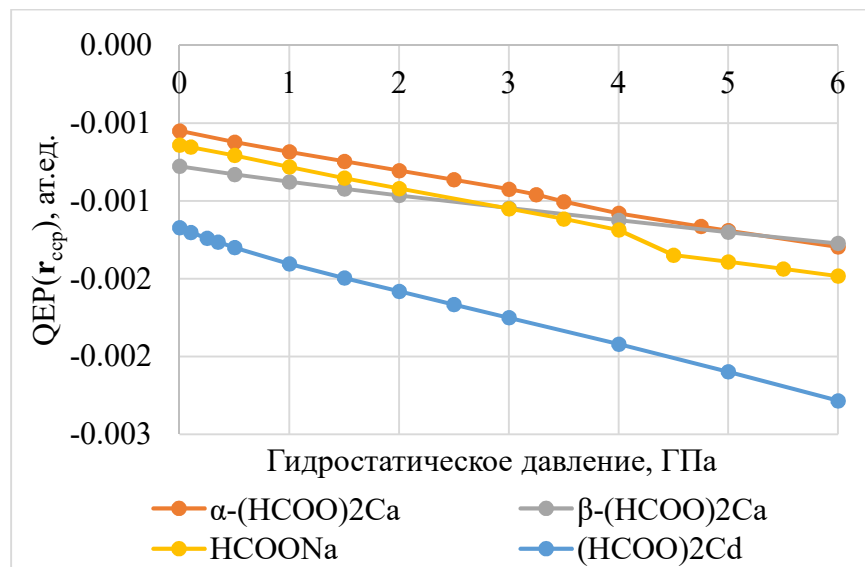


Рисунок 3.53 – Изменение $QEP(r_{ср})$ с ростом гидростатического давления в кристаллах $(HCOO)_nM^{n+}$

Таким образом, в результате третьей части диссертационной работы были получены следующие промежуточные выводы.

1) Двумя способами спрогнозированы диапазоны внешнего давления, в которых проявляется эффект NLC в кристаллах формиатов металлов. Эти диапазоны составляют: 0...3,25 ГПа для α -формиата кальция; 0...0,35 ГПа для формиата кадмия; два диапазона: 0...2 и 3,5...5 ГПа для кристаллов формиата натрия. Установлено, что NLC, 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.

2) Определено, что анизотропные изменения в кристаллах формиатов при их изотропном сжатии проявляются на разных уровнях. Выявлено влияние особенностей кристаллических структур или структурных мотивов на направления осей сжимаемости, в том числе эффекта NLC, таких как «псевдоромбические» пустотные каналы в формиатах кальция и кадмия. Изменения электронных функций в таких областях кристаллической ячейки, а именно в полостях или межслоевом пространстве, а также в связях, образующих структурные мотивы, влияют, в том числе, на ориентацию осей сжимаемости. Как правило, более прочные связи с меньшими относительными изменениями $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ ориентируют ось минимальной сжимаемости вдоль себя (и направление NLC в том числе), а направление оси максимальной сжимаемости определяется более слабыми связями с большими относительными изменениями $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$. Тем не менее было установлено, что ориентация осей, описывающих предельную сжимаемость, определяется не только прочностью связи, поскольку связи одного типа могут по-разному менять свои электронные свойства под давлением.

3) Выявлено, что информация о поведении $QEP(\mathbf{r})$ в тех или иных структурных фрагментах, играет ключевую роль в предсказании механического поведения кристалла. Наибольшая компенсация растущих внутренних напряжений происходит в полостях и водородных связях Н...О, характеризующихся небольшими отрицательными $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$, которые можно определить, как мягкие области. Наименее изменяющимися областями являются ковалентные связи С–Н и С=О, которые имеют положительные значения $QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ и могут быть определены как жесткие области. Все рассмотренные связи ранжированы по значениям $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{bcp})$ в следующем порядке: Н...О > М...О > С–Н > С=О.

4) Установлено, что относительное изменение $QEP(\mathbf{r}_{ccp})$ в кристаллах формиата можно расположить в порядке, соответствующем максимальным значениям NLC в рассматриваемом диапазоне давлений от 0 до 6 ГПа: α -(НСОО)₂Са > НСООНа > (НСОО)₂Сд > β -(НСОО)₂Са. Таким образом, в кристалле с большим эффектом NLC

изменение $QEP(\mathbf{r}_{\text{ср}})$ больше, что указывает на больший компенсационный потенциал. Тот факт, что интенсивность эффекта NLC в кристаллах формиата коррелирует с $\Delta\%QEP(\mathbf{r}_{\text{ср}})$, характеризующим полости и пустоты, указывает на важную роль квантовых эффектов в отклике структуры кристалла на внешнее гидростатическое сжатие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы были получены следующие 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 Hal_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 $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ и $\text{Br}\dots\text{Br}$ 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: $\text{H}\dots\text{O} > \text{M}\dots\text{O} > \text{C}-\text{H} > \text{C}=\text{O}$.

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: $\alpha\text{-(HCOO)}_2\text{Ca} > \text{HCOONa} > (\text{HCOO})_2\text{Cd} > \beta\text{-(HCOO)}_2\text{Ca}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction* / W.D. Callister. – New York, USA: Wiley, 2000. – 995 p.
2. Tabor, D. *Gases, Liquids and Solids and Other States of Matter* / D. Tabor. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1991. – 418 p.
3. Sun, C.C. *Mechanical Properties* / C.C. Sun // *Pharmaceutical Crystals*. – N.J., USA: Wiley, 2018. – P. 273–296.
4. Zong, Z. *Indentation Size Effects in the Nano- and Micro-Hardness of FCC Single Crystal Metals* // Z. Zong, J. Lou, O.O. Adewoye, et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2006. – V. 434. N 1–2. – P. 178–187.
5. Chicot, D. *Hardness Length-Scale Factor to Model Nano- and Microindentation Size Effects* / D. Chicot // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2009. – V. 499, N 1. – P. 454–461.
6. Stegall, D.E. *Indentation Size Effect in FCC Metals: An Examination of Experimental Techniques and the Bilinear Behavior* / D.E. Stegall, M.A. Mamun, B. Crawford et al. // *J. Mater. Res.* – 2012. – V. 27, N 12. – P. 1543–1552.
7. Oliver, W.C. *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments* / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7. – P. 1564–1580.
8. Haware, R.V. *Anisotropic Crystal Deformation Measurements Determined Using Powder X-ray Diffraction and a New in situ Compression Stage* / R.V. Haware, P. Kim, L. Ruffino et al. // *Int. J. Pharm.* – 2011. – V. 418, N 2. – P. 199–206.
9. Papadakis, E.P. *Ultrasonic Wave Measurements of Elastic Moduli E, G, and μ for Product Development and Design Calculations* / E.P. Papadakis // *J. Test. Eval.* – 1998. – V. 26, N 3. – P. 240–246.
10. Akseli, I. *Development of predictive tools to assess capping tendency of tablet formulations* / I. Akseli, N. Ladyzhynsky, J. Katz et al. // *Powder Technol.* – 2013. – V. 236 – P. 139–148.

11. Vacher, R. Brillouin scattering: a tool for the measurement of elastic and photoelastic constants / R. Vacher, L. Boyer // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, N 2. – P. 639–673.
12. Caylor, C.L. Measuring the elastic properties of protein crystals by Brillouin scattering / C.L. Caylor, S. Speziale, S. Kriminski et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 232, N 1–4. – P. 498–501.
13. Ashcroft, N.W. *Solid State Physics* / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. – Philadelphia, USA: Saunders College, 1976. – 848 p.
14. Beyer, T. The Prediction, Morphology, and Mechanical Properties of the Polymorphs of Paracetamol. / T. Beyer, G.M. Day, S.L. Price // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, N. 2. – P. 5086–5094.
15. Payne, R.S. The Mechanical Properties of Two Forms of Primidone Predicted from Their Crystal Structures / R.S. Payne, R.J. Roberts, R.C. Rowe // *Int. J. Pharm.* – 1996. – V. 145, N 1. – P. 165–173.
16. Roberts, R.J. Mechanical Property Predictions for Polymorphs of Sulphathiazole and Carbamazepine / R.J. Roberts, R.S. Payne, R.C. Rowe // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2000. – V. 9, N 3. – P. 277–283.
17. Ortiz, A.U. Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal-Organic Frameworks: How Soft are Soft Porous Crystals? / A.U. Ortiz, A. Boutin, A.H. Fuchs et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109, N 19. – P. 195502.
18. Tan, J.-C. Exceptionally Low Shear Modulus in a Prototypical Imidazole-Based Metal-Organic Framework / J.-C. Tan, B. Civalleri, C.-C. Lin et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108, N 9. – P. 095502.
19. Askeland, D.R. *The Science and Engineering of Materials* (5th ed.) / D.R. Askeland, P.P. Phulé. – Boston, USA: Cengage Learning, 2006. – p. 198.
20. 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.
21. Nye, J.F. *Physical Properties of Crystals* / J.F. Nye. – Oxford, UK: Clarendon Press, 1985. – 377 p.

22. Formosa, J.P. Carbon Allotropes Exhibiting Negative Linear Compressibility / J.P. Formosa, R. Cauchi, J.N. Grima // *Phys. Status Solidi B.* – 2015. – V. 252, N 7. – P. 1656–1663.
23. Miller, W. Negative Linear Compressibility in Common Materials / W. Miller, K.E. Evans, A. Marmier // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106, N 23. – № 231903.
24. Grima, J.N. Negative Linear Compressibility of Hexagonal Honeycombs and Related Systems / J.N. Grima, D. Attard, R. Caruana-Gauci et al. // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 65, N 7. – P. 565–568.
25. Barnes, D.L. Modelling Negative Linear Compressibility in Tetragonal Beam Structures / D.L. Barnes, W. Miller, K.E. Evans et al. // *Mechanics of Materials.* – 2012. – V. 46. – P. 123–128.
26. Cairns, A.B. Negative Linear Compressibility / A.B. Cairns, A.L. Goodwin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – № 20449.
27. Cairns, A. Giant Negative Linear Compressibility in Zinc Dicyanoaurate / A. Cairns, J. Catafesta, C. Levelut et al. // *Nature Mater.* – 2013. – V. 12. – P. 212–216.
28. Goodwin, A.L. Large Negative Linear Compressibility of $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ / A.L. Goodwin, D.A. Keen, M.G. Tucker // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2008. – V. 105. – P. 18708–18713.
29. Jiang, X. Anomalous Mechanical Materials Squeezing Three-Dimensional Volume Compressibility into One Dimension / X. Jiang, M.S. Molokeev, L. Dong et al. // *Nat. Commun.* – 2020. – V. 11. – № 5593.
30. Colmenero, F. Extreme Negative Mechanical Phenomena in the Zinc and Cadmium Anhydrous Metal Oxalates and Lead Oxalate Dehydrate / F. Colmenero, V. Timon // *J. Mater. Sci.* – 2020. – V. 55. – P. 218–236.
31. Colmenero, F. Negative Area Compressibility in Silver Oxalate / F. Colmenero, X. Jiang, X. Li et al. // *J. Mater. Sci.* – 2021. – V. 56. – P. 269–277.
32. Colmenero, F. Silver Oxalate: Mechanical Properties and Extreme Negative Mechanical Phenomena / F. Colmenero // *Adv. Theory Simul.* – 2019. – V. 2. – № 1900040.

33. Colmenero, F. Negative area compressibility in oxalic acid dihydrate / F. Colmenero // *Mater. Lett.* – 2019. – V. 245. – P. 25–28.
34. Colmenero, F. Mechanical properties of anhydrous oxalic acid and oxalic acid dihydrate / F. Colmenero // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21. – P. 2673–2690.
35. Colmenero, F. Anomalous mechanical behavior of the deltic, squaric and croconic cyclic oxocarbon acids / F. Colmenero // *Mater. Res. Express.* – 2019. – V. 6. – № 045610.
36. Colmenero, F. Addendum: Anomalous mechanical behavior of the deltic, squaric and croconic cyclic oxocarbon acids // *Mater. Res. Express.* – 2019. – V. 6. – № 069401.
37. Dovesi, R. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando et al. // *WIREs Comput Mol Sci.* – 2018. – V. 8. – № e1360.
38. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – № B864.
39. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – № A1133.
40. Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang. – Oxford, UK: Oxford University Press, 1989. – 352 p.
41. Schlegel, H.B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures / H.B. Schlegel // *J. Comp. Chem.* – 1982. – V. 3. – P. 214–218.
42. Erba, A. High Pressure Elastic Properties of Minerals from Ab Initio Simulations: The Case of Pyrope, Grossular and Andradite Silicate Garnets / A. Erba, A. Mahmoud, D. Belmonte et al. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – № 124703.
43. Erba, A. Elastic Properties of Six Silicate Garnet End Members from Accurate Ab Initio Simulations / A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando et al. // *Phys. Chem. Miner.* – 2014. – V. 41, N 2. – P. 151–160.

44. Perger, W.F. Ab-Initio Calculation of Elastic Constants of Crystalline Systems with the CRYSTAL Code / W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri et al. // *Comput. Phys. Commun.* – 2009. – V. 180. – P. 1753–1759.
45. Hill, R. Elastic Properties of Reinforced Solids: Some Theoretical Principles / R. Hill // *J. Mech. Phys. Solids.* – 1963. – V. 11, N 5. – P. 357–372.
46. Van Speybroeck, V. Advances in Theory and Their Application within the Field of Zeolite Chemistry / V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, N 20. – P. 7044–7111.
47. Sperger, T. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights / T. Sperger, I.A. Sanhueza, I. Kalvet et al. // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115, N 17. – P. 9532–9586.
48. Cheng, G.-J. Computational Organic Chemistry: Bridging Theory and Experiment in Establishing the Mechanisms of Chemical Reactions / G.-J. Cheng, X. Zhang, L.W. Chung et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, N 5. – P. 1706–1725.
49. Bader, R.W.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R.W.F. Bader. – USA: Oxford University Press, 1994. – P. 23.
50. Matta, C.F. The Quantum Theory of Atoms in Molecules / C.F. Matta, R.J. Boyd Eds. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 568 p.
51. Frenking, G. The Chemical Bond / G. Frenking, S. Shaik Eds. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. – 566 p.
52. Ananyev, I.V. Toward a Rigorous Definition of a Strength of Any Interaction Between Bader's Atomic Basins / I.V. Ananyev, V.A. Karnoukhova, A.O. Dmitrienko et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121, N 23. – P. 4517–4522.
53. Romanova, A. Estimations of Energy of Noncovalent Bonding from Integrals over Interatomic Zero-Flux Surfaces: Correlation Trends and beyond / A. Romanova, K. Lyssenko, I. Ananyev // *J. Comput. Chem.* – 2018. – V. 39, N 23. – P. 1607–1616.

54. Manz, T.A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 1. Charge Partitioning Theory and Methodology / T.A. Manz, N.G. Limas, // RSC Adv. – 2016. – V. 6, N 53. – P. 47771–47801.
55. Limas, N.G. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 2. Computed Results for a Wide Range of Periodic and Nonperiodic Materials / N.G. Limas, T.A. Manz // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 45727–45747.
56. Manz, T.A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 3. Comprehensive Method to Compute Bond Orders / T.A. Manz // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – P. 45552–45581.
57. Morokuma, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O···H–O Hydrogen Bond in H₂CO···H₂O and H₂CO···2H₂O / K. Morokuma // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 55. – P. 1236–1244.
58. Zhao, L. Energy Decomposition Analysis / L. Zhao, M. von Hopffgarten, D.M. Andrada et al. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2018. – V. 8, N 3. – № e1345.
59. Hoffmann, R. Interaction of Orbitals through Space and through Bonds / R. Hoffmann // Acc. Chem. Res. – 1971. – V. 4. – P. 1–9.
60. Dronskowski, R. Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP): Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations / R. Dronskowski, P.E. Blochl // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 8617–8624.
61. Bader, R.F.W., Slee, T. S., Cremer, D. & Kraka, E. Descriptions of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions / R.F.W. Bader, T.S. Slee, D. Cremer et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, N 15. – P. 5061–5068.
62. Cremer, D. Description of Homoaromaticity in Terms of Electron Distributions / D. Cremer, E. Kraka, S. Slee, et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, N 15. – 5069–5075.
63. Bader, R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R.F.W. Bader // Clarendon Press. – 1990. – V. 22. – P. 438.

64. Wang, H. Simulation and Design of Energy Materials Accelerated by Machine Learning / H. Wang, Y. Ji, Y. Li // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2019. – V. 10, N 5. – № e1421.
65. Butler, K.T. Machine Learning for Molecular and Materials Science / K.T. Butler, D.W. Davies, H. Cartwright et al. // *Nature*. – 2018. – V. 559. – P. 547–555.
66. Kim, E. Materials Synthesis Insights from Scientific Literature via Text Extraction and Machine Learning / E. Kim, K. Huang, A. Saunders et al. // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 9436–9444.
67. Sumita, M. Hunting for Organic Molecules with Artificial Intelligence: Molecules Optimized for Desired Excitation Energies / M. Sumita, X. Yang, S. Ishihara et al. // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – V. 4. – P. 1126–1133.
68. Yuan R. Accelerated Discovery of Large Electrostrains in BaTiO₃-Based Piezoelectrics Using Active Learning / R. Yuan, Z. Liu, P.V. Balachandran et al. // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30, N 7. – № 1702884.
69. Yuan, R. The Search for BaTiO₃-Based Piezoelectrics with Large Piezoelectric Coefficient Using Machine Learning / R. Yuan, D. Xue, D. Xue et al. // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Freq. Contr.* – 2019. – V. 66. – P. 394–401.
70. Li, X. Deep Learning Enhancing Kinome-Wide Polypharmacology Profiling: Model Construction and Experiment Validation / X. Li, Z. Li, X. Wu et al. // *J. Med. Chem.* – 2019. – V. 63. – P. 8723–8737.
71. Gupta, S. Modeling the Aqueous Phase Reactivity of Hydroxyl Radical Towards Diverse Organic Micropollutants: An Aid to Water Decontamination Processes / S. Gupta, N. Basant // *Chemosphere*. – 2017. – V. 185. – P. 1164–1172.
72. Roubéhic Fissa, M. QSPR Estimation Models of Normal Boiling Point and Relative Liquid Density of Pure Hydrocarbons Using MLR and MLP-ANN Methods / M. Roubéhic Fissa, Y. Lahiouel, L. Khaouane et al. // *J. Mol. Graph. Model.* – 2019. – V. 87. – P. 109–120.
73. Ren, Y. QSPRs for Estimating Nematic Transition Temperatures of Pyridine-Containing Liquid Crystalline Compounds / Y. Ren, Y. Zhang, X. Yao // *Liq. Cryst.* – 2017. – V. 45. – P. 238–249.

74. Zhang, X. Simultaneous Determination of Amino Acid Mixtures in Cereal by Using Terahertz Time Domain Spectroscopy and Chemometrics / X. Zhang, S. Lu, Y. Liao et al. // *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* – 2017. – V. 164. – P. 8–15.
75. Fathollahi, M. QSPR Modeling of Decomposition Temperature of Energetic Cocrystals Using Artificial Neural Network / M. Fathollahi, H. Sajady // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – V. 133. – P. 1663–1672.
76. Zohari, N. A Novel Correlation for Predicting the Density of Tetrazole–N-oxide Salts as Green Energetic Materials through Their Molecular Structure / N. Zohari, I. Ranjbar // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2018. – V. 15, N 4. – P. 629–651.
77. Fathollahi, M. Prediction of Density of Energetic Cocrystals Based on QSPR Modeling Using Artificial Neural Network / M. Fathollahi, H. Sajady // *Struct. Chem.* – 2018. – V. 29. – P. 1119–1128.
78. Zohari, N. Prediction of the Density of Energetic Cocrystals: a Way to Design High Performance Energetic Materials / N. Zohari, F. Ghiasvand Mohammadkhani // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2020. – V. 17. – P. 31–48.
79. Park, C. Effect of Ionic Composition on Thermal Properties of Energetic Ionic Liquids / C. Park, M. Han, J. Kim et al. // *NPJ Comput. Mater.* – 2018. – V. 4. – № 26.
80. Pasha, F.A. In Silico Quantitative Structure-Toxicity Relationship Study of Aromatic Nitro Compounds / F.A. Pasha, M.M. Neaz, S.J. Cho et al. // *Chem. Biol. Drug Des.* – 2009. – V. 73. – P. 537–544
81. Keshavarz, M.H. M New and Reliable Model for Prediction of Autoignition Temperature of Organic Compounds Containing Energetic Groups / M.H. Keshavarz, M. Jafari, K. Esmaeilpour et al. // *Process Saf. Environ. Protect.* – 2018. – V. 113. – P. 491–497.
82. Elton, D.C. Applying Machine Learning Techniques to Predict the Properties of Energetic Materials / D.C. Elton, Z. Boukouvalas, M.S. Butrico et al. // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – № 9059.

83. Zohari, N. Detonation velocity assessment of energetic cocrystals using QSPR approach / N. Zohari, F.G. Mohammadkhani // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2020. – V. 646. – P. 30–35.
84. Minkin, V.I. Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry / V.I. Minkin // *Pure Appl. Chem.* –1999. – V. 71, N 10. – P. 1919–1981.
85. Kearnes, S. Molecular Graph Convolutions: Moving Beyond Fingerprints / S. Kearnes, K. McCloskey, M. Berndl et al. // *J. Comput. Aided Mol. Des.* – 2016. – V. 30, N 8. – P.595–608.
86. Schütt, T. SchNet – A Deep Learning Architecture for Molecules and Materials / T. Schütt, H.E. Sauceda, P.J. Kindermans et al. // *J. Chem. Phys.* – 2018. – V. 148, N 24. – № 241722.
87. St. John, P.C. Message-Passing Neural Networks for High-Throughput Polymer Screening / P.C. St. John, C. Phillips, T.W. Kemper et al. // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V. 150, N 23. – №234111.
88. Isayev, O. Universal Fragment Fescriptors for Predicting Properties of Inorganic Crystals / O. Isayev, C. Oses, C. Toher et al. // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – № 15679.
89. Arunan, E. Definition of the Hydrogen Bond / E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83. – P. 1637–1641.
90. Desiraju, G.R. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – P. 1711–1713.
91. Aakeroy, C.B. Definition of the Chalcogen Bond (IUPAC Recommendations 2019) C.B. Aakeroy, D.L. Bryce, G.R. Desiraju et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2019. – V. 91, N 11. – 1889–1892.
92. Definition of the pnictogen bond (2023) // International Union Pure and Applied Chemistry, 15.02.23 (<https://iupac.org/definition-of-the-pnictogen-bond/>)
93. Alkorta, I. Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions / I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera // *Crystals.* – 2020. – V. 10, N. 3. – № 180.

94. Legon, A.C. Tetrel, pnictogen and chalcogen bonds identified in the gas phase before they had names: a systematic look at non-covalent interactions / A.C. Legon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – № 14884.
95. Murray, J.S. P. σ -Holes, π -Holes and Electrostatically-Driven Interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark et al. // *J. Mol. Model.* – 2012. – V. 18, N 2. – P. 541–548.
96. Politzer, P. Halogen Bonding and Other σ -Hole Interactions: A Perspective / P. Politzer, J.S. Murray // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, N 27. – P. 11178–11189.
97. Bauzá, A. The Bright Future of Unconventional σ / π -Hole Interactions / A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera // *ChemPhysChem.* – 2015. – V. 16, N 12. – P. 2496–2517.
98. Politzer, P. The σ -Hole Revisited / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19, N 48. – P. 32166–32178.
99. Clark, T. Halogen Bonding: the σ -Hole / T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray et al. // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13. – P. 291–296.
100. Brinck, T. Surface Electrostatic Potentials of Halogenated Methanes as Indicators of Directional Intermolecular Interactions / T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer // *Int. J. Quantum Chem.* – 1992. – V. 44, N S19. – P. 55–64.
101. Politzer P, Murray JS, Clark T Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 7748–7757.
102. Politzer, P. An Overview of Strengths and Directionalities of Noncovalent Interactions: σ -Holes and π -Holes / P. Politzer, J.S. Murray // *Crystals.* – 2019. – V. 9, N 3. – P. 165.
103. Blackstock, S.C. Charge-Transfer Interactions of Amines with Tetrahalomethanes. X-Ray Crystal Structures of the Donor-Acceptor Complexes of Quinuclidine and Diazabicyclo[2.2.2]octane with Carbon Tetrabromide / S.C. Blackstock, J.P. Lorand, J.K. Kochi // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – P. 1451–1460.

104. Ramasubbu, N. Angular Preferences of Intermolecular Forces Around Halogen Centers: Preferred Directions of Approach of Electrophiles and Nucleophiles Around Carbon-Halogen Bond / N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 4308–4314.

105. Rosenfeld Jr., R.E. Directional Preferences of Nonbonded Atomic Contacts with Divalent Sulfur. 1. Electrophiles and Nucleophiles / R.E. Rosenfeld Jr., R. Parthasarathy, J.D. Dunitz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 4860–4862.

106. Politzer, P. σ -Hole Interactions of Covalently-Bonded Nitrogen, Phosphorus and Arsenic: A Survey of Crystal Structures / P. Politzer, J.S. Murray, G.V. Janjić et al. // *Crystals*. – 2014. – V. 4. – P. 12–31.

107. Mishra, P.K. The Self-Assembly of Lignin and Its Application in Nanoparticle Synthesis: A Short Review / P.K. Mishra, A. Ekielski // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9, N 2. – № 243.

108. Scilabra, P. The Chalcogen Bond in Crystalline Solids: A World Parallel to Halogen Bond / P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – V. 52, N 5. – P. 1313–1324.

109. Shields, Z. Directional Tendencies of Halogen and Hydrogen Bonding / Z. Shields, J.S. Murray, P. Politzer // *Int. J. Quantum Chem.* – 2010. – V. 110, N 15. – P. 2823–2832.

110. Metrangolo, P. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding / P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati et al. // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38, N 5. – P. 386–395.

111. Angarov, V. On the σ , π and δ -Hole Interactions: A Molecular Orbital Overview / V. Angarov, S. Kozuch // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42, N 2. – P. 1413–1422.

112. Galmés, B. Frontera Nitropyridine-1-Oxides as Excellent π -Hole Donors: Interplay between σ -Hole (Halogen, Hydrogen, Trier, and Coordination Bonds) and π -Hole Interactions / B. Galmés, A. Franconetti, A. Frontera // *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – V. 20, N 14. – P. 3440

113. Galmés, B. Theoretical ab Initio Study on Cooperativity Effects between Nitro π -hole and Halogen Bonding Interactions / B. Galmés, D. Martínez, M.F. Infante-Carrió et al. // *ChemPhysChem.* – 2019. – V. 20, N. 9. – P. 1135–1144.

114. Bauzá, A. Molecular Electrostatic Potential and "Atoms-in-Molecules" Analyses of the Interplay between π -Hole and Lone Pair $\cdots\pi$ /X-H $\cdots\pi$ /Metal $\cdots\pi$ Interactions / A. Bauzá, S.K. Seth, A. Frontera // *J. Comput. Chem.* – 2018. – V. 39, N 9. – P. 458–463.

115. Politzer, P. Halogen Bonding and the Design of New Materials: Organic Bromides, Chlorides and Perhaps Even Fluorides as Donors / P. Politzer, J.S. Murray, M.C. Concha // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13, N 6–7. – P. 643–650.

116. Chopra, D. Role of Organic Fluorine in Crystal Engineering / D. Chopra, T.N. Guru Row // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – P. 2175–2186.

117. Metrangolo, P. Fluorine-Centered Halogen Bonding: A Factor in Recognition Phenomena and Reactivity / P. Metrangolo, J.S. Murray, T. Pilati et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, N 9. – P. 4238–4246.

118. Stewart, R.F. On the Mapping of Electrostatic Properties from Bragg Diffraction Data / R.F. Stewart // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – V. 65, N 2. – P. 335–342.

119. Politzer, P. Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials. Reactivity, Structure, Scattering, and Energetics of Organic, Inorganic, and Biological Systems / P. Politzer, D.G. Truhlar. – New York, USA: Springer New York, 1981. – 472 p.

120. Charge Density Studies of Drug Molecules. In *Structure and Reactivity* / C.L. Klein, E.D. Stevens; J.F. Liebman, A. Goldberg, Eds. – New York, USA: VCH Publishers, 1988. – pp. 26–64.

121. Bader, R.F.W. Properties of Atoms in Molecules. Atomic Volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, N 26. – P. 7968–7979.

122. Ramasubbu, N. Stereochemistry of Incipient Electrophilic and Nucleophilic Reactions at Divalent Selenium Center: Electrophilic-Nucleophilic Pairing and

Anisotropic Shape of Se in Se...Se Interactions / N. Ramasubbu, R. Parthasarathy // Phosphorus Sulfur. – 1987. – V. 31. – P. 221–229.

123. Landau, L.D. A Course of Theoretical Physics. Theory of Elasticity, Vol. 7 / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – 3rd ed. – Oxford, UK: Butterworth Heinemann, 1986. – 187 p.

124. Tao J. Quantum Stress Focusing in Descriptive Chemistry / J. Tao, G. Vignale, I.V. Tokatly // Phys Rev Lett. – 2008. – V. 100. – № 206405.

125. Tokatly, I.V. Quantum Many-Body Dynamics in a Lagrangian Frame: I. Equations of Motion and Conservation Laws / I.V. Tokatly // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – № 165104.

126. Tokatly, I.V. Time-dependent deformation functional theory / I.V. Tokatly // Phys. Rev. B. – V. 75. – № 125105.

127. Dreizler, R.M. Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem / R. M. Dreizler, E.K.U. Gross. – New York: Springer-Verlag, 1990. – 304 p.

128. Kirzhnits, D.A. Quantum Corrections to the Thomas-Fermi Equation / D.A. Kirzhnits // Sov. Phys. JETP. – 1957. – V. 5. – P. 64–72.

129. 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.

130. García-Aldea, D. Kinetic Energy Density Study of Some Representative Semilocal Kinetic Energy Functionals / D. García-Aldea, J.E. Alvarillos // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 127, N. 3. – № 144109.

131. Thakkar, A.J. Comparison of Kinetic-Energy Density Functionals / A.J. Thakkar // Phys. Rev. A. – 1992. – V. 46. – № 6920.

132. Salazar, E.X. Study of Some Simple Approximations to the Non-Interacting Kinetic Energy Function / E.X. Salazar, P.F. Guarderas, E.V. Ludeña et al. // Int. J. Quantum Chem. – 2016. – V. 116. – P. 1313–1321.

133. Laricchia, S. Generalized Gradient Approximations of the Noninteracting Kinetic Energy from the Semiclassical Atom Theory: Rationalization of the Accuracy of

the Frozen Density Embedding Theory for Nonbonded Interactions / S. Laricchia, E. Fabiano, L.A. Constantin et al. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7, N 8. – P. 2439–2451.

134. Nafziger, J. Accurate Reference Data for the Nonadditive, Noninteracting Kinetic Energy in Covalent Bonds / J. Nafziger, K. Jiang, A. Wasserman // *J. Chem. Theory Comput.* – 2017. – V. 13, N 2. – P. 577–586.

135. . Constantin, L.A. Modified Fourth-Order Kinetic Energy Gradient Expansion with Hartree Potential-Dependent Coefficients / L.A. Constantin, E. Fabiano, F. Della Sala // *J. Chem. Theory Comput.* – 2017. – V. 13, N 9. – P. 4228–4239.

136. Thomas, L.H. The Calculation of Atomic Fields / L.H. Thomas // *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1927. – V. 23, N 05. – P. 542–548.

137. Fermi, E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Prioprietà Dell'Atomo / E. Fermi // *Rend. Accad. Naz. Lincei.* – 1927. – V. 6. – P. 602–607.

138. García-Aldea, D. Fully Nonlocal Kinetic Energy Density Functionals: A Proposal and a General Assessment for Atomic Systems / D. García-Aldea, J.E. Alvarellos // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – № 074103

139. García-Aldea, D. Generalized nonlocal kinetic energy density functionals based on the von Weizsäcker functional / D. García-Aldea, J.E. Alvarellos // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14, N 5. – P. 1756–1767.

140. Mi, W. Nonlocal Kinetic Energy Functionals By Functional Integration / W. Mi, A. Genova, M. Pavanello // *J. Chem. Phys.* – 2018. – V.148. – № 184107.

141. Liu, S.B. Functional Derivative of Noninteracting Kinetic Energy Density Functional / S.B. Liu, P.W. Ayers // *Phys. Rev. A.* – 2004. – V. 70. – № 022501.

142. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – № B864.

143. Thomas, L.H. The calculation of atomic fields / L.H. Thomas // *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1927. – V. 23. – P. 542–548.

144. v. Weizsäcker, C.F. Zur Theorie der Kernmassen / C.F. v. Weizsäcker // *Z. Phys.* – 1935. – V. 96. – P. 431–458.

145. Gross, E.K.U. Thomas-Fermi Approach to Diatomic Systems. I. Solution of the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker Equations / E.K.U. Gross, R.M. Dreizler // *Phys. Rev. A.* – 1979. – V. 20. – P. 1798.
146. Govind, N. Total-energy Calculations Using a Gradient-Expanded Kinetic-Energy Functional / N. Govind, J. Wang, H. Guo // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – № 11175.
147. Yonei, K. Energy Levels for an Extended Thomas-Fermi-Dirac Potential / K. Yonei // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1967. – V. 22. – P. 1127–1132.
148. Thakkar, A.J. Local Density Functional Approximations and Conjectured Bounds for Momentum Moments / A.J. Thakkar, W.A. Pedersen // *Int. J. Quantum Chem.* – 1990. – V. 38, N. S24. – P. 327–338.
149. Liu, S. Using Pauli Energy to Appraise the Quality of Approximate Semilocal Non-Interacting Kinetic Energy Density Functionals / S. Liu, D. Zhao, C. Rong et al. // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V. 150, N 20. – № 204106.
150. Dovesi R. CRYSTAL14 User's Manual / R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti. – Torino: University of Torino, 2014. – 382 p.
151. Schmidt, M.W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // *J. Comp. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
152. Groom, C.R. The Cambridge Structural Database / Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. // *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016 – V. 72, N 4. – P. 171–179.
153. Godbout, N. Optimization of Gaussian-Type Basis Sets for Local Spin Density Functional Calculations. Part I. Boron Through Neon, Optimization Technique and Validation / N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm et al. // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70, N 2. – P. 560–571.
154. Francl, M.M. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for secondrow elements / M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, et al. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – P. 3654–3660.

155. 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.

156. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V 77. – P. 3865– 3868.

157. Peintinger, M.F. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations / M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 34, N 6. – P. 451–459.

158. Laun, J. Consistent Gaussian Basis Sets of Double- and Triple-Zeta Valence with Polarization Quality of the Fifth Period for Solid-State Calculations / J. Laun, D. Vilela Oliveira, T. Bredow // *J. Comput. Chem.* – 2018. – V. 39, N 19. – P. 1285–1290.

159. Vilela Oliveira, D. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / D. Vilela Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger et al. // *J. Comput. Chem.* – 2019. – V. 40, N 27. – P. 2364–2376.

160. Laun, J. BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations / J. Laun, T. Bredow // *J. Comput. Chem.* – 2022. – V. 4, N 12. – P. 839–846.

161. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001. – 313 p.

162. Dou, Y. An Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic Structure of CdO / Y. Dou, R.G. Egdell, D.S.L. Law et al. // *J. Phys. Cond. Matter.* – 1998, V. 10. – P. 8447-8458.

163. Doll, K. Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code / K. Doll // *Mol. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 223–227.

164. Gaillac, R., Coudert, F.-X, ELATE: Elastic Tensor Analysis, 2016 (<http://progs.coudert.name/elate>).

165. Gaillac, R. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors / R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – V. 28. – № 275201.
166. Bader, R.F.W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91, N 5. – P. 893–928.
167. Topond14 User's Manual / C. Gatti, S. Casassa. – Torino: University of Torino, 2014. – P. 53.
168. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33, N 5. – P. 580–592.
169. Bartashevich, E.V. Variations of Quantum Electronic Pressure under the External Compression in Crystals with Halogen Bonds Assembled in Cl₃-, Br₃-, I₃-Synthons / E.V. Bartashevich, S.A. Sobalev, Y.V. Matveychuk et al. // *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2020. – V. 76. – P. 514–523.
170. Bartashevich, E.V. Simulation of Compressibility of the Isostructural Halogen Containing Crystals on Macro- and Microlevels / E.V. Bartashevich, S.A. Sobalev, Y.V. Matveychuk et al. // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62, N 10. – P. 1607 – 1620.
171. 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.
172. Stash, A.I. Developing WinXPRO: A Software for Determination of the Multipole-Model-Based Properties of Crystals / A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *J. Appl. Cryst.* – 2014. – V. 47. – P. 2086–2089.
173. Hansen, N.K. Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets / N.K. Hansen, P. Coppens // *Acta Cryst. A.* – 1978. – V. 34. – P. 909–921.
174. Macchi, P. Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I⁻ / P. Macchi, P. Coppens // *Acta Cryst. A.* – 2001. – V. 57. – P. 656–662.
175. Abramov, Yu.A. Chemical Bonds and Electronic Density-Fluctuations Induced by Thermal Atomic Vibrations in YBa₂Cu₃O_{7-X} / Yu.A. Abramov,

V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov et al. // *Rus. J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 66, N 5. – P. 1170–1185.

176. von Barth, U. & Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. von Barth, L.A. Hedin // *J. Physics C: Solid State Phys.* – 1972. – V. 5. – P. 1629–1642.

177. Sobalev, S.A. Features of the Pnictogen Bonds Formed by Neighboring Nitro Groups in Crystals / S.A. Sobalev, E.V. Bartashevich, Y.V. Matveychuk // *Bulletin of South Ural State University, series «Chemistry».* – 2019. – V. 11, N 4. – P. 66–75.

178. 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 et al. // *Theor. Chem. Acc.* – 2020. – V. 139. – № 26.

179. Bartashevich, E.V. Electronic Criterion for Categorizing the Chalcogen and Halogen Bonds: Sulfur–Iodine Interactions in Crystals / E.V. Bartashevich, S.E. Mukhitdinova, I.D. Yushina, et al. // *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2019. – V. 75. – P. 117–126.

180. Bartashevich, E.V. Testing the Tools for Revealing and Characterizing the Iodine-Iodine Halogen Bond in Crystals / E.V. Bartashevich, I.D. Yushina, K.K. Kropotina. et al. // *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2017. – V. 73. – P. 217–226.

181. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F.-X. Coudert // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2014. – V. 90. – № 224104.

182. 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 et al. // *Crystals.* – 2023. – V. 13, N 7. – № 1147.

183. 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.

184. Heyns, A.M. The Effect of Pressure on the Raman Spectra of Solids. III. Sodium Formate, NaHCOO / A.M. Heyns // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84 – P. 3610–3616.

185. Hamann, S.D. The Effect of Pressure on the Infrared Spectra of the Formates of the Alkali and Alkaline Earth Metals / S.D. Hamann, E. Spinner // Aust. J. Chem. – 1977 – V. 30 – P. 957–970.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Приложение А – Структурные параметры и электронные свойства
кристаллов и молекул нитросоединений**

Таблица А.1 – Топологические характеристики электронной плотности в критических точках O...N взаимодействий

| Рефкод | $\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ | $g(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ | $k(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ | $v(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ | $\eta(\mathbf{r}_{\text{вср}})$ |
|---|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| O...N связи с «оптимальной» ориентацией | | | | | | |
| CEDMUV | 0,0094 | 0,0376 | 0,0081 | -0,0013 | -0,0067 | 0,0212 |
| DNITBZ02 | 0,0091 | 0,0359 | 0,0077 | -0,0013 | -0,0064 | 0,0216 |
| PELMOJ | 0,0094 | 0,0367 | 0,0081 | -0,0011 | -0,0070 | 0,0214 |
| PUGQOY | 0,0100 | 0,0419 | 0,0090 | -0,0015 | -0,0075 | 0,0254 |
| PUGQOY | 0,0100 | 0,0435 | 0,0092 | -0,0016 | -0,0077 | 0,0264 |
| PUGQOY | 0,0100 | 0,0436 | 0,0094 | -0,0016 | -0,0078 | 0,0257 |
| TACGIN | 0,0076 | 0,0309 | 0,0066 | -0,0011 | -0,0055 | 0,0162 |
| TENTUE | 0,0077 | 0,0309 | 0,0067 | -0,0011 | -0,0056 | 0,0166 |
| WIKCIE | 0,0080 | 0,0324 | 0,0069 | -0,0012 | -0,0057 | 0,0174 |
| INEZIM | 0,0099 | 0,0397 | 0,0085 | -0,0014 | -0,0071 | 0,0231 |
| RUBSUD | 0,0045 | 0,0190 | 0,0039 | -0,0008 | -0,0031 | 0,0081 |
| O...N взаимодействия типа «стэкинг» (I тип) | | | | | | |
| BAZQAV | 0,0058 | 0,0239 | 0,0051 | -0,0009 | -0,0043 | 0,0112 |
| RODLOM | 0,0083 | 0,0329 | 0,0071 | -0,0012 | -0,0059 | 0,0190 |
| FOHMYK | 0,0059 | 0,0238 | 0,0050 | -0,0009 | -0,0041 | 0,0122 |

Таблица А.2 – Расчетные длины связей нитрогруппы в изолированных молекулах и в кристаллах, Å

| Рефкод | Кристалл | | | | Изолированная молекула | | |
|---|----------------------|----------------------|--------|----------|------------------------|----------------------|--------|
| | r(O ₁ =N) | r(O ₂ =N) | r(C–N) | r(O...N) | r(O ₁ =N) | r(O ₂ =N) | r(C–N) |
| O...N связи с «оптимальной» ориентацией | | | | | | | |
| BABRIF | 1,233 | 1,232 | 1,423 | 3,115 | 1,228 | 1,222 | 1,440 |
| CEDMUV | 1,234 | 1,231 | 1,461 | 2,870 | 1,225 | 1,226 | 1,475 |
| DNITBZ02 | 1,232 | 1,230 | 1,465 | 2,906 | 1,224 | 1,224 | 1,481 |
| INEZIM | 1,251 | 1,240 | 1,385 | 2,851 | 1,239 | 1,236 | 1,399 |
| PELMOJ | 1,234 | 1,231 | 1,457 | 2,894 | 1,226 | 1,226 | 1,473 |
| RUBSUD | 1,216 | 1,215 | 1,554 | 3,205 | 1,209 | 1,211 | 1,561 |
| TACGIN | 1,237 | 1,237 | 1,410 | 3,005 | 1,228 | 1,227 | 1,434 |
| TACGIN | 1,237 | 1,241 | 1,410 | 3,030 | 1,227 | 1,228 | 1,434 |
| WIKCIE | 1,214 | 1,213 | 1,563 | 2,956 | 1,210 | 1,211 | 1,553 |
| O...N взаимодействия типа «стэкинг» (I тип) | | | | | | | |
| BAZQAV | 1,252 | 1,243 | 1,430 | 3,103 | 1,232 | 1,232 | 1,457 |
| TACGIN | 1,237 | 1,241 | 1,410 | 3,030 | 1,227 | 1,228 | 1,434 |
| TEVHEH | 1,236 | 1,232 | 1,427 | 3,090 | 1,230 | 1,218 | 1,451 |
| RODLOM | 1,230 | 1,239 | 1,427 | 3,010 | 1,225 | 1,230 | 1,439 |
| RODLOM | 1,234 | 1,235 | 1,430 | 2,940 | 1,230 | 1,220 | 1,453 |
| FOHMYK | 1,231 | 1,230 | 1,469 | 3,070 | 1,225 | 1,220 | 1,479 |
| FOHMYK | 1,231 | 1,230 | 1,469 | 3,226 | 1,225 | 1,220 | 1,479 |

Таблица А.3 – Положения минимумов лапласиана электронной плотности вдоль связей O...N' в кристалле и в газовой фазе

| Рефкод | Кристалл | | Изолированная молекула | | $\Delta(d_O(\nabla^2\rho))$ | $\Delta(d_N(\nabla^2\rho))$ |
|---|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | $d_O(\nabla^2\rho)$ | $d_N(\nabla^2\rho)$ | $d_O(\nabla^2\rho)$ | $d_N(\nabla^2\rho)$ | | |
| O...N связи с «оптимальной» ориентацией | | | | | | |
| BABRIF | 0,618 | 0,795 | 0,631 | 0,781 | 0,013 | -0,014 |
| CEDMUV | 0,624 | 0,786 | 0,633 | 0,786 | 0,010 | 0,000 |
| DNITBZ02 | 0,632 | 0,796 | 0,630 | 0,785 | -0,001 | -0,011 |
| INEZIM | 0,647 | 0,781 | 0,636 | 0,783 | -0,011 | 0,002 |
| PELMOJ | 0,629 | 0,793 | 0,634 | 0,786 | 0,005 | -0,007 |
| RUBSUD | 0,636 | 0,787 | 0,635 | 0,781 | -0,001 | -0,006 |
| TACGIN | 0,625 | 0,795 | 0,632 | 0,786 | 0,007 | -0,009 |
| WIKCIE | 0,642 | 0,782 | 0,630 | 0,782 | -0,013 | 0,000 |
| O...N взаимодействия типа «стэкинг» (I тип) | | | | | | |
| BAZQAV | 0,674 | 0,792 | 0,661 | 0,784 | -0,013 | -0,008 |
| TACGIN | 0,658 | 0,802 | 0,661 | 0,784 | 0,002 | -0,017 |
| TEVHEH | 0,671 | 0,788 | 0,664 | 0,784 | -0,007 | -0,004 |
| RODLOM | 0,654 | 0,796 | 0,663 | 0,785 | 0,009 | -0,011 |
| RODLOM | 0,667 | 0,778 | 0,658 | 0,785 | -0,008 | 0,007 |
| FOHMYK | 0,667 | 0,783 | 0,664 | 0,785 | -0,003 | 0,002 |
| FOHMYK | 0,671 | 0,793 | 0,669 | 0,786 | -0,002 | -0,006 |

Приложение Б – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристаллов формиатов металлов при их гидростатическом сжатии

Таблица Б.1 – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристалла α -(НСОО)₂Са при его гидростатическом сжатии

| Гидростатическое давление, ГПа | a, Å | b, Å | c, Å | V _{ячейки} , Å ³ |
|--------------------------------|--------|--------|-------|--------------------------------------|
| 0 | 10,520 | 13,003 | 6,197 | 847,676 |
| 1 | 10,543 | 12,693 | 6,110 | 817,667 |
| 2 | 10,554 | 12,446 | 6,039 | 793,234 |
| 3 | 10,559 | 12,223 | 5,979 | 771,755 |
| 3,25 | 10,561 | 12,162 | 5,966 | 766,241 |
| 3,5 | 10,560 | 12,078 | 5,954 | 759,391 |
| 4 | 10,548 | 11,956 | 5,930 | 747,852 |
| 4,75 | 10,521 | 11,845 | 5,901 | 735,381 |
| 5 | 10,512 | 11,813 | 5,892 | 731,672 |
| 6 | 10,475 | 11,699 | 5,861 | 718,191 |

Таблица Б.2 – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристалла β -(НСОО)₂Са при его гидростатическом сжатии

| Гидростатическое давление, ГПа | a, Å | b, Å | c, Å | V _{ячейки} , Å ³ |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------------|
| 0 | 6,898 | 6,898 | 9,057 | 430,907 |
| 0,5 | 6,881 | 6,881 | 8,948 | 423,708 |
| 1 | 6,867 | 6,867 | 8,850 | 417,336 |
| 1,5 | 6,853 | 6,853 | 8,765 | 411,621 |
| 2 | 6,840 | 6,840 | 8,686 | 406,361 |
| 3 | 6,815 | 6,815 | 8,545 | 396,927 |
| 4 | 6,793 | 6,793 | 8,421 | 388,545 |
| 5 | 6,772 | 6,772 | 8,304 | 380,819 |
| 6 | 6,758 | 6,758 | 8,172 | 373,171 |

Таблица Б.3 – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристалла $(\text{HCOO})_2\text{Cd}$ при его гидростатическом сжатии

| Гидростатическое давление, ГПа | a, Å | b, Å | c, Å | β | $V_{\text{ячейки}}, \text{Å}^3$ |
|--------------------------------|--------|-------|--------|---------|---------------------------------|
| 0 | 12,027 | 6,088 | 12,561 | 117,168 | 818,155 |
| 0,1 | 12,012 | 6,081 | 12,556 | 117,312 | 814,859 |
| 0,25 | 11,993 | 6,071 | 12,547 | 117,510 | 810,257 |
| 0,35 | 11,981 | 6,064 | 12,542 | 117,636 | 807,253 |
| 0,5 | 11,963 | 6,054 | 12,534 | 117,820 | 802,845 |
| 1 | 11,905 | 6,024 | 12,508 | 118,371 | 789,334 |
| 1,5 | 11,851 | 6,000 | 12,481 | 118,853 | 777,233 |
| 2 | 11,799 | 5,977 | 12,454 | 119,272 | 766,177 |
| 2,5 | 11,749 | 5,958 | 12,428 | 119,646 | 756,093 |
| 3 | 11,703 | 5,941 | 12,401 | 119,984 | 746,799 |
| 4 | 11,616 | 5,91 | 12,346 | 120,575 | 729,704 |
| 5 | 11,539 | 5,882 | 12,298 | 121,051 | 715,101 |
| 6 | 11,469 | 5,856 | 12,256 | 121,445 | 702,335 |

Таблица Б.4 – Изменение параметров кристаллографической ячейки кристалла HCOONa при его гидростатическом сжатии

| Гидростатическое давление, ГПа | a, Å | b, Å | c, Å | β | $V_{\text{ячейки}}, \text{Å}^3$ |
|--------------------------------|-------|-------|-------|---------|---------------------------------|
| 0 | 6,164 | 6,900 | 6,047 | 117,137 | 228,885 |
| 0,5 | 6,168 | 6,824 | 6,009 | 117,430 | 224,469 |
| 1 | 6,180 | 6,741 | 5,973 | 117,746 | 220,227 |
| 1,5 | 6,190 | 6,668 | 5,939 | 118,048 | 216,328 |
| 2 | 6,194 | 6,608 | 5,906 | 118,289 | 212,858 |
| 3 | 6,197 | 6,505 | 5,846 | 118,682 | 206,745 |
| 3,5 | 6,199 | 6,457 | 5,818 | 118,858 | 203,959 |
| 4 | 6,203 | 6,409 | 5,789 | 119,038 | 201,219 |
| 4,5 | 6,223 | 6,344 | 5,750 | 119,354 | 197,836 |
| 5 | 6,226 | 6,302 | 5,725 | 119,553 | 195,420 |
| 5,5 | 6,226 | 6,267 | 5,704 | 119,724 | 193,273 |
| 6 | 6,224 | 6,235 | 5,685 | 119,879 | 191,293 |