

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

На правах рукописи

АНИСИМОВ АЛЕКСЕЙ АЛЬБЕРТОВИЧ

**АНАЛИЗ ПРОЧНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ КАК
МЕТОД ОЦЕНКИ ВКЛАДОВ В ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КВАНТОВЫХ АТОМОВ**

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории рентгеноструктурных исследований.

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН) Ананьев Иван Вячеславович.

1. Оглавление

1. Введение.....	5
2. Литературный обзор.	14
2.1. Способы описания химической связи с точки зрения химии и смежных областей – математики, классической и квантовой механики.	14
2.1.1. Классические модели химической связи.	14
2.1.2. Орбитальные подходы к описанию химической связи.	15
2.1.3. Теория «Атомы в Молекулах».....	18
2.1.4. (Де)локализация электронов и химическая связь.....	25
2.2. Методы анализа прочности химических связей.	32
2.2.1. Анализ разложения энергии.....	32
2.2.2. Энергия взаимодействия между подсистемами в рамках подхода «Взаимодействующие квантовые атомы».	41
2.3. Топологическое межатомное связывание в теории «Атомы в молекулах» и его физический смысл.	48
2.4. Выводы из литературного обзора и постановка задачи.....	51
3. Обсуждение результатов.	54
3.1. Роль интегралов электронной плотности по поверхности нулевого потока электронной плотности.....	54
3.2. Электронная (де)локализация и ее согласованность с явлением топологического связывания.	60
3.2.1. Свойства функции делокализационной плотности $f_{\delta}(r_{\Omega})$ для изолированных атомов.	62
3.2.2. Свойства функции делокализационной плотности $f_{\delta}(r_{\Omega})$ для систем с несколькими атомами.	66
3.3. Поверхностные интегралы и обменное взаимодействие между атомами. .	72
3.4. Корреляции между распределением электронной плотности по межатомной поверхности и межатомной обменно-корреляционной энергии для систем с внутримолекулярными взаимодействиями.....	75
3.4.1. Двухатомные системы.	76
3.4.2. Многоатомные системы.	83
3.5. Алгоритм для корректного описания поверхностей нулевого потока электронной плотности.....	87

3.6. Корреляции между распределением электронной плотности по межмолекулярной поверхности и компонентами межмолекулярной энергии связывания.	98
3.6.1. Обменно-корреляционный вклад в межмолекулярную энергию in-situ.	99
3.6.2. Энергия деформации.	102
3.6.3. Электростатический вклад в межмолекулярную энергию in-situ.	108
3.6.4. Полная энергия связывания межмолекулярного взаимодействия.	110
4. Расчетная часть.	114
4.1. Обсуждение анализируемых систем.	114
4.2. Параметры расчетов электронной структуры и оптимизации геометрии анализируемых систем.	117
4.3. Анализ систем в рамках подхода IQA.	120
4.4. Топологический анализ функции $f_{\delta}(r_{\Omega})$ и $\rho(r)$ изучаемых систем.	121
5. Выводы.	123
6. Список литературы.	125
7. Список публикаций автора по теме диссертации.	146
8. Список используемых сокращений и условных обозначений.	148
9. Приложения.	149
9.1. Приложения к разделу 3.4. Обсуждения результатов.	149
9.2. Приложения к разделу 3.6. Обсуждения результатов.	156

1. Введение

Актуальность темы. Решение многих задач физической химии на сегодняшний день производится с опорой на модели, так или иначе базирующиеся на аппарате квантовой механики. Эти модельные представления служат теоретическим обоснованием широкого ряда общепринятых химических концепций и позволяют описывать большой набор различных наблюдаемых явлений. Однако не все исконно химические концепции нашли свое однозначное отражения в рамках квантовой механики. К этой группе можно отнести и базовый структурный элемент для рассматриваемых в химии объектов – т.н. «химические связи» – термин, обозначающий совокупность специфических межатомных взаимодействий, обуславливающих устойчивость многоатомных систем. Их изучение является чрезвычайно важной задачей для решения широкого круга химических проблем, включающих в себя направленный дизайн материалов с заданной структурой и свойствами, анализ кристаллических упаковок и конформаций биомакромолекул, прогнозирование путей химических реакций и разработка новых синтетических подходов. Тем временем, само наличие таких взаимодействий автоматически подразумевает существование нескольких независимых, изолированных подсистем, что противоречит принципу неразрывности квантово-механических объектов [1]. Иначе говоря, взаимодействие двух и более сущностей с квантовой природой приводит к образованию нового объекта со своей собственной функцией состояния (волновой функцией), которая, вообще говоря, не обязана описывать эти сущности по отдельности. Работа же с квантово-механическими дескрипторами для всей системы, по очевидным причинам, значительно усложняет задачу и не позволяет ни выделить какие-либо переносимые свойства «химической связи», ни локализовать ее между конкретными подсистемами в привычном для химика виде. Отсутствие возможности однозначно определить явление «химического связывания» в рамках строгого формализма квантовой теории послужило причиной развития широкого ряда опосредованных моделей, так или иначе

удовлетворяющих запросы химического сообщества, но при этом основанных на ряде дополнительных, зачастую нетривиальных, операций над результирующей функцией состояния системы или других производных от нее функций и полей.

Однако помимо сложностей с выделением «химических связей» в системе, каждая из вышеупомянутых моделей неизбежно сталкивается с еще одной глобальной проблемой, которая возникает при последующем анализе свойств полученных объектов. Причина заключается в необходимости учитывать квантовые эффекты, неинтерпретируемые на классическом химическом языке, но играющие крайне важную роль в корректном описании природы соответствующих межатомных взаимодействий. В частности, к наиболее востребованным свойствам, которые просто необходимы при решении большинства задач химии и материаловедения, следует отнести энергию и производные от нее величины. Они зависят не только от классической электростатики, но и от чисто квантовых вкладов, преимущественно отвечающих взаимодействиям между фермионами, — обмена и корреляции. Именно обменно-корреляционные эффекты часто объясняют образование межатомных взаимодействий с точки зрения классических, упрощенных моделей «химической связи» [2]. Однако учет этих эффектов является как весьма сложным при наглядном описании «химических связей», так и во многих случаях попросту ресурсозатратным. Причина в том, что, хотя обменная энергия всей системы и может быть выражена явно через представление общей волновой функции в виде детерминанта Слейтера, нахождение обменного вклада в энергию межатомных взаимодействий требует проведения дополнительных вычислений, связанных с выделением взаимодействия между интересующими фрагментами. Еще более значительных вычислительных затрат требует анализ вкладов корреляционной энергии. Здесь важно отметить и прикладной аспект учета таких эффектов: например, хотя электронная корреляция и вносит весьма малый вклад в общую энергию системы (~1%) [3], она оказывается критически важной при моделировании структуры и свойств как простейших молекулярных систем и супрамолекулярных ассоциатов [4, 5], так и практически значимых органических, неорганических и гибридных материалов [6–10]. Особую роль неклассические

эффекты играют для объяснения природы межмолекулярных взаимодействий и, в частности, дисперсионных сил Лондона, которые, как считается, объясняют способность геккона легко прилипать к гладким поверхностям, таким как стекло [11].

Таким образом, выявление связывающих межатомных взаимодействий и изучение их энергетических вкладов является весьма важной и актуальной, но, вместе с тем, нетривиальной задачей современной физической химии.

Степень разработанности темы исследования. На данный момент существует большое число различных подходов к анализу межатомных взаимодействий в рассматриваемой системе, основанных как на анализе орбитальной картины, так и на рассмотрении других функций, а также скалярных и векторных полей в трехмерном координатном пространстве: электронной плотности (ЭП), ее градиента и лапласиана, распределения кинетической энергии электронов и проч. Здесь необходимо особо выделить квантово-топологическую теорию «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера (quantum theory of atoms in molecules, QTAIM) [12] – одну из наиболее успешных попыток строго определить атом в молекуле как изолированную открытую подсистему (т.н. топологический атом) при помощи поверхностей нулевого потока функции электронной плотности. Помимо определения границ квантовых атомов, в рамках данной теории сформулирован и топологический критерий их связывания – как наличие линии максимальной ЭП между ядрами, что служит крайне наглядной моделью «химической связи» (т.н. топологическое связывание). Проблема учета квантовых эффектов в этой модели решается в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов (interacting quantum atoms, IQA) [13], разделяющего энергию системы как на классические и квантовые вклады, так и на внутри- и межатомные вклады. Работоспособность тандема QTAIM и IQA была неоднократно подтверждена в ходе решения самых разных задач, начиная с простого анализа взаимодействий в системе [14–24] и заканчивая изучением протекания реакций и каталитических процессов [25–30]. Помимо чисто прикладных задач связка этих

методов была использована и в фундаментальных исследованиях в рамках самих концепций [31].

Вместе с тем, несмотря на успех комбинации QTAIM и подхода IQA, для нее существует целый ряд проблем. Во-первых, к ним нужно отнести отсутствие явной согласованности между моделью «химической связи» в рамках теории «Атомы в Молекулах», и энергетическими характеристиками, получаемыми на основании IQA. Так, хотя и было обнаружено [31], что связанность топологических атомов должна каким-то образом зависеть от т.н. «привилегированных каналов обменного взаимодействия», этот постулат, связывающий качественную оценку квантовых эффектов с качественной же оценкой наличия/отсутствия «химической связи», неоднократно подвергался сомнению. В частности, было показано, что для слабых невалентных взаимодействий, для которых характерно пологое распределение электронной плотности, топологическая связанность внутри одной пары атомов может наблюдаться даже в случаях, когда «привилегированный канал обмена» возникает внутри другой пары [32].

Также, нельзя не упомянуть и о более прикладных затруднениях: достаточно высокой вычислительной сложности алгоритмов IQA, необходимости в двухчастичной матрице плотности для корректного расчета обменно-корреляционных эффектов, а также о проблемах алгоритмов поиска и описания границ атомных фрагментов в QTAIM. Все это приводит к существенному ограничению применимости тандема QTAIM+IQA, что не позволяет использовать его для широкого ряда химических систем и, в частности, для практически значимого случая систем с межмолекулярными взаимодействиями.

Как следствие, возникает явная необходимость в увеличении обоснованности модели «химической связи», определяемой в рамках топологического анализа ЭП, при помощи количественных оценок степени топологического связывания и устранение ограничений комбинации теории «Атомы в Молекулах» и подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов для упрощения использования связки этих методов в прикладных задачах.

Целью работы является развитие представлений о закономерностях между явлением топологического связывания и соответствующими вкладами в энергию межатомного взаимодействия, определенными в рамках подхода Взаимодействующих Квантовых Атомов.

Для достижения обозначенной цели и с учетом особой практической и методологической важности случаев систем с межмолекулярными взаимодействиями в диссертационной работе решались следующие **задачи**:

1. Изучение явления топологического связывания с точки зрения внутренней структуры квантовых атомов;
2. Определение метрики прочности топологического связывания для сравнения с определёнными в рамках IQA компонентами энергии межатомного взаимодействия;
3. Разработка метода, позволяющего получать компоненты межатомной энергии взаимодействия, определенные в рамках IQA для межмолекулярных взаимодействий, минуя основные вычислительные проблемы оригинального подхода;
4. Разработка нового алгоритма генерации межатомных поверхностей, позволяющего корректно определить топологический атом даже в сложных случаях с пологим распределением электронной плотности.

Научная новизна. В рамках диссертационного исследования была предложена новая метрика прочности топологического связывания, основанная на специфическом интеграле по межатомной поверхности нулевого потока электронной плотности и связанная с ней новая функция (де)локализации электронов внутри атомных бассейнов.

Для выявленной метрики прочности топологического связывания была обнаружена качественная зависимость от энергии квантовых обменно-корреляционных эффектов.

Разработана параметрическая модель, позволяющая с достаточно высокой точностью и сравнительной простотой получать обменно-корреляционную компоненту в случае двухатомных систем, а также обменно-корреляционную

компоненту и энергию деформации в случае межмолекулярных энергий взаимодействия в невалентно связанных системах.

Исследовано влияние использования усеченного мультипольного разложения для электростатического вклада на точность восстановления суммарной энергии межмолекулярного связывания.

На основании полученных результатов предложен полноценный новый метод восстановления всех вкладов в межмолекулярную энергию связывания.

В дополнение, ввиду несовершенства существующих и доступных алгоритмов генерации межатомных поверхностей, была разработана и реализована новая методика их построения и получения для них интегральных значений различных величин.

Практическая и теоретическая значимость. Теоретическая значимость обусловлена выявлением двух новых зависимостей при образовании топологического связывания: (а) между происходящими внутри атомных бассейнов перераспределениями электронного заряда и изменениями на поверхности нулевого потока электронной плотности; (б) между изменениями на поверхности нулевого потока электронной плотности и энергией межатомных обменно-корреляционных эффектов. Данные зависимости служат существенным вкладом в развитие теоретических представлений о природе взаимодействий между атомами в реальном пространстве.

Практическая значимость диссертационного исследования обусловлена в первую очередь разработанным подходом к получению всех вкладов в энергию связывания для невалентных взаимодействий, основанном на комбинации параметрической модели и мультипольного разложения. Новый метод предоставляет эффективную и существенно менее ресурсозатратную альтернативу стандартным алгоритмам подхода Взаимодействующие Квантовые Атомы. Более того, отсутствие необходимости в двухчастичной матрице плотности делает возможным применение разработанного метода к экспериментальной электронной плотности, восстановленной по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения. Также, немалую практическую ценность представляет разработанный

в рамках диссертационного исследования новый алгоритм для генерации межатомных поверхностей, позволяющий значительно повысить точность нахождения численных поверхностных интегралов, что крайне востребовано для слабых и ненаправленных нековалентных взаимодействий.

Методология и методы диссертационного исследования. Для выявления метрики прочности топологического связывания использовались методы теории операторов в Гильбертовом пространстве. С целью восстановления электронной структуры всех представленных в диссертационном исследовании соединений использовался широкий спектр методов вычислительной квантовой химии, реализованный в различных специализированных программах – Gaussian и MRCC. Для топологического анализа функции электронной плотности изучаемых систем и установления использовались методы, определенные в рамках теории «Атомы в Молекулах». Получение энергетических компонент межатомных взаимодействий производился путем извлечения вкладов электронного гамильтониана в рамках теории разделяемости Мак-Вини и сформулированных в рамках подхода Взаимодействующие Квантовые Атомы. Для генерации поверхностей нулевого потока электронной плотности использовались такие численные методы, как метод градиентного спуска и метод бисекции.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задачи, анализу литературных данных, разработке и имплементации новых алгоритмов, проведении квантово-химических расчетов, обработке, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке и написанию статей.

Автор выражает особую благодарность к.ф.-м.н. К.Ю. Супоницкому (ИНЭОС РАН) за активную поддержку на протяжении всей научной деятельности автора, к.ф.-м.н. А.И. Сташу за плодотворные дискуссии на тему алгоритмов генерации поверхностей нулевого потока электронной плотности, а также всему коллективу ЛРСИ ИНЭОС РАН и А.А. Бовкуновой (ИОНХ РАН) за ценные советы.

Основные положения, выносимые на защиту.

- вывод и обоснование выражения для оценки меры прочности топологического связывания;
- функция (де)локализации электронов, ее свойства для изолированных и связанных атомов;
- обоснование наличия качественной зависимости между предложенной мерой прочности топологического связывания и обменно-корреляционной компонентой энергии межатомного взаимодействия;
- новый алгоритм генерации сеток интегрирования для межатомных поверхностей нулевого потока электронной плотности;
- параметрическая модель, позволяющая экспрессно и достаточно точно оценивать обменно-корреляционную компоненту межатомной энергии двухатомных систем, а также обменно-корреляционную компоненту и энергию деформации для межмолекулярных невалентных взаимодействий;
- проверка валидности использования усеченного мультипольного разложения для восстановления электростатической компоненты межмолекулярных невалентных взаимодействий.

Достоверность полученных результатов подтверждена методом внешних стандартов – для проверки работоспособности параметров разработанной модели использовался дополнительный набор систем, не включённый в процедуру оптимизации; для проверки нового алгоритма использовались результаты другой программы. Помимо этого, достоверность доказывается отсутствием противоречий между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными, а также экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых опубликованы результаты данной работы.

Апробация работы. Результаты работы изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 4 тезисах докладов. Они также представлялись на всероссийской конференции с международным участием «IX Национальная кристаллохимическая конференция» (Суздаль, Россия, 2018) и

конференциях-аттестациях «Веснянка-2021» (Москва, Россия, 2021), «Веснянка-2022» (Москва, Россия, 2022) и «Веснянка-2023» (Москва, Россия, 2023).

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, расчетной части, выводов, библиографии и приложения. Работа изложена на 160 страницах, содержит 48 рисунков и 16 таблиц. Библиографический список включает 204 ссылки.

2. Литературный обзор.

2.1. Способы описания химической связи с точки зрения химии и смежных областей – математики, классической и квантовой механики.

2.1.1. Классические модели химической связи.

Интерес к специфическим взаимодействиям, приводящим к образованию тех или иных химических соединений, возник у человечества с давних времен [33]. Идея «химической связи» в том виде, в котором мы видим ее сейчас, по сути, является прямым продолжением чисто умозрительной алхимической концепции «сродства веществ», переосмысленной и окончательно оформившейся в работах 18-19 веков. Среди них необходимо отдельно отметить исследования Д. Дальтона, У. Волластона, Ф. Кекуле, А. Бутлерова и А. Вернера – первопроходцев структурной теории в химии, внесших огромный вклад в понимание взаимоотношений между атомами в пространстве. Именно они стоят у истоков современных представлений о молекулярной структуре как о «молекулярном графе связности» $G = [V, R]$ – математическом объекте, определяемого как упорядоченная пара множеств V и R , где V (вершины) представляет собой конечное непустое множество точек, а R (ребра) – бинарное отношение, определенное на множестве V [34]. Элементы V представляют набор атомов, а элементы R изображают совокупность различных химических связей в молекуле – т.н. валентных штрихов. Несмотря на чисто математический характер подобного описания химической системы, данный подход является неотъемлемой частью количественных моделей взаимосвязи структура-свойство (Quantitative structure-property relationship, QSPR) [35, 36], позволяющих чисто эмпирически предсказывать некоторые физические и химические свойства опираясь только на граф связности или же наоборот, предлагать структурную формулу соединения исходя из заданных свойств [37].

Представление молекулы посредством графа связности имеет очень много общего с системами, рассматриваемыми в рамках классической механики – с моделью твердого тела и колебательной системой с многими степенями свободы.

В первом случае атомы играют роль материальных точек, расстояния между которыми неизменны, во втором – точки способны совершать малые колебания относительно положения равновесия и обладают определенной массой, что чаще всего приводит к аналогии с пружинами различной жесткости, удерживающими атомы. Такие приближения чаще всего используются, когда внутреннее строение описываемой молекулы либо является трудно моделируемым – например, в случае молекулярного докинга [38, 39], изучения свойств полимеров [40–42] и композитов [43, 44]), либо мало интересует исследователя, например, при необходимости явного учета растворителя [45].

Тем не менее, представленные выше способы моделирования молекул лишь качественно описывают строение вещества, ничего не говоря о закономерностях, согласно которым происходит образование, разрыв или же перераспределение связей между атомами в результате различных химических реакций. Опираясь на закономерности, полученные в рамках классической электростатики и совсем молодой и активно развивающейся на тот момент квантовой механики, химиками были разработаны несколько моделей, в том числе знаменитые теория валентности, правило октета Льюиса [46] и теория отталкивания электронных пар валентных оболочек Р. Гиллеспи и Р. Найхолма [47], позволяющие объяснить причину образования химических связей через специфическую организацию электронов. Дальнейшее развитие квантовой механики в приложении к химическим системам (так называемая квантовая химия) позволило перейти на совершенно новый уровень их описания, предложив строгие физические модели происходящих процессов, тем не менее, не выдвинув единой концепции «химической связи» в ее классическом виде парного направленного взаимодействия.

2.1.2. Орбитальные подходы к описанию химической связи.

Специфика квантовой механики вносит свои нюансы в анализ химических систем. Описание квантовых систем происходит в рамках Гильбертова пространства: либо посредством многомерной функции Φ – так называемой

«волновой функции», либо посредством матриц плотности в случае состояний, для которых нет возможности определить Φ [48]; в то время как различные механические и наблюдаемые величины представлены операторами, действующими в Гильбертовом пространстве. Так, электронная волновая функция системы, содержащая N электронов, зависит от $3N$ декартовых и N спиновых координат электронов и, на данный момент, чаще всего описывается посредством линейной комбинации детерминантов Слейтера [49]:

$$\Phi = \sum_a c_a \Psi_a \quad (1)$$

Каждый детерминант имеет следующий вид [50]:

$$\Psi = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{ \chi_i(1) \chi_j(2) \dots \chi_k(N) \} \quad (2)$$

В данной нотации \mathcal{P}_n является оператором, который генерирует n -тую перестановку электронов между спинорбиталями χ_i , а p_n – число простых перемещений (между соседями), которые необходимо совершить, чтобы получить эту перестановку.

При этом каждая молекулярная спинорбиталь χ_i может быть представлена как произведение пространственной (ψ_i) и спиновой частей (σ_i):

$$\chi_i(x) = \psi_i(r) \sigma_i(\omega) \quad (3)$$

Пространственная часть носит название молекулярной орбитали (МО) и рамках приближения Хартри-Фока и базирующихся на нем методах получается из линейной комбинации атомных орбиталей ϕ_μ , коэффициенты $C_{\mu i}$ перед которыми варьируются с целью получения оптимальной волновой функции системы (т.н. подход МО ЛКАО):

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (4)$$

Очевидно, что получаемые в результате оптимизации канонические молекулярные орбитали могут являться крайне нелокальными объектами, которые

сложно соотнести с классическими двухцентровыми химическими связями. Лишь только путем специфических ортогонолизаций [51–55] выбранного базисного набора возможно перейти к картине, в которой будут доминировать локализованные связи и изолированные электронные пары, соответствующие упомянутым ранее структурам Льюиса. К примеру, одним из наиболее знаменитых методов, позволяющих перейти к более «химическому» виду получаемых МО является теория «натуральных орбиталей связей» (natural bond orbitals, NBO) [56]. Ее смысл заключается в последовательных трансформациях посредством унитарных преобразований начального базисного набора таким образом, чтобы добиться определенной структуры матрицы плотности молекулы $P_{\mu\nu} = C_{\mu i} C_{\nu j}$ (так называемой «charge-density bond order matrix»). Идея преобразований состоит в разложении канонических МО на связывающие и разрыхляющие орбитали связей (BD, BD^*), неподелённых пар внутренней и внешней оболочки (CR, LP, LP^*) и ридберговских орбиталей (RY, RY^*). BD образуется электронной плотностью, принадлежащей парам атомов, CR и LP – плотностью, которую можно отнести только к отдельным атомам, а RY – остаточной плотностью, которая делокализована по всей молекуле (см. рис. 1).

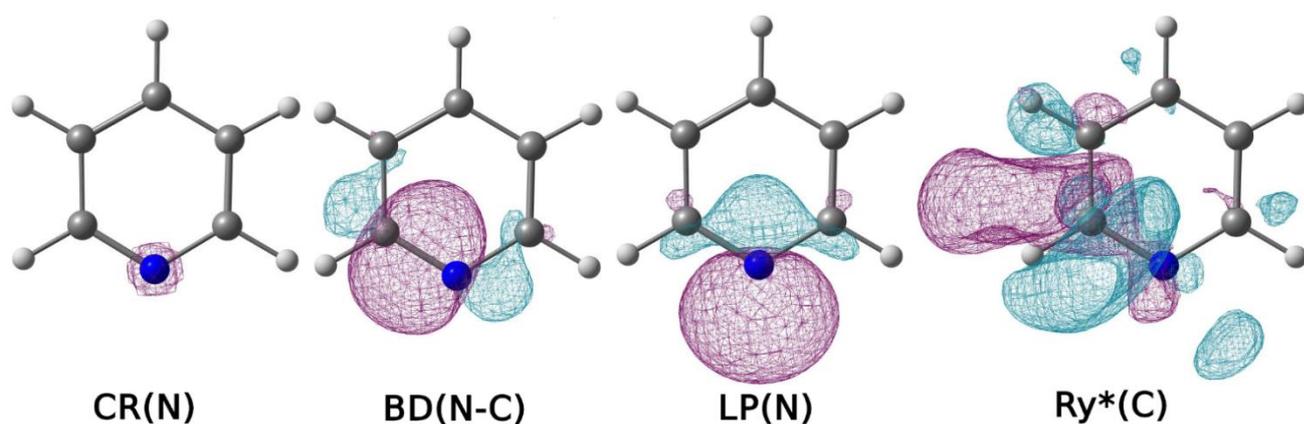


Рисунок 1. Молекулярные орбитали CR , BD , LP и Ry типа, получаемые в рамках процедуры NBO для молекулы пиридина (изоповерхности со значением 0.03 а.е.).

Последовательность действий в данной теории и результаты, получаемые на каждом шаге представлены на схеме:

электростатического потенциала (ESP) [61], используемое для нахождения нуклеофильных и электрофильных областей в системе.

Аналізу функции электронной плотности $\rho(r)$ посвящена квантово-топологическая теория «Атомы в молекулах» (QTAIM) [12], разработанная Ричардом Бейдером. Одним из преимуществ использования этого скалярного поля перед другими вышеперечисленными вариантами является его экспериментальная воспроизводимость – помимо чисто теоретического метода получения согласно уравнению (6), данную функцию возможно измерить в эксперименте по когерентному рассеянию рентгеновских лучей, который обычно проводится для определения кристаллической структуры [62].

$$\rho(r) = \rho(r', r)|_{r'=r} = N \int \Psi^*(x'_1, x_2, x_3 \dots x_N) \Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N) d\sigma_{i \geq 1} dr_{i \geq 2} \Big|_{x'_1=x_1} \quad (6)$$

Топологический анализ функции электронной плотности (и других скалярных полей подобного рода) опирается на рассмотрение числа и типа ее критических точек, а также изучении связанного с ней векторного поля градиента электронной плотности $\nabla\rho(r)$. Каждая топологическая особенность (в терминах экстремума функции) $\rho(r)$ связана с соответствующей критической точкой, в которой первая производная равна нулю:

$$\nabla\rho(r) = 0 \quad (7)$$

Для дальнейшей классификации критических точек необходимо анализировать вторую производную электронной плотности, а именно определять матрицу Гессе (гессиан) функции, имеющую следующий вид:

$$Hess(\rho) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{dx^2} & \frac{\partial^2 \rho}{dxdy} & \frac{\partial^2 \rho}{dxdz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{dydx} & \frac{\partial^2 \rho}{dy^2} & \frac{\partial^2 \rho}{dydz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{dzdx} & \frac{\partial^2 \rho}{dzdy} & \frac{\partial^2 \rho}{dz^2} \end{pmatrix} \quad (8)$$

В результате диагонализации матрицы (8) можно получить три ортогональных собственных вектора, отвечающих направлениям наибольшего изменения функции электронной плотности – $\vec{\lambda}_1, \vec{\lambda}_2, \vec{\lambda}_3$. Количество ненулевых собственных значений диагонализированной матрицы Гессе является ее рангом, а сумма их знаков – сигнатурой. Ранг и сигнатура служат характеристикой критическим точкам. В невырожденной системе ранг гессиана в критической точке всегда равен трем, а для сигнатуры существует четыре возможных значения (см. рис. 2):

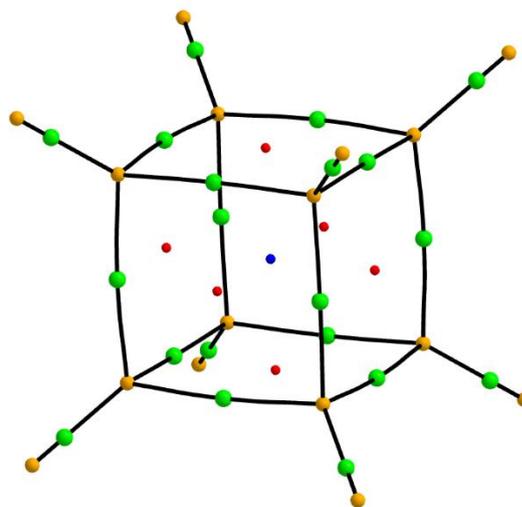


Рисунок 2. Все типы критических точек (оранжевым – (3; -3), зеленым – (3; -1), красным – (3, +1), синим – (3, +3)) и связевые пути (черным) в молекуле кубана.

(3; -3) – все собственные значения отрицательны, критическая точка отвечает положению аттрактора, т.е. максимума функции $\rho(r)$. Носит название «ядерной критической точки».

(3; -1) – два собственных значения отрицательны, критическая точка является седловой и указывает на наличие взаимодействия между конкретными аттракторами. Носит название «критической точки связи».

(3; +1) – два собственных значения положительны, критическая точка является седловой, функция $\rho(r)$ обладает минимумом в плоскости, определяемой двумя собственными векторами, соответствующими отрицательным собственным значениям. Носит название «критической точки цикла».

(3; +3) – все собственные значения положительны, критическая точка отвечает положению локального минимума функции $\rho(r)$. Носит название «критической точки клетки».

В свою очередь след матрицы Гессе является инвариантным относительно поворотов системы координат:

$$Sp(Hess(\rho)) = \frac{\partial^2 \rho}{dx^2} + \frac{\partial^2 \rho}{dy^2} + \frac{\partial^2 \rho}{dz^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \nabla^2 \rho \quad (9)$$

Функция $\nabla^2 \rho$ – это функция лапласиана электронной плотности, которая, по сути, является еще одним скалярным полем. Анализ ее распределения в пространстве позволяет находить области концентрации и деконцентрации электронной плотности, которые могут служить источником информации о локализации электронов в межъядерной области – отражения идей Льюиса о валентном штрихе. Так, если $\nabla^2 \rho(r) < 0$, то считается, что в точке r происходит накопление электронной плотности, и наоборот, в случае $\nabla^2 \rho(r) > 0$ происходит ее разряжение.

Анализ векторного поля градиента электронной плотности позволяет не только находить критические точки функции $\rho(r)$, но и выделять подсистемы с однозначно определенными границы между ними. Векторное поле состоит из бесконечного множества траекторий $\nabla \rho(r)$, также именуемых градиентными линиями или путями, в любой точке которых вектор градиента является касательной (см. рис. 2). При этом, каждая траектория должна начинаться или заканчиваться в точке, где $\nabla \rho(r) = 0$ (т.е. в любой из критических точек). В таком случае, для каждого из аттракторов в любой системе существует бесконечный набор градиентных траекторий, заканчивающихся на этом аттракторе. Если же в системе присутствует более, чем один аттрактор, должна существовать некая поверхность, в которой вектор $\nabla \rho(r)$ меняет направление. Градиентные линии, которые начинаются на бесконечности, в точках (3; +1) или (3; +3) и заканчиваются в точке (3; -1), определяют такую поверхность. В системе она ограничивает окрестность аттрактора так, что любая траектория, начинающаяся в этой

окрестности, оканчивается на нем. Исторически, она получила название «межатомной поверхности» (interatomic surface, IAS) несмотря на то, что она аттрактор не всегда соответствует какому-либо атому [63]. Таким образом, согласно теории Р.Бейдера, атом в системе определяется как объединение ядерного аттрактора и связанного с ним бассейна (см. рис. 3).

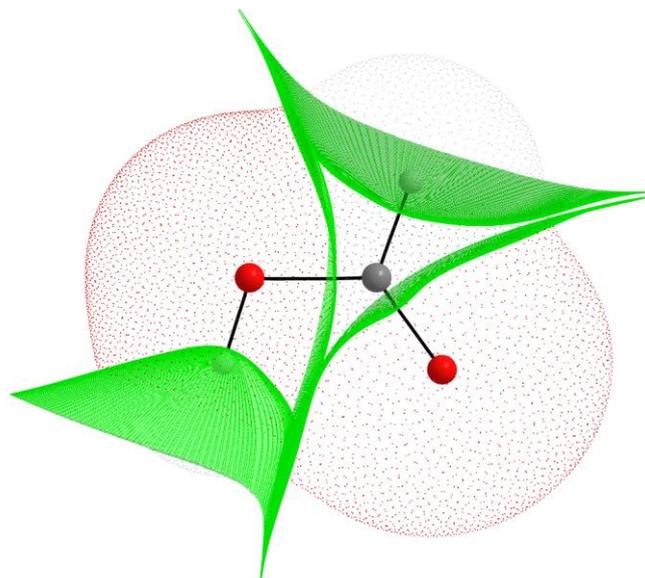


Рисунок 3. Межатомные поверхности нулевого потока электронной плотности (зеленым) и атомные бассейны (дополнительно ограниченные изоповерхностью электронной плотности в 0.001 а.е.) в молекуле муравьиной кислоты.

Помимо определения границ подсистем можно также выделить топологический критерий их связывания. Для каждой критической точки связи существует две градиентные траектории, которые берут свое начало в ней и заканчиваются на одном из двух аттракторов. Путь от одного аттрактора до другого, проходящий через эти две линии носит название «связевого пути», на основании его присутствия принято судить о наличии химического взаимодействия. Однако сразу стоит отметить, что соответствие между топологическим и химическим связыванием является аксиоматическим в теории Р.Бейдера и вызывает сомнение у ряда авторов [32, 64–67]. Для дальнейшей характеристики связывания было предложено множество подходов, позволяющих

как разделить их качественно по типам [68], так и оценить их направленность [69, 70] и прочность [71–75].

Теория «Атомы в молекулах» не ограничивается чисто топологическим анализом функции электронной плотности. Наоборот, полученное разбиение системы в реальном пространстве служит основой для новых, физически значимых выводов. Исходя из того, что любая открытая квантовая подсистема ограничена поверхностью нулевого потока функции $\rho(r)$, граничное условие имеет вид выражения:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (10)$$

Межатомные поверхности, определенные ранее, являются единственными возможными объектами в реальном пространстве, которые удовлетворяют выражению (10). Как следствие, условие нулевого потока вектора градиента электронной плотности через межатомную поверхность можно переписать с помощью теоремы Гаусса-Остроградского в виде объёмного интеграла по бассейну, что приводит к обращению в нуль интеграла лапласиана функции электронной плотности:

$$\int_{\Omega} \nabla^2\rho(r) d\tau = \oint dS(\Omega)\nabla\rho(r) = 0 \quad (11)$$

Возможны два случая, при которых выполняется выражение (11): либо интеграл берется по всему пространству, либо же Ω является областью, ограниченной межатомной поверхностью.

Теория Ричарда Бейдера также позволяет определять для подсистемы среднее (по времени) значение любой наблюдаемой величины, выражаемой оператором \hat{A} :

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right) \langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle_{\Omega} + \text{к. с.} \right\} = - \left\{ i\hbar \oint dS_{\Omega} j_A \cdot n + \text{к. с.} \right\} \quad (12)$$

где j_A – оператор плотности тока величины \hat{A} . Выражение (12) также носит название теоремы гипервириала для подсистемы.

Подстановка $\hat{A} = \hat{r} \cdot \hat{p}$ и определение Ω как атомного бассейна позволяет вывести атомную теорему вириала:

$$2\langle G(r) \rangle_{\Omega} + \langle V(r) \rangle_{\Omega} = 0 \quad (13)$$

где $G(r) = T(r)$ – это положительно определенная плотность электронной кинетической энергии, а $V(r)$ – отрицательно определенная плотность потенциальной энергии электронов, также именуемая вириалом сил Эренфеста, действующих на электроны.

Среднее значение наблюдаемой величины \hat{A} для атома задается уравнением:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = A(\Omega) = \frac{N}{2} \int_{\Omega} d\tau \int_{\Omega} d\tau' \{ \psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi \} \quad (14)$$

Как следствие, для всей системы значение наблюдаемой величины \hat{A} может быть выражено в виде суммы ее атомных вкладов:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i A(\Omega_i) \quad (15)$$

Электронная заселенность атома в молекуле $N(\Omega)$ может быть получена подстановкой $\hat{A} = 1$. Как следствие полный заряд атома $q(\Omega)$ может быть получен следующим образом:

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (16)$$

где Z_{Ω} – заряд ядра соответствующего атома.

Общая энергия атома может быть получена следующим образом:

$$\langle E \rangle_{\Omega} = E(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau' \{ g(r) + v(r) \} \quad (17)$$

где $g(r)$ и $v(r)$ – локальные плотности кинетической и потенциальной энергии электронов соответственно.

Таким образом, теория Р.Бейдера выгодно выделяется на фоне орбитальных подходов, обладая рядом сильных преимуществ:

- Использование электронной плотности делает подход орбитально-инвариантным.
- Используемое разбиение в реальном пространстве позволяет однозначно определить подсистемы – Бейдеровские атомы, которые обладают физической и математической обоснованностью.
- В отличие от других методов реального пространства [76–78], подход Р.Бейдера позволяет «избыточно» разделить систему, не создавая дополнительных «пустых» пространств помимо выбранных подсистем.
- Благодаря топологическому анализу функции электронной плотности в реальном пространстве, подход позволяет визуализировать интуитивно-понятный химику молекулярный граф, в котором явно будут показаны ковалентные/ионные/межмолекулярные взаимодействия.
- Функция электронной плотности, анализируемая в рамках данной теории, является физически наблюдаемой величиной, которая может быть получена как теоретически, так и экспериментально.

2.1.4. (Де)локализация электронов и химическая связь.

Существует еще один мостик между получаемыми в квантовой химии характеристиками электронной структуры в реальном пространстве и теоретическими химическими концепциями. Так, согласно последним, перестройка электронных конфигураций атомов, приводящая к результирующей (де)локализации электронов является движущей силой образования химической связи [2, 79]. В этом смысле, функция лапласиана электронной плотности, упомянутая в подразделе 2.1.3, служит хорошим инструментом для анализа подобных эффектов с точки зрения методов реального пространства. Однако, помимо нее, в литературе было предложено еще несколько статистических величин, позволяющих описывать (де)локализацию электронов с точки зрения редуцированных матриц плотности более высокого порядка или же посредством анализа кинетической энергии.

Для рассмотрения представителей первой группы, необходимо вернуться к описанию систем в рамках квантовой механики. Как было отмечено, помимо волновой функции для этой задачи также может применяться формализм матриц плотности. Так, для N -электронной системы, обладающей волновой функцией Φ , можно составить матрицу плотности N -го порядка, которая зависит от $8N$ переменных:

$$\gamma_N(x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N) = \Phi^*(x'_1 \dots x'_N)\Phi(x_1 \dots x_N) \quad (18)$$

Редуцированная матрица плотности порядка m может быть получена путем взятия $N - m$ -го интеграла выражения (31) [80]:

$$\gamma_m(x_1 \dots x_m, x'_1 \dots x'_m) = \binom{N}{m} m! \int \gamma_N \times \Delta_{m+1}^N dx_{m+1} \dots dx_N dx'_{m+1} \dots dx'_N \quad (19)$$

где $\Delta_{m+1}^N = \prod_{i=m+1}^N \delta(x'_i - x_i)$ – произведение дельта функций Дирака, а $\binom{N}{m} m!$ – нормирующий коэффициент [81]. При этом, посредством интегрирования спиновых частей можно перейти к бесспиновым плотностям:

$$\rho_m(r_1 \dots r_m, r'_1 \dots r'_m) = \int \gamma_m |_{\sigma_1=\sigma'_1, \dots, \sigma_m=\sigma'_m} d\sigma_1 \dots d\sigma_m \quad (20)$$

Полученная в результате выражения (20) функция, хоть и потеряв в результате интегрирований часть информации, все еще является мощным инструментом для описания системы. Например, при $r_1 = r'_1; \dots r_m = r'_m$ выражение (20) будет являться функцией распределения вероятности m электронов (m -PPD). Особое положение в квантовой химии играют редуцированные бесспиновые матрицы плотности первого (1-RDM) и второго порядка (2-RDM), которые могут быть переписаны в терминах выбранного базисного набора атомных или молекулярных орбиталей следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1, r'_1) &= N \int \Phi^*(x'_1, x_2, x_3, \dots x_n)\Phi(x_1, x_2, x_3, \dots x_n) d\sigma dr_{i>1} \\ &= \sum_{pq} D_{pq} \psi_p(r'_1)\psi_q(r_1) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}\rho_2(r_1, r_2, r'_1, r'_2) &= N(N-1) \int \Phi^*(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_n) \Phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) d\sigma dx_{i>2} \\ &= \sum_{pqrs} d_{pqrs} \psi_p(r'_1) \psi_q(r'_2) \psi_r(r_1) \psi_s(r_2)\end{aligned}\quad (22)$$

Рассмотрение разности интеграла парной плотности второго порядка для двух атомов и соответствующих заселенностей для этих атомов служит мерой совместной коррелированности двух распределений (т.е. их ковариации) и носит название «делокализационный индекс» (DI) [82, 83]:

$$\delta(\Omega, \Omega') = -2cov(N(\Omega), N(\Omega')) = -2[N(\Omega)N(\Omega') - N(\Omega, \Omega')] \quad (23)$$

где $N(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \gamma_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2$ – вероятность совместного распределения электрона 1 в бассейне атома Ω , а электрона 2 – в бассейне атома Ω' .

Отходя от чисто статистического определения, DI служит мерой числа электронных пар, поделенных между двумя центрами, что делает его тесно связанным с концепцией порядка связи. По аналогии, можно определить «локализационный индекс» (LI) – меру локализации электронных пар в бассейне Ω как:

$$\lambda(\Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} [\gamma(x_1)\gamma(x_2) - \gamma_2(x_1, x_2)] dx_1 dx_2 \quad (24)$$

При этом, очевидно, что общая заселенность атома (или атомного агрегата) Ω может быть легко выражена через соответствующие величины DI и LI:

$$N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta(\Omega, \Omega') \quad (25)$$

Полностью локализованная внутри атомного бассейна электронная пара увеличивает LI на два, в то время как идеализированно-поделенная (в смысле равенства нулю значения $\int_{\Omega} \int_{\Omega} [\gamma_2(x_1, x_2)] dx_1 dx_2$) между двумя бассейнами пара электронов вносит по единице в LI каждого из бассейнов и единицу в их DI. В качестве иллюстрации можно рассмотреть молекулу кислорода: с точки зрения

стандартной Льюисовой картины совмещение двух атомных конфигураций $1s^2 2s^2 2p^4$ должно приводить к образованию двойной связи (т.е. к делокализации двух электронных пар) и никак не влиять на локализацию оставшихся электронов – как следствие, значения $DI = 2$, а $LI = 5$ для каждого атома (3 от локализованных пар и 2 от делокализованных). Данные предположения хорошо согласуются с результатами, полученными посредством квантовохимических расчетов в базисе def2tzvp: $DI = 2.28$ и $LI = 6.86$.

Несколько иной подход основан на рассмотрении функции условной вероятности для плотностей с одинаковым спином, позволяющей описать вероятность нахождения электрона 2 в районе r_2 в случае, если электрона 1 с той же спиновой функцией локализуется в r_1 :

$$P^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\rho_2^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho_\sigma(r_1)} \quad (26)$$

Для применения данной функции в качестве меры (де)локализации было предложено [60] перейти к сферически усредненному разложению $P^{\sigma\sigma}(r, r + s)$ в ряд Тейлора относительно s :

$$P^{\sigma\sigma}(r_1, s) = \frac{1}{3} \left[\sum_i |\nabla\psi_i(r)|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)} \right] s^2 + \dots \quad (27)$$

Выражение в квадратных скобках, в литературе обозначаемое как D_σ , служит мерой локализации электронных пар: в областях, где доминирует одна локализованная σ -спиновая орбиталь D_σ стремится к нулю. Вообще, формально, D_σ напрямую связана с кинетической энергией Паули - избытком кинетической энергии по сравнению с бозонной системой с той же плотностью [84], которая, в случае однодетерминантного приближения, может быть выражена через положительную плотность кинетической энергии $\tau(r)$ и энергию Вайцеккера $\tau_W(r)$:

$$\frac{1}{2} D_\sigma = \tau_P = \tau(r) - \tau_W(r) = \frac{1}{2} \sum_i \nabla\psi_i^*(r) \nabla\psi_i(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)} \quad (28)$$

Таким образом D_σ характеризует вероятность найти поблизости два электрона с одним и тем же спином – т.е. области пространства, где электроны проявляют бозонный характер. Как следствие, чем меньше D_σ , тем выше вероятность найти пару электронов с противоположными спиновыми функциями. Чтобы перейти от обратной зависимости степени локализации от D_σ вводят так называемую «функцию локализации электронов»:

$$ELF = \frac{1}{1 + (\tau_P/\tau_{TF})^2} \quad (29)$$

где $\tau_{TF} = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}\rho_\sigma^{5/3}$ – плотность кинетической энергии в модели однородного электронного газа Томаса-Ферми [85] с спиновой плотностью, равной таковой для наблюдаемой системы. Лоренцево отображение позволяет перенести анализируемую функцию на удобный фиксированный интервал $[0; 1]$, а нормализация на τ_{TF} выделяет дополнительное промежуточное референсное значение, помимо случая идеальной локализации и абсолютной делокализации. Так, при $ELF = 1$ наблюдается идеальная локализация, а значения $ELF = 1/2$ соответствуют вероятности нахождения парной плотности, эквивалентной таковой для свободного электронного газа. Распределение максимумов и минимумов ELF раскрывает оболочечную структуру атомов и способно идентифицировать ковалентные связи, одиночные пары и области локализации электронов в целом [86].

Подходы, анализирующие локализацию электронов посредством рассмотрения различных плотностей кинетической энергии, ограничиваются не только функцией ELF . Так, использование чистой $\tau(r)$ приводит к функции «локализованного орбитального локатора» (LOL) [87, 88], свойства которого, в общем, совпадают с ELF (см. рис. 4):

$$LOL = \frac{\tau_{TF}(r)/\tau(r)}{1 + \tau_{TF}(r)/\tau(r)} \quad (30)$$

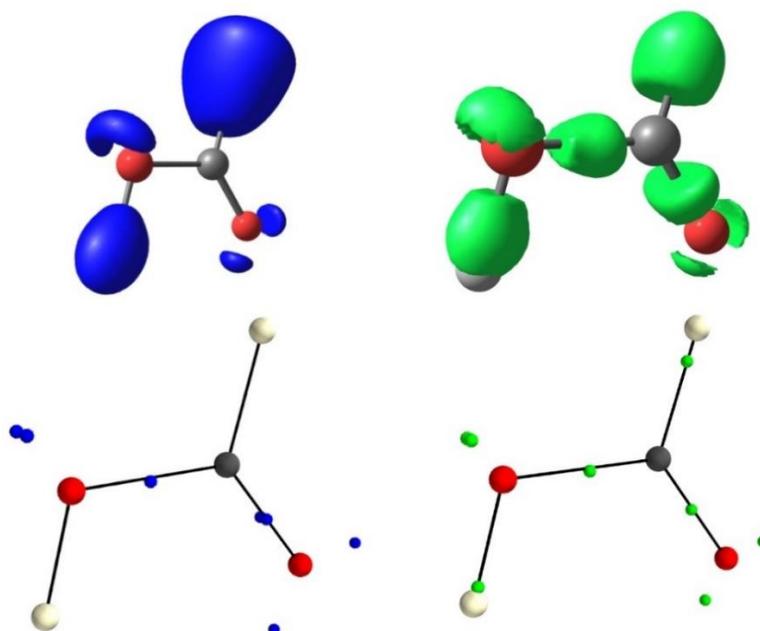


Рисунок 4. Сверху - изоповерхности ELF (синим, значение 0.9) и LOL (зеленым, значение 0.58), снизу - позиции максимумов ELF (слева) и LOL (справа) для молекулы муравьиной кислоты.

Здесь нельзя не упомянуть функцию «редуцированного градиента плотности» (RDG):

$$s(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \quad (31)$$

Впервые выражение (31) появилось как коррекция для полулокальных методов теории функционала плотности [89] и, формально, служит мерой негомогенности электронной плотности в точке r , измеряя, насколько изменение реальной плотности соотносится с таковым для однородного электронного газа. Однако, у RDG есть и другой физический смысл, который явно связан с приведенными выше манипуляциями с различными плотностями кинетической энергии. Так, при рассмотрении отношения энергии Вайцзеккера τ_W и плотности кинетической энергии Томаса-Ферми τ_{TF} можно заметить связь с функцией RDG [90]:

$$\frac{\tau_W}{\tau_{TF}} = \frac{5}{3} s(r)^2 = \tau_{bose} \quad (32)$$

где τ_{bose} – бозонная кинетическая энергия, которая стремится к нулю, когда электроны обладают наибольшим бозонным характером – т.е. в областях локализации электронных пар. Произведя небольшие преобразования, аналогичные таковым для ядра τ_P/τ_{TF} функции ELF, мы можем перейти к функции $X = \frac{1}{1+\tau_{bose}}$, приводящей к картине описания (де)локализации электронов, крайне схожей с двумя предыдущими метриками (см. рис. 5). В этом смысле RDG тесно связана с функциями ELF и LOL в случае анализа систем с прочными ковалентными связями [90].

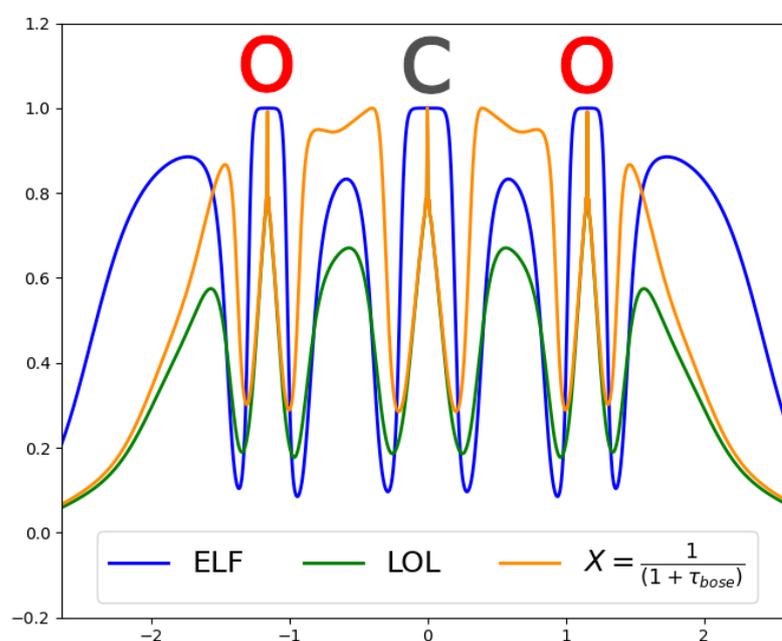


Рисунок 5. Распределение функций ELF, LOL и X в молекуле CO₂ по линии связи O-C-O (указана в Å).

Однако наиболее часто RDG используется в сочетании с функцией электронной плотности для анализа невалентных взаимодействий [91], позволяя не только проводить локализацию, но и перейти к качественному описанию посредством значения $sign(\lambda_2)\rho(r)$, разбивая полученные контакты на сильно аттрактивные (например, водородные связи) при $sign(\lambda_2)\rho(r) < 0$, дисперсионные при $sign(\lambda_2)\rho(r) \approx 0$ и обусловленные стерическими факторами для $sign(\lambda_2)\rho(r) > 0$ (рис. 6). Более того, было предложено несколько эмпирических схем [92–94], позволяющих перейти энергиям межмолекулярных

взаимодействий, демонстрирующих отличные результаты в случае модельных систем.

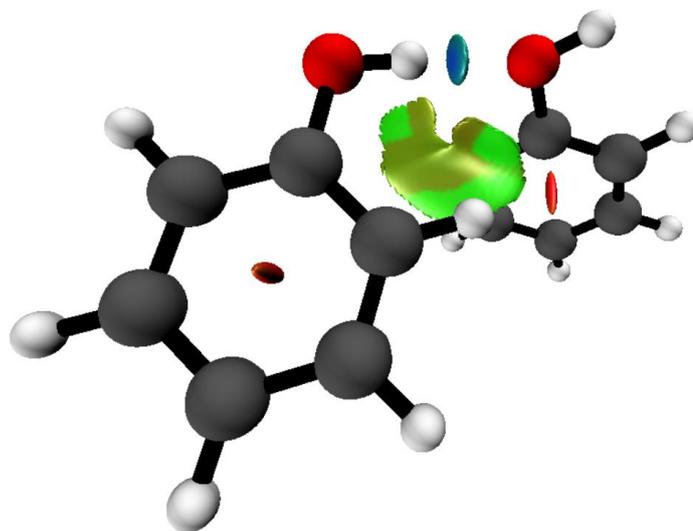


Рисунок 6. Изоповерхность RDG с значением в 0.5 для слабосвязанного димера фенола, цветом обозначены значения функции $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$: зеленый оттенок ≈ 0 (дисперсионные взаимодействия между кольцами), синим < 0 (водородная связь), красным > 0 (стерические эффекты в кольцах).

Из анализа представленных в данном подразделе функций, служащих метриками (де)локализации электронов в системе, можно заметить, что рассмотрение химической связи только с точки зрения наличия или отсутствия возможности локализовать валентный штрих между парой атомов зачастую не является единственной приоритетной задачей – помимо этого, крайне желательно иметь некоторое количественное описание данного явления.

2.2. Методы анализа прочности химических связей.

2.2.1. Анализ разложения энергии.

Представленные выше подходы, за исключением функций, служащих для анализа (де)локализации электронов, были рассмотрены нами только с точки зрения характеристики наличия или отсутствия в анализируемой системе локализованных взаимодействий между выбранными подсистемами, которые с

некоторой условностью можно соотнести с концепцией валентного штриха. Однако, как уже было отмечено, помимо чисто булевого параметра существования, крайне желательно иметь более точную характеристику, позволяющую количественно описывать химические связи, а также сравнивать их друг с другом. Наиболее часто в качестве такой характеристики выступает прочность, очевидной мерой которой будет являться энергия.

Получаемая в результате квантовохимических вычислений суммарная энергия системы лишь опосредованно может быть ассоциирована с взаимодействиями между подсистемами. По этой причине, для установления связи между квантовыми результатами и химическими концепциями, было предложено множество различных апостериорных вариантов анализа этих результатов, которые извлекают химическую информацию с разной степенью успеха. Все эти варианты носят собирательное название «анализ разложения энергии» (EDA).

Согласно Стоуну и Хейсу [95], любой из подходов EDA должен соответствовать ряду критериев. Среди них необходимо отметить: (а) способность обеспечивать осмысленное разделение энергии на физические члены, сумма которых должна согласоваться с общей энергией системы; (б) устойчивость разложения энергии по отношению к изменениям базисного набора; (с) разложение должно быть применимо в максимально широком диапазоне расстояний. Трудности в реализации последнего критерия можно проиллюстрировать следующим образом: термины, используемые для описания прочных внутримолекулярных химических связей, такие как «ковалентность», «ионность», «гиперконъюгация» и т.д. [96], достаточно сильно отличаются от тех, что применяются для анализа межмолекулярных взаимодействий – «дисперсии», «индукции» и проч. [97]. Это напрямую говорит о неспособности приближений, используемых в одной области, быть применимыми в другой. Например, мультипольное разложение, которое лежит в основе описания дальнедействующих взаимодействий [98–102], терпит крах на малых расстояниях. Также бесполезно использовать адаптированную к симметрии теорию возмущений (SAPT[103]), основу одного из наиболее точных методов получения энергий межмолекулярного

взаимодействия [104, 105], для изучения образования связи в N_2 просто потому что внутримолекулярные взаимодействия не описать как небольшое по порядку возмущение. Точно так же совсем не очевидно, как использовать орбитальный подход, отлично описывающий происходящее на коротких расстояниях, для слабых взаимодействий ввиду малости интегралов перекрытия для них.

Исторически, EDA связан с рассмотрением межмолекулярных взаимодействий. Силы, действующие на молекулы, первоначально изучались на основе идеи «поляризационного приближения» [3], в соответствии с которым вся система разделяется на подсистемы A, B, \dots , определяемые внутренними геометриями (конфигурациями ядер) R_A, R_B, \dots , фиксированными наборами электронов N_A, N_B, \dots и изолированными Хартри-Фоковскими Гамильтонианами H_A, H_B, \dots . Взаимодействие вводится посредством небольшого электростатического возмущения. Так, для системы, состоящей из двух молекул A и B , описываемых изолированными гамильтонианами и собственными состояниями $H^A|\psi_0^A\rangle = E_0^A|\psi_0^A\rangle$ и $H^B|\psi_0^B\rangle = E_0^B|\psi_0^B\rangle$, так, что $H^0 = H^A + H^B$, электронное возмущение будет иметь вид:

$$H' = - \sum_{i \in A, \beta \in B} \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} - \sum_{j \in B, \alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{j\alpha}} - \sum_{i \in A, j \in B} \frac{1}{r_{ij}} \quad (33)$$

Новые члены ядерного отталкивания, появляющиеся в результате взаимодействия A и B , являются просто аддитивными константами в приближении Борна-Оппенгеймера. Так как общая волновая функция в данном приближении представлена в виде продукта Хартри ($|\psi_0^{AB}\rangle = |\psi_0^A\rangle \cdot |\psi_0^B\rangle$), она является собственной функцией общего оператора H^0 , что позволяет перейти к теории возмущения Шредингера-Релея. В таком случае первая и вторая поправки к энергии будут иметь вид [106]:

$$E^1 = \langle \psi_0^A \psi_0^B | H' | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \quad (34)$$

$$E^2 = \sum_i \sum_j \frac{\langle \psi_0^A \psi_0^B | H' | \psi_i^A \psi_j^B \rangle \langle \psi_i^A \psi_j^B | H' | \psi_0^A \psi_0^B \rangle}{(E_0^A - E_i^A) + (E_0^B - E_j^B)} \quad (35)$$

Первая поправка представляет ничто иное, как энергию электростатического взаимодействия (E^{elst} или E^{pol}) двух подсистем, находящихся в невозмущенном состоянии.

Вторая поправка представляет собой более сложную конструкцию, ее можно разделить следующим образом:

$$E^2 = \sum_{i=0; j \neq 0} \dots + \sum_{i \neq 0; j=0} \dots + \sum_{i \neq 0; j \neq 0} \dots = E_{ind}(A \rightarrow B) + E_{ind}(B \rightarrow A) + E_{disp} \quad (36)$$

Член $E_{ind}(A \rightarrow B)$ представляет собой индукционную энергию, связанную с изменением распределения заряда молекулы В за счет распределения заряда изолированной («замороженной») молекулы А. Второй член $E_{ind}(B \rightarrow A)$ имеет аналогичное значение. Финальное слагаемое – это энергия дисперсионного взаимодействия E_{disp} .

Обычно, для того, чтобы избавиться от кулоновских членов вида $\frac{1}{r_{AB}}$, прибегают к мультипольному разложению относительно межмолекулярного расстояния R_{AB} , в результате которого энергии E^1 и E^2 разбивается на члены $Q_{l_a} Q_{l_b} / R_{AB}^{l_a + l_b + 1}$, где Q_l – мультипольные моменты для невозмущенных подсистем (в случае E^1), возмущенных и невозмущенных (в случае E^2).

«Поляризационное приближение» является крайне идеализированной моделью, которая обладает рядом очевидных недостатков. В первую очередь, необходимо отметить, что волновая функции всей системы в виде продукта Хартри не удовлетворяет требованию антисимметрии. Второй проблемой является использование приближение Хартри-Фока для описания подсистем, которое не позволяет учитывать корреляционные эффекты в них. Еще одна проблема кроется в мультипольном разложении, в котором предполагается использование неперекрывающихся зарядовых плотностей, что может приводить к неправильным результатам по мере сокращения R_{AB} . Все вышеперечисленные недостатки были учтены в методе SAPT [105]. Основными его отличиями от чистого «поляризационного приближения» является, в первую очередь, внедрение

оператора инверсии ядерной симметрии в выражение для волновой функции рассматриваемой системы. Также, данный метод позволяет учесть корреляционные эффекты в подсистемах либо посредством теории возмущений Мюллера-Плессе, т.е. путем включения флуктуационных потенциалов W^A и W^B в гамильтониан системы (37), либо посредством использования операторов Кона-Шема в качестве H^A и H^B , т.е. явно используя аппарат теории функционала плотности.

$$H^0 = H^A + H^B + W^A + W^B + H' \quad (37)$$

В результате представленных преобразований энергия взаимодействия между подсистемами в рамках SAPT с учетом членов возмущения до второго порядка включительно будет складываться из следующих членов:

$$E_{SAPT2} = E_{elst}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind}^{(20)} + E_{exch-ind}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)} + E_{elst}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} \quad (38)$$

В данной нотации числа ν и w у слагаемых $E^{(\nu w)}$ показывают порядок возмущения для H' и $W^A + W^B$ соответственно. Можно наблюдать удвоение каждого члена возмущения, возникающее из-за введения оператора антисимметрии в волновую функцию, полностью аналогичное дополнению кулоновских интегралов обменными в теории Хартри-Фока.

Однако, область применимости теории возмущения для анализа разложения энергии чаще всего ограничивается межмолекулярными взаимодействиями ввиду того, что в случае прочных связей между фрагментами, взаимодействие уже не будет являться небольшим (по сравнению со всей энергией системы) аддитивным возмущением, что нарушает требование теории Релея-Шредингера. Пожалуй, единственным значимым исключением, позволяющим в рамках теории возмущений перейти и к внутримолекулярным взаимодействиям, является анализ оценок второго порядка теории возмущений для взаимодействий типа «донор-акцептор» между орбиталями в базисе NBO [107]. Суть метода состоит в следующем: волновая функция системы разбивается на два пространства, первое из которых полностью описывается посредством натуральных орбиталей связей с

высокими заселённостями, служащих для описания Льюисовой структуры системы, а второе – с помощью всех оставшихся «разрыхляющих» орбиталей, формирующих «не-Льюисовый остаток» [107]:

$$\Psi = \Psi^{(L)} + \Psi^{(non-L)} \quad (39)$$

По аналогии с «поляризационной моделью» можно разбить энергию системы на два компонента: «невозмущенный», который представлен чисто занятыми орбиталями NBO Льюисовой структуры, и «возмущенный», который отвечает за все возможные взаимодействия между орбиталями Льюисовой и не-Льюисовой частей волновой функции:

$$E = E^0 + E^{pert} = \langle \Psi^{(L)} | H | \Psi^{(L)} \rangle + \langle \Psi^{(L)} | H | \Psi^{(non-L)} \rangle \quad (40)$$

$$\langle \Psi^{(L)} | H | \Psi^{(non-L)} \rangle = \sum \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} \quad (41)$$

По сути, первая компонента описывает систему в отсутствии всех возможных резонансных эффектов (перенос заряда, делокализация и т.д.), вторая же позволяет их учесть. При этом ценность в рамках данного подхода имеет не суммарная E^{pert} , а отдельно каждый вклад $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$, позволяющий качественно описать стабилизирующее систему взаимодействие между двумя орбиталями NBO:

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = - \frac{2 \langle \varphi_i | F | \varphi_{j^*} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (42)$$

Несмотря на широкую распространенность данного подхода, его едва ли можно причислить к полноценным EDA, поскольку, во-первых, он позволяет оценить только взаимодействия типа «донор-акцептор» между занятыми и незанятыми орбиталями в системе, во-вторых, его точность напрямую зависит от точности выбранной модели Льюиса. Также следует отметить несоблюдение по крайней мере первого из представленных выше критериев Стоуна и Хейса.

Другим методом получения энергии взаимодействия подсистем является «супермолекулярный подход», который заключается в вычитании из энергии всей системы энергий отдельных подсистем:

$$E_{bind} = E^{system} - \sum E^{subsystem} \quad (43)$$

Этот метод страдает от проблем с точностью, большинство из которых связано с ошибкой суперпозиции базисного набора (BSSE) [108] и проблемы размерной согласованности для большинства недорогих методов, учитывающих электронную корреляцию. Несмотря на то, что от для решения проблемы BSSE разработана процедура компенсации суперпозиционной ошибки [109], основным недостатком является то, что результирующая энергия E_{bind} – это, по сути, просто число, которое ничего не говорит о характере взаимодействия, что, согласно первому критерию Стоуна и Хейса, не позволяет причислить «супермолекулярный подход» к полноценным EDA. Чтобы разложить энергию взаимодействия на физически значимые члены, было разработано множество различных методов [110–113], так или иначе базирующихся на двух подходах, предложенных Китаурой и Морокумой для однодетерминантных систем. Идея первого состоит в последовательном рассмотрении 4 шагов, которые позволяют проследить за идеализированным переходом от изолированных фрагментов к взаимодействующим, а также проанализировать энергетические изменения на каждом шаге [114]. Так, вначале фрагменты искажаются из своей геометрии в свободном состоянии в таковую при наличии взаимодействия между ними, энергия такого перехода называется «энергией подготовки» E_{prep} . Затем, путем исключения смешивания между атомными орбиталями рассматриваемых фрагментов, т.е. рассмотрения неперекрывающихся электронных плотностей, рассчитывается энергия электростатического взаимодействия E_{elstat} . По смыслу такой шаг крайне близок к мультипольному рассмотрению кулоновской энергии E^1 в «поляризационной модели». Также вычисляется антисимметризованный определитель из невозмущенных орбиталей фрагментов, из которого получается энергия обмена E_{exch} . Путем вычитания из полноценно оптимизированной системы взаимодействующих фрагментов окончательно получается энергия переноса заряда E_{CT} . Суммарная энергия будет иметь следующий вид:

$$E_{bind} = E_{prep} + E_{elst} + E_{exch} + E_{CT} \quad (44)$$

Второй подход заключается в специфическом анализе матрицы Фока [115], смысл которого состоит в следующем: молекулярные орбитали изолированных подсистем А и В используются в качестве базиса для построения фоковской матрицы всей системы. В результате итеративного решения самосогласованного поля и последующей диагонализации матрица приобретает характерный блочный вид (см. рис.7), каждый блок которой, по сути, отвечает за свой тип специфического взаимодействия между различными МО подсистем А и В.

	А, зан. орб.	А, своб. орб.	В, зан. орб.	В, своб. орб.
А, зан. орб.	$E_{elst} + E_{exch}$	$E_{polar} + E_{exch}$	E'_{exch}	E_{CT}
А, своб. орб.	$E_{polar} + E_{exch}$	$E_{elst} + E_{exch}$	E_{CT}	E'_{exch}
В, зан. орб.	E'_{exch}	E_{CT}	$E_{elst} + E_{exch}$	$E_{polar} + E_{exch}$
В, своб. орб.	E_{CT}	E'_{exch}	$E_{polar} + E_{exch}$	$E_{elst} + E_{exch}$

Рисунок 7. Вид матрицы Фока в рамках подхода Китауры и Морокумы.

Таким образом, исходя из полученных блок-диагональных элементов энергия выделяются электростатический, поляризационный, обменный вклады, а также вклад переноса заряда:

$$E_{bind} = E_{elst} + E_{polar} + E_{exch} + E_{CT} \quad (45)$$

По аналогии с методами, базирующихся на теории возмущения, электростатический член E_{elst} отвечает за классическое электростатическое взаимодействие между занятыми молекулярными орбиталями подсистем, которое не вызывает их смешивания; поляризационный вклад E_{polar} возникает из-за смешивание занятых и вакантных МО внутри каждого фрагмента; обменный член E_{ex} описывает взаимодействия между занятыми МО, которые приводят к обменным и делокализационным эффектам; перенос заряда E_{CT} отвечает за взаимодействие,

которое вызывает межмолекулярную делокализацию путем смешивания занятых МО одного фрагмента с вакантными МО другого и наоборот. Тем не менее, оба варианта EDA, представленных Китаурой и Морокумой, а также вдохновлённые ими подходы обладают существенными недостатками: во-первых, зависимостью результирующих энергий от выбранного базисного набора и, во-вторых, проблемой разделения системы на фрагменты (они, чаще всего, выбираются с помощью «химической интуиции»), присущей всем методам, работающим в Гильбертовом пространстве.

Как было указано в первом разделе литературного обзора, от двух вышеперечисленных недостатков возможно избавиться при переходе к методам реального пространства, что делает их предпочтительной базой для построения EDA. И действительно, предложенная Р. Бейдером теория «Атомы в молекулах» позволяет проанализировать [116] энергию взаимодействия между подсистемами с помощью ранее определенной атомной теоремы вириала (13). Обладая однозначно определенным атомным разбиением, можно применить аналог «супермолекулярного» подхода. Так, предположим, что в рамках теории анализируется взаимодействие между фрагментами A и B , которые состоят из набора атомных бассейнов Ω . В таком случае, для подсистемы A теорема вириала может быть переписана следующим образом:

$$2 \cdot E_A = - \sum_{\Omega \in A} 2T(\Omega) = \sum_{\Omega \in A} V(\Omega) = V_A = V_b(A) + V_s(A) \quad (46)$$

где $V_b(A) = N \int_{\Omega \in A} d\tau \int_{\Omega \in A} \tau' \psi^* (-r \cdot \nabla V) \psi$ – это интегральное среднее от вириала силы Эренфеста, действующей на электрон в бассейне атомов фрагмента A , $V_s(A) = \oint dS(A) r \cdot \vec{\sigma}(r) \cdot n(r)$ – вириал сил Эренфеста, действующих на поверхность нулевого потока для фрагмента A , а E_A – общая энергия фрагмента A . Аналогично теорему можно определить для фрагмента B . Вспоминая подход «супермолекулы», можно представить энергию связи как разность энергии E_{A-B} связанной системы и энергии несвязанных подсистем E_A и E_B . Принимая во внимание выражение (46), а

также тот факт, что для несвязанных подсистем вклады $V_s(A)$ и $V_s(B)$ гасятся, разность можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{1}{2}V_{A-B} - \frac{1}{2}V_A - \frac{1}{2}V_B = \frac{1}{2}\Delta V_b + \frac{1}{2}V_s(A|B) - \frac{1}{2}V_s(A) - \frac{1}{2}V_s(B) = \\ &= \frac{1}{2}\Delta V_b + \frac{1}{2}V_s(A|B)\end{aligned}\quad (47)$$

Иначе говоря, взаимодействие между фрагментами A и B можно представить в качестве изменения сил Эренфеста, действующих на электроны в атомных бассейнах плюс ее действие на поверхность нулевого потока в взаимодействующей системе.

К сожалению, условие стационарности системы, которое является необходимым для использования такого подхода, является достаточно сложнодостижимым. Получение систем, в которых выполняется полная и локальная электронная теорема вириала является весьма ресурсозатратным даже в конечных базисных наборах и требует учета вириала сил на ядрах [117]. Помимо прочего, получить отдельные атомные вклады в общую энергию взаимодействия между подсистемами не представляется возможным.

Несколько иной метод (т.н. «подход взаимодействующих квантовых атомов», IQA) был предложен А. Мартином Пендасом и сотрудниками [13]. Смысл данного подхода заключается в разбиении общей энергии системы на сумму внутри- и межатомных вкладов с помощью явного вычисления одно- и двухэлектронных интегралов [118].

2.2.2. Энергия взаимодействия между подсистемами в рамках подхода «Взаимодействующие квантовые атомы».

Важность 1-RDM и 2-RDM, представленных в подразделе 2.1.4. Литературного обзора, можно продемонстрировать уже на этапе вычисления общей энергии системы: все потенциалы, входящие в гамильтониан, являются или одночастичными, или двухчастичными по отношению к электронам и, как

следствие, требуют только две вышеперечисленные матрицы. Как следствие, выражение для общей энергии системы может быть переписано следующим образом:

$$E = T + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} = \int dr_1 \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_n \frac{Z_n}{r_{n1}} \right) \rho_1(r_1; r'_1) + \frac{1}{2} \int \int dr_1 dr_2 \frac{\rho_2(r_1; r_2)}{r_{12}} + V_{nn} \quad (48)$$

где $\rho_2(r_1; r_2)$ – диагональная часть 2-RDM, которую можно получить из выражения (21) при $r_1 = r'_1; r_2 = r'_2$.

Профессором А. Мартином Пендасом было предложено совместить формализм матриц плотности и избыточное разбиение на подсистемы, предложенное Р.Бейдером, что привело к созданию подхода “Взаимодействующие квантовые атомы” (IQA). Суть IQA заключается в разложении общей энергии системы на сумму атомных E_{self}^Ω и межатомных $E_{int}^{\Omega\Omega'}$ членов посредством интегрирования вышеприведенных вкладов по объёмам атомных бассейнов [119], что позволяет добиться сохранения орбитальной инвариантности, достигнутой в теории «Атомы в молекулах»:

$$E = \sum_{\Omega} E_{self}^{\Omega} + \frac{1}{2} \sum_{\Omega} \sum_{\Omega \neq \Omega'} E_{int}^{\Omega\Omega'} \quad (49)$$

$$E_{self}^{\Omega} = T^{\Omega} + V_{en}^{\Omega\Omega} + V_{ee}^{\Omega\Omega} \quad (50)$$

$$E_{int}^{\Omega\Omega'} = V_{ee}^{\Omega\Omega'} + V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'} \quad (51)$$

где $T^{\Omega} = \int_{\Omega} -\frac{1}{2} \Delta \rho_1(r_1; r'_1) dr$ – кинетическая энергия электронов в бассейне Ω ;

$V_{en}^{\Omega\Omega} = -Z^{\Omega} \int_{\Omega} dr \frac{\rho(r)}{|r-R_{\Omega}|}$ – энергия притяжения электронов бассейна Ω к его ядру;

$V_{ee}^{\Omega\Omega} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} dr_1 \int_{\Omega} dr_2 \frac{\rho_2(r_1; r_2)}{r_{12}}$ – энергия взаимодействия электронов в бассейне Ω ;

$V_{nn}^{\Omega\Omega'} = Z^{\Omega} Z^{\Omega'} / R_{AB}$ – энергия межъядерного отталкивания для бассейнов Ω и Ω' ;

$V_{en}^{\Omega\Omega'} = -Z^{\Omega'} \int_{\Omega} dr \frac{\rho(r)}{|r-R_{\Omega}|}$ – энергия взаимодействия электронов бассейна Ω с ядром Ω' ;

$V_{ne}^{\Omega\Omega'} = -Z^{\Omega'} \int_{\Omega} dr \frac{\rho(r)}{|r-R_{\Omega}|}$ – энергия взаимодействия ядра Ω с электронами бассейна Ω' ;

$V_{ee}^{\Omega\Omega'} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} dr_1 \int_{\Omega'} dr_2 \frac{\rho_2(r_1;r_2)}{r_{12}}$ – энергия взаимодействия электронов бассейна Ω с электронами бассейна Ω' .

Следует отметить, что все члены, включающие в себя матрицу плотности первого порядка, требуют вычисления обычного объёмного (трехмерного) интеграла, однако для расчетов вкладов с двухчастичной матрицей плотности необходимо использовать шестимерный интеграл. При этом само использование редуцированной матрицы плотности второго порядка приводит к значительному росту ресурсозатратности. В качестве примера можно привести требования к памяти для системы с 184 базисными функциями (именно такое количество базисных функций используется в широко распространённом базисе aug-cc-pVTZ [120] для описания молекулы метанола). Обращаясь к выражению (22), можно заметить, что суммарное количество членов в 2-RDM (d_{pqrs}) в таком случае будет составлять $184^4 \approx 1.1 \cdot 10^9$ элементов, что с учетом стандартного размера числа с плавающей запятой с двойной точностью в 8 байт приводит к необходимости использовать 8.2 гигабайта для ее хранения. При этом, в случае хранения 2-RDM в человекочитаемом формате, т.е. при записи посредством массива данных типа char и явной разметки индексов каждого элемента, размер увеличивается в среднем в три-четыре раза. Также, нельзя не отметить тот факт, что использование 2-RDM формально ограничивает применимость подхода только методами, продуцирующими волновую функцию.

Зачастую, с целью решения вышеперечисленных проблем, прибегают к различным приближениям, определенным в рамках теории функционала матрицы плотности (DMFT). Большинство приближений в рамках данной теории строится на модификации выражения для 2-RDM, определенного в рамках метода Хартри-Фока и выраженного посредством натуральных орбиталей:

$$d_{pqrs} = n_p^{\sigma} n_q^{\sigma'} (\delta_{pq} \delta_{rs} - \delta_{pr} \delta_{qs} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (52)$$

Основной проблемой 2-RDM из метода Хартри-Фока является абсолютное игнорирование корреляционных эффектов, что особенно заметно для электронов с противоположным значением спина – формально, они описываются как независимые частицы. Чтобы учесть это, но сохранить вид выражения (52) для пост-ХФ методов, предлагается модифицировать второй член функционалом, позволяющим более корректно описывать дырку Ферми и Кулона [121, 122]:

$$d_{pqrs} = n_p^\sigma n_q^{\sigma'} \delta_{pq} \delta_{rs} - f(n_p^\sigma, n_q^{\sigma'}) \delta_{pr} \delta_{qs} \quad (53)$$

В рамках DMFT был разработан широкий спектр функционалов $f(n_p^\sigma, n_q^{\sigma'})$, позволяющих с различной точностью приблизиться к честной 2-RDM [122–127]. К сожалению, оптимальный вид для $f(n_p^\sigma, n_q^{\sigma'})$ так и не был найден, что приводит к тому, что приближения, хорошо воспроизводящие d_{pqsr} для одних систем, дают большие ошибки для других. В качестве примера можно привести работу [128], в которой демонстрируется границы области применимости приближения Мюллера [123, 129] ($f(n_p^\sigma, n_q^{\sigma'}) = n_p^\sigma n_q^{\sigma'1/2}$) – одного из наиболее распространенных функционалов.

Анализируя выражения (52) и (53), можно заметить, что, по сути, 2-RDM является суммой классического кулоновского и неклассического обменно-корреляционного вклада, и, как следствие, необходимую в рамках IQA диагональную часть можно представить следующим образом:

$$\rho_2(r_1; r_2) = \rho_2^J(r_1; r_2) + \rho_2^{XC}(r_1; r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) + p_2^{XC}(r_1; r_2) \quad (54)$$

Следствием такого разделения является то, что слагаемые типа V_{ee} могут быть разложены на классическую электростатическую и обменно-корреляционную энергии:

$$V_{ee} = V_{ee\ cl} + V_{ee\ xc} \quad (55)$$

После группировки слагаемых в выражении (51), $E_{int}^{\Omega\Omega'}$ может быть представлена следующим образом:

$$E_{int}^{\Omega\Omega'} = V_{cl}^{\Omega\Omega'} + V_{xc}^{\Omega\Omega'} \quad (56)$$

Вклад $V_{cl}^{\Omega\Omega'} (= V_{ee\,cl}^{\Omega\Omega'} + V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'})$ отвечает за классическую электростатическую компоненту и, по сути, идентичен электростатическому члену в разложении энергии взаимодействия методами теории возмущений. Более того, к нему вполне применимо мультипольное разложение, достаточно хорошо себя показывающее в случае анализа взаимодействий между отдаленными атомами [130]. Смысл данного подхода состоит в разложении кулоновского потенциала $r_{12}^{-1} = |R_{\Omega\Omega'} - (r_1 - r_2)|^{-1}$ в ряд Тейлора, что с учетом (54), имеет следующий вид [131]:

$$\begin{aligned} V_{cl}^{\Omega\Omega'} &= \int \int \frac{[\rho(r_1) - \delta(r_1 - R_{\Omega})Z_{\Omega}] \cdot [\rho(r_2) - \delta(r_2 - R_{\Omega'})Z_{\Omega'}]}{|R_{\Omega\Omega'} - (r_1 - r_2)|^{-1}} dr_1 dr_2 = \\ &= Tq^{\Omega}q^{\Omega'} + T_{\alpha}(q^{\Omega}\mu_{\alpha}^{\Omega'} - q^{\Omega'}\mu_{\alpha}^{\Omega}) + T_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{3}q^{\Omega}\Theta_{\alpha\beta}^{\Omega'} + \frac{1}{3}q^{\Omega'}\Theta_{\alpha\beta}^{\Omega} - \mu_{\alpha}^{\Omega}\mu_{\beta}^{\Omega'}\right) + \\ &\quad + T_{\alpha\beta\gamma}\left(\frac{1}{15}q^{\Omega}\Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\Omega'} - \frac{1}{15}q^{\Omega'}\Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\Omega} - \frac{1}{3}\mu_{\alpha}^{\Omega}\Theta_{\beta\gamma}^{\Omega'} + \frac{1}{3}\mu_{\alpha}^{\Omega'}\Theta_{\beta\gamma}^{\Omega}\right) + \dots \end{aligned} \quad (57)$$

где q^{Ω} , μ_{α}^{Ω} , $\Theta_{\alpha\beta}^{\Omega}$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\Omega}$ – Бейдеровский заряд, дипольный, квадрупольный и октупольный моменты атома Ω , а T – соответствующий симметричный тензор:

$$T_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} = \nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}\nabla_{\gamma}\nabla_{\delta}\dots R_{\Omega\Omega'}^{-1} \quad (58)$$

В свою очередь, было показано, что существует связь [132–134] между $V_{xc}^{\Omega\Omega'} (= V_{ee,xc}^{\Omega\Omega'})$ и делокализационным индексом $\delta^{\Omega\Omega'}$, показывающим, насколько электроны двух атомов склонны к обобществлению, и использующимся в методах реального пространства для вычисления порядка связи [135, 136]. Таким образом, можно сказать, что вклад $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ отвечает за степень ковалентного взаимодействия между атомами Ω и Ω' [137].

Энергия $E_{int}^{\Omega\Omega'}$ также обладает явным физическим смыслом – по сути, она является «внутренней» энергией взаимодействия $E_{in-situ}$ [138], частью общей энергии связывания E_{bind} и более глобальной, измеримой экспериментально, энергии диссоциации E_{diss} :

$$E_{diss} = E_{bind} + E_{rel-nuc} + \Delta E_{ZPE} = E_{rel-el} + E_{in-situ} + E_{rel-nuc} + \Delta E_{ZPE} \quad (59)$$

где $E_{rel-nuc}$ – энергия, отвечающая за релаксацию ядер [139], т.е. за перестройку ядерного остова при переходе от невзаимодействующих фрагментов к взаимодействующей системе; E_{rel-el} – энергия, отвечающая за релаксацию электронов; $E_{in-situ}$ – это энергия взаимодействия между фрагментами в системе; ΔE_{ZPE} – это разница между нижними уровнями колебательной энергии всей системы и отдельных фрагментов.

Энергия E_{rel-el} также может быть получена в рамках IQA как разность суммарных энергий E_{self}^{Ω} для комплекса и энергий несвязанных атомов E_{vac}^{Ω} . Следует отметить, что в литературе данная энергия, полученная посредством обозначенной процедуры, чаще всего носит название энергии деформации E_{def}^{Ω} .

Все вышеперечисленные выражения, в соответствии с теорией Р.Бейдера, отвечают системе, разделенной на атомные бассейны. Однако, представленный формализм справедлив и для суммарных атомных квантовых фрагментов [140], т.е. в общем случае под Ω и Ω' могут подразумеваться не только отдельные атомы, но и их группы. Так, для межфрагментного взаимодействия между системами A и B внутренняя in-situ энергия будет иметь вид:

$$E_{in-situ} = \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in B}} E_{int}^{\Omega\Omega'} = \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in B}} \{V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'} + V_{ee\ cl}^{\Omega\Omega'} + V_{ee\ XC}^{\Omega\Omega'}\} \quad (60)$$

где символами Ω и Ω' обозначены атомы, а A и B – различные фрагменты в системе AB .

Энергия деформации в таком случае может быть рассчитана посредством разности суммарных E_{self}^{Ω} и внутрифрагментных $E_{int}^{\Omega\Omega'}$ и соответствующих энергий для изолированного фрагмента:

$$E_{def}^A = \left\{ \sum_{\Omega \in A} E_{self}^{\Omega} + \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in A}} E_{int}^{\Omega\Omega'} \right\}_{bonded} - \left\{ \sum_{\Omega \in A} E_{self}^{\Omega} + \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in A}} E_{int}^{\Omega\Omega'} \right\}_{free} \quad (61)$$

Очевидно, что для получения энергии деформации посредством данной схемы необходимо произвести дополнительный расчет для получения энергий изолированных фрагментов, что может заметно влиять на общую ресурсозатратность процедуры в зависимости от размера изучаемых объектов.

Как следствие, разложение энергии в рамках подхода IQA может быть легко распространено и на межмолекулярные взаимодействия. И действительно, проверка корректности использования энергий IQA для изучения невалентных взаимодействий была статистически проверена [141] на наборах S66 [142] и S66x8 [143], содержащих широкий спектр различных типов связывания. Результаты показали, что это энергетическое разделение строго количественно определяет атомные и групповые вклады энергии в системы, представленных в наборах.

Таким образом, теория «Атомы в молекулах» в совокупности с подходом «взаимодействующие квантовые атомы» отвечают критериям идеального EDA. В число явных достоинств этой связки входят:

- Независимое от метода расчета электронной структуры разложение энергии, обусловленное орбитальной инвариантностью.
- Применимость алгоритма к широкому спектру методов расчета электронной структуры, включая как single-reference (HF, MP, CC, CI, DFT), так и multi-reference методы.
- Возможность точно получать энергию взаимодействия $E_{in-situ}$ между атомами, функциональными группами или же целыми молекулами в системе, причем для этого не требуется проводить дополнительные расчеты, как в методе «супермолекулы».
- Разделение электрон-электронного взаимодействия на кулоновский и обменно-корреляционный вклады позволяют более подробно анализировать межатомные и межмолекулярные взаимодействия.

На данный момент подход IQA успешно применяется при исследовании широкого спектра химических проблем. С помощью него производится анализ как прочных внутримолекулярных [14, 16, 17] так и невалентных межмолекулярных

взаимодействий [144–147]. К сожалению, связка обладает и рядом недостатков. Наиболее значимыми из них являются:

- Вычислительные погрешности, возникающей при расчете ранее упомянутых трехмерных и шестимерных интегралов.
- Значительная ресурсозатратность при расчете шестимерных интегралов, а также при работе с 2-RDM.
- Возникновение ошибок в обменно-корреляционном вкладе $V_{xc}^{\Omega\Omega'} (\equiv V_{ee,xc}^{\Omega\Omega'})$ для внутренней энергии атомов и энергии межатомных взаимодействий при приближенном выражении матрицы плотности второго порядка через элементы матрицы плотности первого порядка в случае восстановления 2-RDM через 1-RDM.
- Несмотря на физическую обоснованность получаемых вкладов, экспериментальной верификации для них сложно добиться.
- Необходимая для полноценного восстановления энергии связывания энергия деформации E_{def} требует дополнительных расчетов изолированных фрагментов.

2.3. Топологическое межатомное связывание в теории «Атомы в молекулах» и его физический смысл.

Интуитивно понятное и математически обоснованное описание реального пространства, предложенное Ричардом Бейдером, позволяет получить много полезных сведений о природе межатомных взаимодействий, однако в некоторых ситуациях результаты, полученные в рамках теории «Атомы в молекулах», не соответствуют, а иногда и явно противоречат другим парадигмам и эмпирическому опыту исследований химических связей [68–71, 148, 149]. В частности, изучение систем с слабыми и ненаправленными взаимодействиями посредством QTAİM иногда приводит к неожиданным и не соответствующим химической интуиции паттернам связывания [150–153]. Кроме того, известно, что граф связности, продуцируемый согласно формализму теории «Атомы в молекулах», для таких

системы являются крайне чувствительным к молекулярным вибрациям, симметрии системы и методу расчета электронной структуры, используемому для получения распределения электронной плотности $\rho(r)$. Как уже было отмечено в разделе 2.1 Литературного обзора, идея соответствия между топологическим и химическим связыванием в QTAIM носит чисто аксиоматический характер, и со временем неэквивалентность связевого пути и химической связи стала очевидна для химической общественности [64].

При этом, было предпринято несколько попыток прояснить физический смысл, лежащий в основе концепции топологического межатомного связывания. Наибольшую популярность на данный момент приобрело объяснение, предложенное А. Мартином Пендасом и основанное на предположении, что локальный дескриптор топологического связывания – связевой путь, является лишь проявлением привилегированного канала квантово-механического обменно-корреляционного взаимодействия между атомами в реальном пространстве. Для доказательства этого предположения был проведен сравнительный анализ межатомных вкладов, получаемых в рамках подхода IQA, для нескольких модельных систем в процессе перестройки их ядерных конфигураций [31]. Наибольшей согласованностью с изменением топологического графа связности обладает как раз обменно-корреляционный вклад $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ в общую межатомную энергию $E_{int}^{\Omega\Omega'}$. В качестве демонстрации существования корреляция между $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и образованием соответствующих связевых путей можно рассмотреть процесс превращения системы $\text{H}_2\dots\text{O}$ в молекулу H_2O (см. Рис. 8). В роли варьируемого параметра было выбрано расстояние \mathbf{d} (Å) между атомом кислорода и центром межатомного вектора Н-Н. По мере сокращения \mathbf{d} убывает V_{xc}^{HH} и увеличивается V_{xc}^{OH} ; в районе 1.3Å, где образуется «циклическая» структура с связевыми путями О-Н и Н-Н именно данные энергии обладают очень близкими по значению величинами. Затем, по мере дальнейшего сокращения \mathbf{d} , V_{xc}^{OH} начинает превалировать над V_{xc}^{HH} – связевой путь Н-Н пропадает.

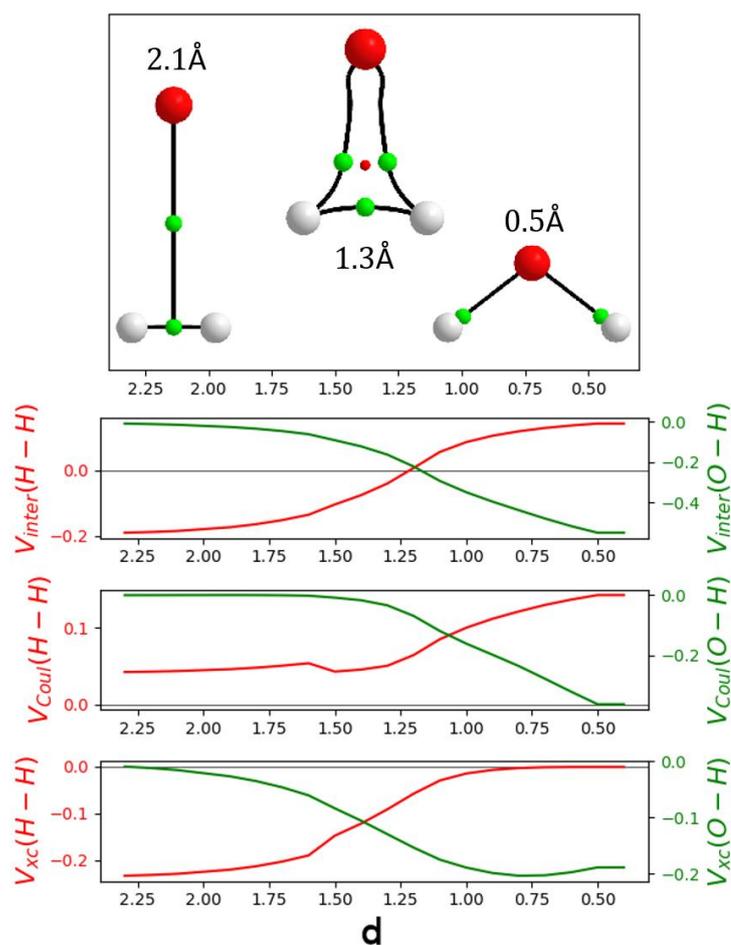


Рисунок 8. Изменение межатомных энергий IQA и связевых путей по мере образования молекулы H_2O из $\text{H}_2\dots\text{O}$ (рассчитаны в CCSD/cc-pvtz). По оси абсцисс отложено расстояние O – центр межатомного вектора H-H.

Представленная взаимосвязь между обменно-корреляционной энергией и определенными в QTAIM топологическими взаимодействиями в настоящее время широко используется для объяснения различий между получаемыми графами атомной связности и химически ожидаемыми паттернами связывания в системах со слабыми и ненаправленными взаимодействиями. Действительно, в таких случаях бывает затруднительно восстановить доминирующие межатомные взаимодействия с помощью анализа межатомной обменно-корреляционной энергии из-за ее короткодействующего характера, что для удаленных атомов приводит к незначительному вкладу в обменно-корреляционное взаимодействие и/или неоднозначному выбору между несколькими возможными каналами обмена [32]. Таким образом, конкуренция привилегированных каналов обменно-

корреляционного взаимодействия, по-видимому, обеспечивает разумную и однозначную рационализацию получаемых в QTAIM топологических моделей связности в большинстве случаев. Успех такой рационализации топологического взаимодействия в исследованиях различных систем [31, 137] может указывать на количественную связь между особенностями топологического межатомного связывания и прочностью обменно-корреляционных взаимодействий.

Таким образом, явные предпосылки к существованию связи между энергетическими и топологическими дескрипторами имеют место быть.

2.4. Выводы из литературного обзора и постановка задачи.

Из литературного обзора следует, что связка теории QTAIM и подхода IQA является одним из наиболее оптимальных и самодостаточных методов анализа химических систем с точки зрения квантовой химии. Тем не менее, данная связка не лишена ряда достаточно серьезных проблем, причем наиболее заметные из них напрямую связаны с вычислениями двухцентровых интегралов для получения энергий межатомных взаимодействий $E_{int}^{\Omega\Omega'}$, определенной в рамках подхода IQA, поскольку для их проведения требуются ресурсозатратные процедуры многократного шестимерного численного интегрирования, а также явный вид редуцированной матрицы плотности второго порядка. При этом, сумма данных энергий является внутренней энергией $E_{in-situ}$ – важной частью общей энергии связывания, позволяющей оценить степень взаимодействия между фрагментами в системе, не прибегая к дополнительным расчетам этих фрагментов.

Не менее важной проблемой является получение энергии деформации, для вычисления которой требуется информация о начальном состоянии системы до возникновения интересующего нас взаимодействия, что приводит к необходимости проведения дополнительных расчетов. Более того, при рассмотрении систем супрамолекулярных ассоциатов – например, молекулы в окружении других молекул, разностный подход с вычислением необходимых энергий IQA для изолированного и связанного состояний не может быть

использован, поскольку неясно, каким образом получать E_{self}^{Ω} и $E_{int}^{\Omega\Omega'}$ для «невзаимодействующего» с центральной молекулой окружения.

Все это делает связку QTAIM+IQA практически неприменимой для больших систем, таких как молекулярные ассоциаты, особенно с учетом нелинейного роста объёма необходимых вычислений с увеличением размеров рассматриваемой системы.

Учитывая возможность перейти к мультипольному разложению для кулоновского потенциала, позволяющему с сравнительно высокой точностью восстановить $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$ для отдаленных атомов без использования 2-RDM, наиболее проблемным остается вклад $V_{e,e,xc}^{\Omega\Omega'}$, содержащих шестимерное интегрирование обменно-корреляционной части матрицы плотности второго порядка $\rho_2^{xc}(r_1; r_2)$. Казалось бы, подходы, использующие теории функционала матрицы плотности (DMFT) могут помочь избежать достаточно сложной работы с 2-PDM и перейти к натуральным орбиталям, однако, как показывает практика, такой вариант не является приемлемыми для всех систем.

При этом, опираясь на литературные данные, можно отметить, что определенное в рамках QTAIM явление топологического связывания, получаемое посредством анализа функции электронной плотности, явно согласуется с энергетической характеристикой межатомного взаимодействия – тем самым наиболее проблемным обменно-корреляционным вкладом, что может говорить о возможности его восстановления без привлечения 2-RDM. Как следствие, разработка подхода, который позволил бы получать обменно-корреляционный вклад между атомами, однозначно определяемыми в рамках теории «Атомы в молекулах», и фрагментами, составленными из таких атомов, опирающийся только на след редуцированной матрицы плотности первого порядка является вполне логичной и необходимой задачей.

Исходя из вышесказанного, можно сформулировать следующие задачи, решению которых посвящено проведенное исследование:

1. Поиск метода получения энергии обменно-корреляционного взаимодействия между подсистемами, однозначно выделяемыми в теории «Атомы в Молекулах», исходя из следа одночастичной матрицы электронной плотности и топологических дескрипторов связывания, определенных в рамках теории «Атомы в Молекулах».
2. Установление взаимосвязи предложенного метода с особенностями электронной структуры атомных бассейнов, а также выявление закономерностей в их перестройке при образовании топологического связывания.
3. Верификация предлагаемого метода оценки обменно-корреляционной энергии в широком ряду систем с различными по природе и прочности межатомными взаимодействиями, в том числе и на слабосвязанных супрамолекулярных ассоциатах, являющихся особо проблемными объектами с точки зрения изучения природы и оценки энергии невалентных взаимодействий.

3. Обсуждение результатов.

3.1. Роль интегралов электронной плотности по поверхности нулевого потока электронной плотности.

Из литературного обзора следует, что методология поиска и анализа топологических связей в настоящее время, в основном, основана на поиске критических точек (3;-1) функции электронной плотности $\rho(r)$ и определения для нее определенного набора градиентных траекторий $\nabla\rho(r)$. Тем не менее, следует отметить, что эти особенности $\rho(r)$, согласно Р.Бейдеру [112], являются лишь отражением и обобщением топологического взаимодействия. Согласно формализму теории «Атомы в молекулах», информация, необходимая для описания изменения свойств атома в результате образования связи, содержится в межатомной поверхности. Именно ее свойства и должны отражать изменения, происходящие в бассейнах двух соседних атомов.

И действительно, для всей системы уравнение эволюции для среднего наблюдаемой величины \hat{A} может быть получено путем дифференцирования выражения для среднего:

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \int d\tau \left(\frac{\partial\psi^*}{dt} \hat{A}\psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial\psi}{dt} + \psi^* \frac{\partial\hat{A}}{dt} \psi \right) = \int d\tau \psi^* \left\{ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \frac{\partial\hat{A}}{dt} \right\} \psi \quad (62)$$

Если величина \hat{A} не зависит от времени явно, то $\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}$ сводится, с точностью до множителя, к коммутатору оператора \hat{A} с гамильтонианом. В случае, если система находится в стационарном состоянии, среднее значение коммутатора обнуляется из-за эрмитовости оператора \hat{H} :

$$\begin{aligned} \langle[\hat{H}, \hat{A}]\rangle &= \int d\tau \psi^* (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\psi = \int d\tau \psi^* \hat{H}\hat{A}\psi - \int d\tau \psi^* \hat{A}\hat{H}\psi = \\ &= E \left(\int d\tau \psi^* \hat{A}\psi - \int d\tau \psi^* \hat{A}\psi \right) = 0 \end{aligned} \quad (63)$$

При рассмотрении свойств подсистемы оператор \hat{H} не должен обязательно обладать эрмитовым характером и выражение (63) в таком случае не выполняется. Тогда, можно записать следующее выражение:

$$\frac{1}{2} \left\{ \int_{\Omega} \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi d\tau + \int_{\Omega} ([\hat{H}, \hat{A}] \psi)^* \psi d\tau \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_{\Omega} + \text{к. с.} \right\} \quad (64)$$

Использование среднего в сумме с его комплексным сопряжением приводит к действительному среднему (по времени) значению величины \hat{A} . Произведя несколько преобразований и учитывая, что $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(r)$, получаем

$$\langle \psi [\hat{H}, \hat{A}] \psi \rangle_{\Omega} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} \{ (\nabla^2 \psi^*) \hat{A} \psi - \psi^* \nabla^2 (\hat{A} \psi) \} d\tau \quad (65)$$

Замена $\nabla \cdot j_A = \nabla \cdot \{ \psi^* \nabla (\hat{A} \psi) - (\nabla \psi^*) \hat{A} \psi \}$ и применение теоремы Гаусса ($\int_{\Omega} \nabla \cdot j_A d\tau = \oint dS(\Omega) j_A \cdot n$) приводит к уравнению (12), представленному в разделе 2.1 Литературного обзора:

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle_{\Omega}}{dt} = \left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right) \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_{\Omega} + \text{к. с.} \right\} = - \left\{ i\hbar \oint dS_{\Omega} j_A \cdot n + \text{к. с.} \right\} \quad (12)'$$

Данное выражение носит название теоремы гипервириала для подсистемы и явно демонстрирует зависимость эволюции величины \hat{A} только от ее плотности тока через межатомную поверхность.

Таким образом, следуя логике Р. Бейдера, можно продемонстрировать, что топологическая связь может быть измерена в любой системе не только качественно, выявив два противоположных режима - наличие и отсутствие топологической связи посредством поиска критических точек (3;-1) и соответствующих связевых путей, но и количественно, путем анализа непрерывных изменений межатомной поверхности и ее свойств.

Любое изменение в распределении функции электронной плотности $\rho(r)$ и соответствующей реконструкции атомного графа связности, можно проследить по изменению градиентных траекторий $\nabla \rho(r)$. Согласно Р. Бейдеру [154, 155], для двухатомной системы можно рассматривать только предельные случаи — изолированные и связанные атомы, пренебрегая возможными изменениями атомных состояний при образовании топологической связи. Распределение

электронов для любого изолированного и, следовательно, несвязанного в смысле топологии атома является сферически-симметричным из-за центрального потенциального поля, создаваемого присутствием только одного аттрактора – атомного ядра (см. Рис. 9А). Иначе говоря, для любых координат, кроме ядерных, векторное поле $\nabla\rho(r)$ состоит из бесконечного числа траекторий, которые являются линейными в трехмерном координатном пространстве и заканчиваются на аттракторе. Однако, как только два аттрактора располагаются на любом конечном расстоянии, сферическая симметрия распределения функции электронной плотности в бассейнах каждого из атомов нарушается (см. Рис. 9В) и градиентные траектории между двумя аттракторами искривляются (единственное исключение — это связевый путь, который, очевидно, является линейным для двухатомных молекул).

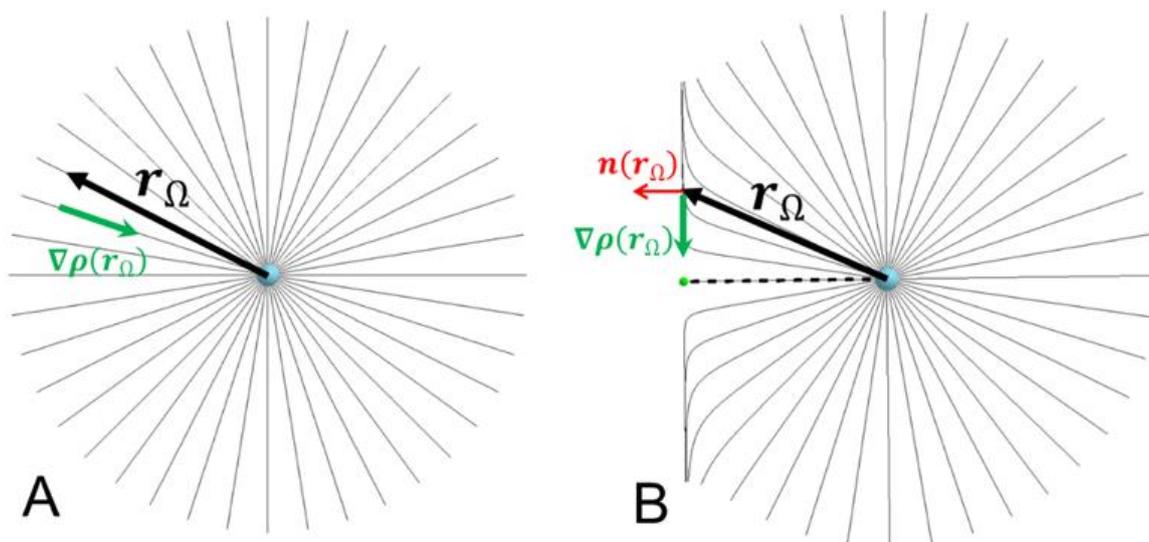


Рисунок 9. Градиентные траектории для изолированного (А) и связанного (В) атомного бассейна в плоском сечении. Голубой круг, зеленая точка и пунктирная линия обозначают атомное ядро, критическую точку (3;-1) и часть связевого пути соответственно.

Такое нарушение симметрии в атомном бассейне Ω эквивалентно образованию межатомной поверхности нулевого потока электронной плотности, состоящей из градиентных траекторий $\nabla\rho(r)$, берущих начало на бесконечности и заканчивающихся в критической точке (3, -1).

Перераспределение $\rho(r)$, происходящее между атомным бассейном и его границей при образовании топологической связи, можно оценить с помощью усредненного по бассейну коммутатора Гамильтониана и оператора $\widehat{r_\Omega^2} = (x^2 + y^2 + z^2)$ момента распределения плотности, который измеряет искажение градиентного векторного поля бассейна Ω относительно его радиального распределения в случае несвязанного состояния:

$$\left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right) \langle [\widehat{H}, \widehat{r_\Omega^2}] \rangle_\Omega + \text{к. с.} \right\} = 3 \int_\Omega d\tau \rho(\mathbf{r}_\Omega) + \int_\Omega d\tau \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) \cdot \mathbf{r}_\Omega \quad (66)$$

Вспоминая выражения (12), представленное выше равенство можно представить следующим образом:

$$3 \int_\Omega d\tau \rho(\mathbf{r}_\Omega) + \int_\Omega d\tau \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) \cdot \mathbf{r}_\Omega = \oint_{\text{IAS}} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \quad (67)$$

В представленных выше выражениях (66) и (67) начало вектора \mathbf{r}_Ω находится на атомном ядре соответствующего бассейна Ω (см. рис. 9). Первый интеграл в левой части равенства (67) является средним числом электронов в бассейне Ω атома и обычно обозначается как $N(\Omega)$. Второй интеграл представляет собой иной способ подсчета электронов в атоме. Так как в случае изолированного атома поверхностный интеграл в правой части выражения (67) обращается в нуль, поскольку граница находится на бесконечности, интеграл скалярного произведения вектора градиента электронной плотности на антипараллельный ему вектор \mathbf{r}_Ω будет давать $-3N(\Omega)$. Однако, в случае связанного атома эти два вектора больше не антипараллельны ввиду искаженного поля $\nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$, и величина интеграла их скалярного произведения становится меньше (по модулю) $3N(\Omega)$. Поверхностный интеграл, который также перестает быть равным нулю для связанного атома, является оценкой этого уменьшения и, как следствие, может использоваться для количественного измерения топологической связи.

Для рассмотрения топологической связи между двумя атомами (рис. 10.), а не степени связности только одного бассейна, можно учесть суммарное искажение

градиентного поля в обоих бассейнах и получить поверхностный интеграл, который зависит от распределения $\rho(r)$ по IAS и межъядерного вектора $R_{\Omega\Omega'}$:

$$\begin{aligned} \oint_{\text{IAS}} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + \oint_{\text{IAS}} dS(\mathbf{r}_{\Omega'}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega'}) = \\ = \oint_{\text{IAS}} dS(\mathbf{r}_{\Omega}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) \end{aligned} \quad (68)$$

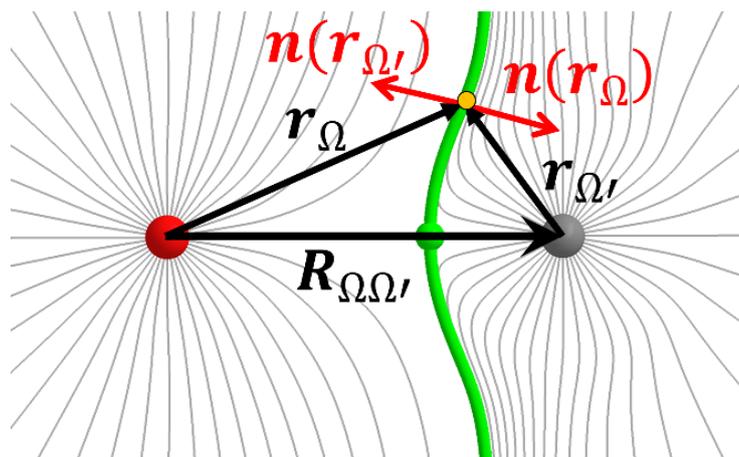


Рисунок 10. Градиентные траектории в гетероатомной молекуле в плоском сечении. Красная и серая сферы обозначают ядра, зелёная точка и зеленая кривая отвечают за критическую точку (3; -1) и межатомную поверхность.

Р.Бейдер заметил [154], что правая часть выражения (68), в случае деления на квадрат нормы вектора $R_{\Omega\Omega'}$ для согласования физических размерностей, близка к экспериментально полученным энергиям диссоциации связей для некоторых гомоатомных молекул. Аналогичная тенденция наблюдается и для нековалентных взаимодействий между молекулами [156], хоть и для несколько иного вида поверхностного интеграла. Так как зависимость наблюдается для систем, в которых вклад переноса заряда (часть электронной релаксации) в энергию диссоциации связи является незначительным, можно предположить о существовании взаимосвязи между интегралом $\rho(r)$ по IAS и какими-то из энергетических вкладов в E_{diss} .

Согласно формализму подхода IQA, представленного в подразделе 2.2.2 Литературного обзора, энергия диссоциации состоит из нескольких глобальных вкладов:

$$E_{diss} = E_{def} + E_{in-situ} + E_{rel-nuc} + \Delta E_{ZPE} \quad (59')$$

Логично предположить, что интеграл электронной плотности по межатомной поверхности вряд ли несет информацию о энергии нулевых колебаний или релаксации ядерного остова при разрыве связи. В таком случае, релевантными остаются два вклада – энергия деформации E_{def} и так называемая собственная энергия связи «in-situ» $E_{in-situ}$. Последняя заслуживает особого интереса, поскольку именно она включает в себя все межатомные энергии схемы IQA и может быть разложена на классический и обменно-корреляционные вклады:

$$E_{in-situ} = E_{int}^{\Omega\Omega'} = V_{en}^{\Omega\Omega'} + V_{ne}^{\Omega\Omega'} + V_{nn}^{\Omega\Omega'} + V_{ee,cl}^{\Omega\Omega'} + V_{ee,xc}^{\Omega\Omega'} = V_{cl}^{\Omega\Omega'} + V_{xc}^{\Omega\Omega'} \quad (69)$$

Хотя точная форма вклада $V_{xc}^{\Omega\Omega'} = V_{ee,xc}^{\Omega\Omega'}$ в общем случае неизвестна [157], этот член доступен через различные приближенные функционалы и может быть сведен к энергии чистого обмена в случае использования приближения Хартри-Фока. При этом, как уже было упомянуто в разделе 2.3 Литературного обзора, исследования А. Мартина Пендаса позволили связать энергию обменно-корреляционного взаимодействия между атомами с наличием топологической связи между атомными бассейнами, определенных в рамках теории «Атомы в молекулах».

Энергия деформации E_{def} , в свою очередь, заслуживает отдельного обсуждения. Формально, она отвечает за перестройку электронной структуры, что вполне может быть связано с перестройкой векторного поля $\nabla\rho(\mathbf{r}_\Omega)$. Однако, входящие в E_{def} энергии изменения спинового состояния и переноса заряда вряд ли можно выразить через поверхностный интеграл для связанной системы, поскольку последняя не может хранить информацию о данных характеристиках до образования связи. Тем не менее, можно ожидать, что в случае исчезающе малого

вклада этих двух эффектов, например, для невалентных взаимодействий, интеграл $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$ по IAS вполне может быть связан с E_{def} .

3.2. Электронная (де)локализация и ее согласованность с явлением топологического связывания.

Рассмотрение происходящих внутри атомных бассейнов изменений в распределении электронной плотности, очевидно, тесно связано с явлением электронной (де)локализации, которая, в свою очередь, должна служить характеристикой связи, возникающей между атомами или атомными агрегатами. Для установления соответствия между топологическим связыванием и (де)локализацией электронов можно обратиться к представленному в подразделе 2.1.3 уравнению (25), выражающего заселенность атомного бассейна Ω через функции локализационного и делокализационного индексов:

$$N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta(\Omega, \Omega') \quad (25')$$

С другой стороны, опираясь на выражение (67), заселенность можно представить через объёмный интеграл градиента и соответствующий поверхностный интеграл:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho(\mathbf{r}_\Omega) = \left\{ -\frac{1}{3} \int_{\Omega} d\tau \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) \cdot \mathbf{r}_\Omega \right\} + \left\{ \frac{1}{3} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \right\} \quad (70)$$

Исходя из представленных в предыдущей главе рассуждений, второе выражение в фигурных скобках может служить мерой топологического связывания для бассейна Ω , которое, в свою очередь, коррелирует с изменением межатомной обменно-корреляционной энергии. При этом делокализационный индекс, деленный на межатомное расстояние является членом главного порядка (монополь-монопольным) в мультипольном разложении этой же энергии [158]:

$$V_{xc}^{\Omega\Omega'} \approx -\frac{\delta(\Omega, \Omega')}{2 |\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} + \dots \quad (71)$$

Первый член в фигурных скобках в выражении (70), как уже было отмечено, по сути, описывает распределение векторного поля градиента электронной плотности в бассейне, численно совпадая с заселенностью при радиальном ее распределении, т.е. в случае изолированного состояния. При этом, поверхностный интеграл, равно как и DI зануляются, а LI становится линейно связан с общей заселенностью бассейна.

Подобное попарное соответствие членов выражений (25) и (70) позволяет рассматривать ненулевые значения поверхностных интегралов типа (68) как следствие делокализации электронов между двумя топологическими фрагментами. С этой точки зрения, поверхностный интеграл оказывается интересным методом для визуализации делокализации в трехмерном пространстве. Для этого, выражение (70) может быть следующим образом переформулировано для определения скалярного поля $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$, в дальнейшем именуемого как «делокализационная плотность электронов в бассейне Ω » или просто «делокализационная плотность»:

$$\int_{\Omega} f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) d\tau(\mathbf{r}_\Omega) = \frac{1}{3} \oint_{\text{IAS}} \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}_\Omega(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) dS(\mathbf{r}_\Omega) \quad (72)$$

$$f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) = \rho(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega), \forall \mathbf{r}_\Omega \in \Omega \quad (73)$$

В отличие от представленных в подразделе 2.1.4 метрик электронной (де)локализации, функция $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ может находиться как в области положительных, так и отрицательных значений: при $|\mathbf{r}_\Omega| = 0$ она положительна и равна $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$, при $|\mathbf{r}_\Omega| \rightarrow \infty$ – стремиться к нулю. Однако в последнем случае $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ приближается к нулю снизу, поскольку $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega)$ стремится к нулю медленнее, чем $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$. Другими словами, для $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ должна существовать хотя бы одна узловая поверхность S_0 , где выполняется следующее равенство:

$$\rho(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) = 0, \forall \mathbf{r}_\Omega \in S_0. \quad (74)$$

Уравнение (74) является явным видом достаточного условия однородности функции согласно теореме Эйлера. Это в свою очередь означает, что только в точках такой узловой поверхности S_0 функция $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$ является однородной и локальной [159] функцией – т.е. зависящей только от ядерно-электронного потенциала $Z/|\mathbf{r}_\Omega|$ (где Z обозначает ядерный заряд). В любых других точках, помимо бесконечно удаленных, функция электронной плотности либо больше ($f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) > 0$), либо меньше ($f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) < 0$), чем в таком однородном случае. В этом смысле $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ напоминает такие индикаторы локализации электронного заряда, как ELF, LOL или RDG, также использующие однородную локальную функцию – гомогенный электронный газ Томаса-Ферми в качестве референса. Как следствие, можно предположить, что величина $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ должна работать аналогично ранее упомянутым функциям-метрикам (де)локализации электронов в реальном пространстве, при этом не опираясь на орбитальные концепции, высшие производные $\rho(r)$ или различные приближения кинетической энергии.

3.2.1. Свойства функции делокализационной плотности $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$

для изолированных атомов.

Взаимосвязь $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ с особенностями структуры атомных электронных оболочек можно проследить, рассмотрев особенности функции радиального распределения для водородоподобного атома:

$$\int d\phi \int d\theta r^2 \sin \theta \langle \psi(r) | \psi(r) \rangle = 4\pi |r|^2 \rho(r) \quad (75)$$

Первый момент данной функции (т.е. ее математическое ожидание) отвечает среднему радиусу \bar{r} орбитали. Так, в случае 1s орбитали атома водорода \bar{r} составляет 1.5 б.р.:

$$\bar{r} = \int_0^{+\infty} |r| \cdot 4\pi |r|^2 \rho(r)_{1s} dr = \int_0^{+\infty} |r| \cdot 4\pi |r|^2 \frac{Z^3}{\pi} \exp(-2Zr) dr = 3/2 \quad (76)$$

Рассмотрим производную подынтегрального выражения для первого момента:

$$\frac{d}{d|r|} (|r| \cdot 4\pi|r|^2\rho(\mathbf{r})) = 12\pi|r|^2 \cdot \left\{ \rho(r) + \frac{1}{3}|r| \cdot \frac{d\rho(r)}{d|r|} \right\}. \quad (77)$$

Можно заметить, что выражение в фигурных скобках в правой части выражения (77) равно $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$, т.е. нули этого выражения должны отвечать экстремумам (максимумам или минимумам) $|r| \cdot 4\pi|r|^2\rho(r)$. Возвращаясь к среднему радиусу 1s орбитали атома водорода, при 1.5 б.р. функция $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$, соответственно, равна нулю:

$$\frac{1}{\pi} \exp(-2Zr) - \frac{2}{3}|r| \cdot \frac{1}{\pi} \exp(-2Zr) \Big|_{r=1.5} = 0$$

Проанализируем структуру радиального распределения функции $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ для основного состояния изолированных атомов H, Li, N, Ne, Ar, Kr (см. рис. 11 и Таб. 1): для удобства обозначим координаты максимумов $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ как r_i^{max} (где i обозначает порядок, в котором эти максимумы наблюдаются по мере увеличения $|\mathbf{r}_\Omega|$); аналогичные обозначения выбраны для координат нулей $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$: r_i^{zero} обозначают нули убывающей функции (следующие за точками r_i^{max}), а r_{i-1}^{zero} обозначают нули возрастающей функции (предшествующие точкам r_i^{max}).

Таблица 1. Значение радиальной координаты (в б.р.) для максимумов и нулей функции $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$

Atom	r_1^{max}	r_1^{zero}	r_{1-2}^{zero}	r_2^{max}	r_2^{zero}	r_{2-3}^{zero}	r_3^{max}	r_3^{zero}	r_{3-4}^{zero}	r_4^{max}	r_4^{zero}
H	0.000	1.500									
Li	0.000	0.564	1.638	2.082	3.770						
N	0.000	0.233	0.433	0.610	1.286						
Ne	0.000	0.175	0.242	0.374	0.858						
Ar	0.000	-	-	0.174	0.371	0.736	0.920	1.472			
Kr	0.000	-	-	0.088	0.121	0.202	0.320	0.511	1.086	1.252	1.646

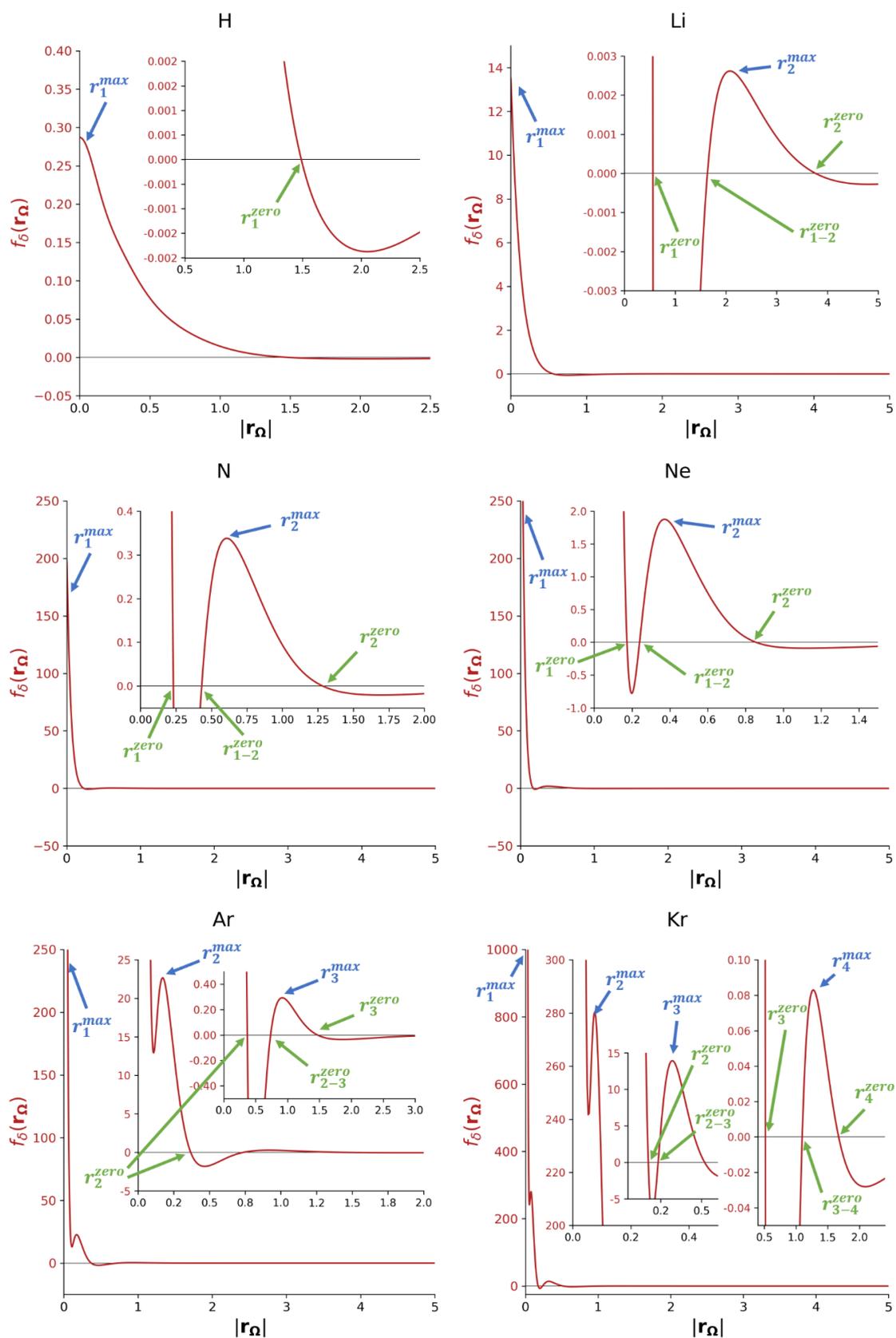


Рисунок 11. Графики радиального распределения функции $f_\delta(r_\Omega)$ для изолированных атомов в основном состоянии (рассчитанных в CCSD/cc-pvtz) с обозначением ее максимумов и нулей.

Как было отмечено, радиальная координата r_1^{zero} для атома водорода равна среднему радиусу его 1s орбитали (1.5 б.р.). В таком случае, можно предположить, что области максимальной локализации электронного заряда должны соответствовать максимумам $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$. Так, для водорода наблюдается единственный максимум на ядре (r_1^{max}), в случае же многоэлектронных атомов обнаружено большее число локализаций, причем число максимумов равно числу внутренних оболочек атома. Легко выявить ожидаемые и общеизвестные тенденции для атомных радиусов, рассматривая расстояния между ядром и наиболее удаленной локализацией: $r_2^{max}(Li) > r_2^{max}(N) > r_2^{max}(Ne)$ – сжатие электронной оболочки для атомов одного периода и $r_2^{max}(Ne) < r_3^{max}(Ar) < r_4^{max}(Kr)$ – рост атомного радиуса для атомов одной группы. Также, было установлено, что интегралы радиальной составляющей волновой функции $R(r)$ от 0 до r_{i-i+1}^{zero} равны суммарной электронной заселенности оболочек вплоть до i -той.

Проводя прямое сравнение между радиальными распределениями $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ и $-\nabla^2\rho(r)$ (см рис. 12), можно заметить качественно схожий характер их поведения: оба распределения обладают одинаковым количеством максимумов и минимумов, как следствие – обе функции обладают одинаковым числом сфер, ограниченных этими значениями.

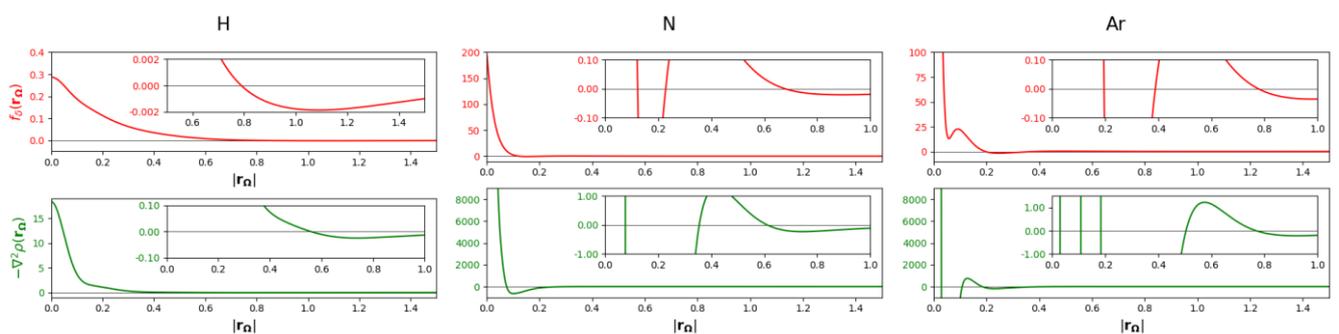


Рисунок 12. Графики радиального распределения функций $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ (красным) и $-\nabla^2\rho(r)$ (зеленым) для изолированных атомов.

3.2.2. Свойства функции делокализационной плотности $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$

для систем с несколькими атомами.

Прежде чем обсуждать формирование топологической связи в терминах $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$, стоит напомнить, что данная функция была изначально определена как подынтегральное выражение для конкретной, фиксированной области Ω . Поэтому, переходя к системам с несколькими атомными бассейнами, следует иметь в виду, что анализ $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ для интересующего нас атома за границами его бассейна Ω не имеет физически обоснованного смысла. Можно предположить два технических способа преодоления этого ограничения:

1) обобщение $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ на случай систем с несколькими аттракторами $\rho(\mathbf{r})$ путем использования специфической весовой схемы. Данный подход не был принят во внимание по следующим причинам: во-первых, любая весовая функция нарушает выражение (70), которое является основой для визуализации взаимосвязи между явлениями топологической связывания и делокализации, во-вторых, не было найдено очевидных решений для совмещения двух и более скалярных полей подобного рода, при этом не теряя способности $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ служить метрикой локализации электронов в районе межатомной границы (основная проблема – в зависящем от координат аттракторов векторном поле \mathbf{r}_Ω , входящем во второе слагаемое выражения (74) для получения функции $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$).

2) рассмотрение $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ для выбранного атома только в рамках его атомного бассейна, тем самым переходя к кусочно-заданной функции $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ в случае анализа систем с несколькими атомами:

$$f_\delta^{pw}(\mathbf{r}) = \bigcup_{\Omega} \{f_\delta(\mathbf{r}_\Omega), \forall \mathbf{r}_\Omega \in \Omega\}. \quad (78)$$

Использование кусочно-заданной функции $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ приводит к закономерной проблеме на границах анализируемых областей: в подавляющем большинстве точек, принадлежащих IAS $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ функция претерпевает скачок, тем самым теряя свойство непрерывности. Исключением являются критические точки $\rho(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}_\Omega) = \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) = 0$, а также гомоатомные молекулы, для которых $\mathbf{r}_\Omega \cdot$

$\nabla\rho(\mathbf{r}_\Omega) = \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}_{\Omega'})$. Такое поведение $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$, очевидно, затрудняет поиск ее аттракторов и других критических точек в окрестности IAS, по этой причине было решено воспользоваться следующей процедурой: для каждого атома производился топологический анализ функции $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ во всем пространстве с последующим удалением всех максимумов, кроме тех, которые находятся в пределах соответствующего атомного бассейна Ω . Теперь, когда основные технические моменты были объяснены, можно перейти к анализу многоатомных систем.

Рассматривая поведение $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ и $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ вблизи атомных границ для изолированного и связанного атома, можно сразу заметить, что во втором случае межатомная поверхность играет важнейшую роль для явления электронной локализации. Прежде всего, если в изолированном атоме $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$ приближается к нулю снизу при увеличении величины \mathbf{r}_Ω (см. выше), в молекуле $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ всегда положительна вблизи критических точек $\rho(\mathbf{r})$, лежащих на IAS, вследствие равенства нулю члена $\mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}_\Omega)$. Другими словами, образование топологической связи приводит к дополнительной локализации электронов, которая наблюдается, например, как локальный максимум на графике распределения $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ вдоль межъядерной оси. В качестве примера можно рассмотреть молекулу водорода (рис. 13, слева): в случае искаженной (растянутой на 5.5 Å) геометрии можно заметить, что максимум в окрестности IAS так или иначе все равно присутствует, что полностью соответствует закономерностям образования IAS и КТ связи – т.е. как только два ядра помещаются на любое конечное расстояние, $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ будет обладать максимумом в районе образовавшейся критической точки. При переходе к равновесной геометрии молекулы водорода (0.745 Å), происходит упрочнение топологической связи, что характеризуется увеличением значения поверхностного интеграла в правой части уравнения (72), при этом, как следствие, наблюдается увеличение функции $f_\delta^{pw}(\mathbf{r})$ в межъядерной области (рис. 13, справа), тем самым сигнализируя о концентрации электронов.

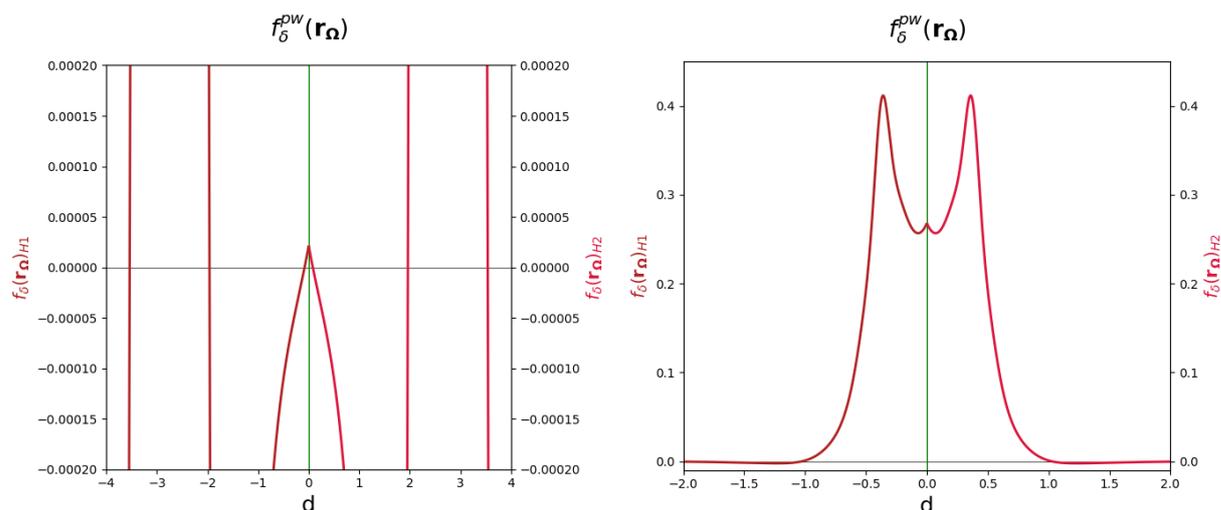


Рисунок 13. Графики распределения $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ вдоль межъядерной оси для молекулы водорода (рассчитанной в CCSD(full)/aug-cc-pvtz), слева – при $d(\text{H-H})=5.5 \text{ \AA}$, справа – при $(\text{H-H})=0.745 \text{ \AA}$, зеленая линия отвечает позиции IAS.

Аналогичная, но несколько более сложная картина наблюдается для молекулы CO, гипотетический процесс образования из изолированных атомов которой был рассмотрен путем анализа $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ при $R = 6.122, 2.123, 1.623$ и 1.124 \AA (рис. 14). Так, при $d = 6.122 \text{ \AA}$ распределение для $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ по большей части идентично двум $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ для изолированных атомов C и O, за исключением небольшого максимума в районе IAS. По мере сокращения расстояния можно проследить за происходящей перестройкой электронной плотности: ширина межъядерной валентной области углерода (d_C) постепенно уменьшается по сравнению с кислородом (d_O), до тех пор, пока лежащий в межатомной области максимум $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ атома углерода не становится «общим» с атомом кислорода (рис. 14, правый нижний график), что полностью соотносится с известными явлениями переноса заряда и образования ковалентной связи. Однако, помимо ожидаемой концентрации электронного заряда в районе образующихся связей, которым и отвечают возникающий максимум функции $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ вблизи IAS, следует рассмотреть другие области локализации электронной плотности в бассейнах. Подобные максимумы $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ на рис. 14 находятся на продолжениях межатомной оси и обозначены как $r_{-2}^{max}(C)$ и $r_{-2}^{max}(O)$. Следует отдельно отметить, что в случае изолированных атомов эти точки

отвечали бы замкнутым сферам, однако, ввиду понижения симметрии электронной плотности для связанной системы, они превращаются в изолированные критические точки, которые, очевидно, соответствуют таким объектам, как изолированные электронные пары.

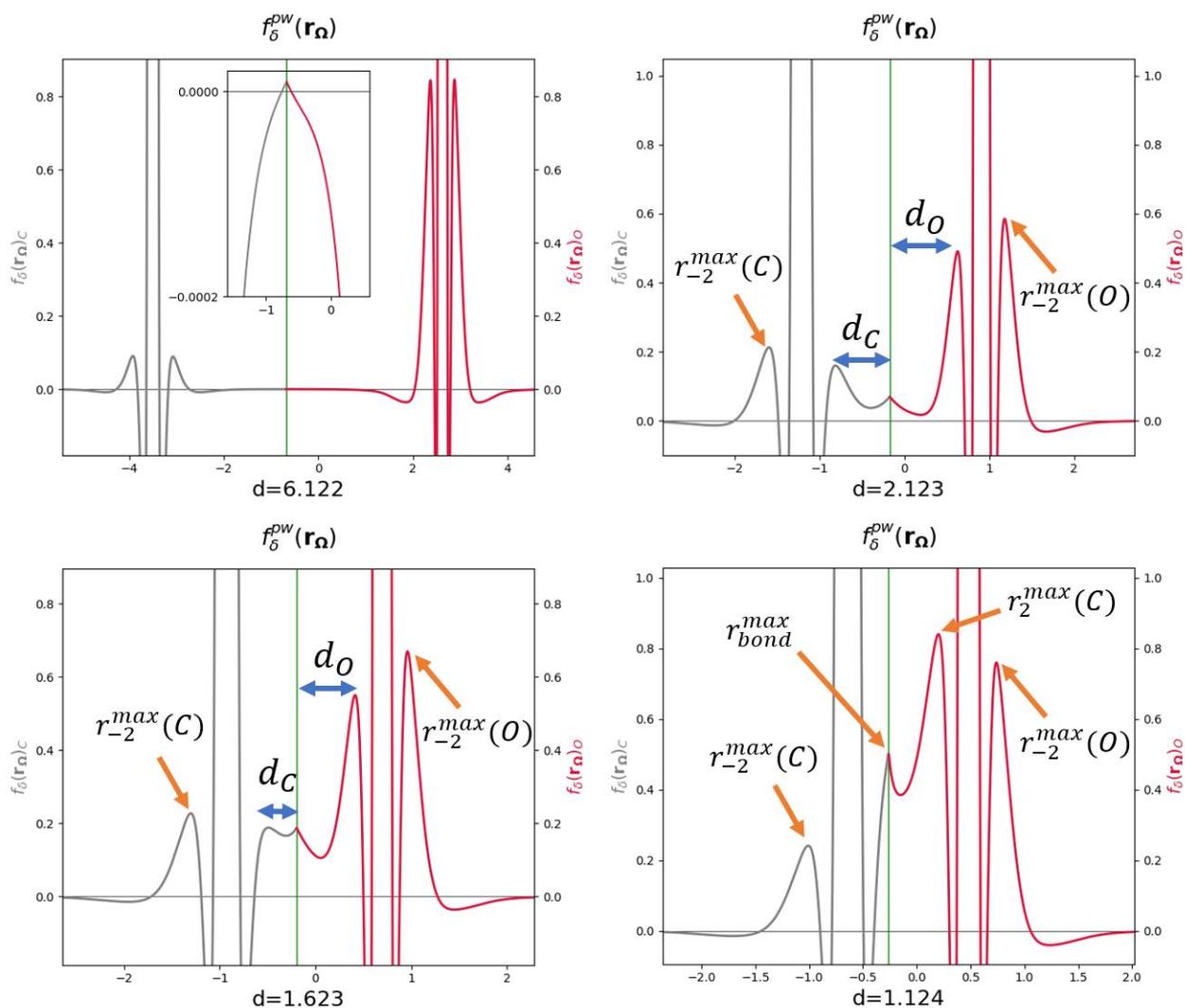


Рисунок 14. Графики распределения $f_{\delta}^{PW}(\mathbf{r})$ вдоль межъядерной оси для молекулы CO для разных межатомных расстояний (рассчитано в CCSD(full)/aug-cc-pvtz). Серый цвет отвечает функции $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ атома C, красный – атома O, зеленая вертикальная линия обозначает позицию IAS.

Это хорошо видно на рис. 15: в равновесной структуре, кроме точек (3; -3), соответствующих ядрам, имеются также критические точки типа (3; -3), соответствующие накоплениям r_2^{max} и r_{-2}^{max} и две критические точки типа (3; -1),

обозначающие минимумы на радиальных графиках $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ вблизи межатомной поверхности (см. рис. 15, слева).

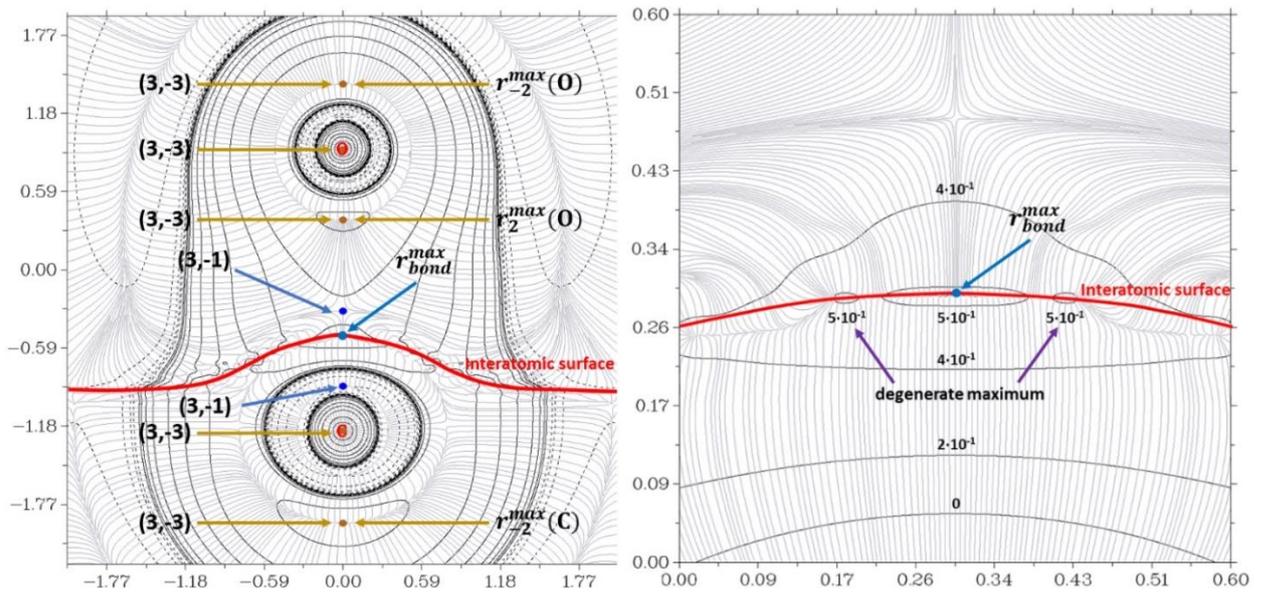


Рисунок 15. Карта градиентных и контурных линий для равновесной молекулы CO в плоскости XZ для всей молекулы (слева) и вблизи межатомной поверхности (справа). Все величины приведены в а.е.

Хотя максимум на распределении вдоль межъядерной оси при r_{bond}^{max} не соответствует изолированной критической точке из-за того, что $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ не является непрерывной на IAS, анализ контурной карты $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ демонстрирует значимость соответствующей «общей» локализации (рис. 15, справа). Более того, значительное влияние кислорода на траектории $\nabla\rho(r)$ атомного бассейна соседа приводит к появлению дополнительного вырожденного максимума для углерода в окрестности точки r_{bond}^{max} .

Таким образом, для связанного атома можно наблюдать наличие трех типов локализации электронного заряда в терминах $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$: 1) замкнутые поверхности вокруг аттрактора, соответствующие накоплениям функции за счет электронных оболочек («внутренний» тип локализации, аналогичный таковому для изолированного атома), 2) неизолированные (вырожденные) максимумы вблизи межатомной поверхности («общие» локализации), 3) максимумы внутри атомных бассейнов (локализации, отвечающие за изолированные электронные пары).

Переходя к анализу критических точек (3; -3) функции $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ в других системах, можно отметить качественное соответствие их позиций с максимумами ранее рассмотренной функции $-\Delta\rho(\mathbf{r})$ (рис. 16.).

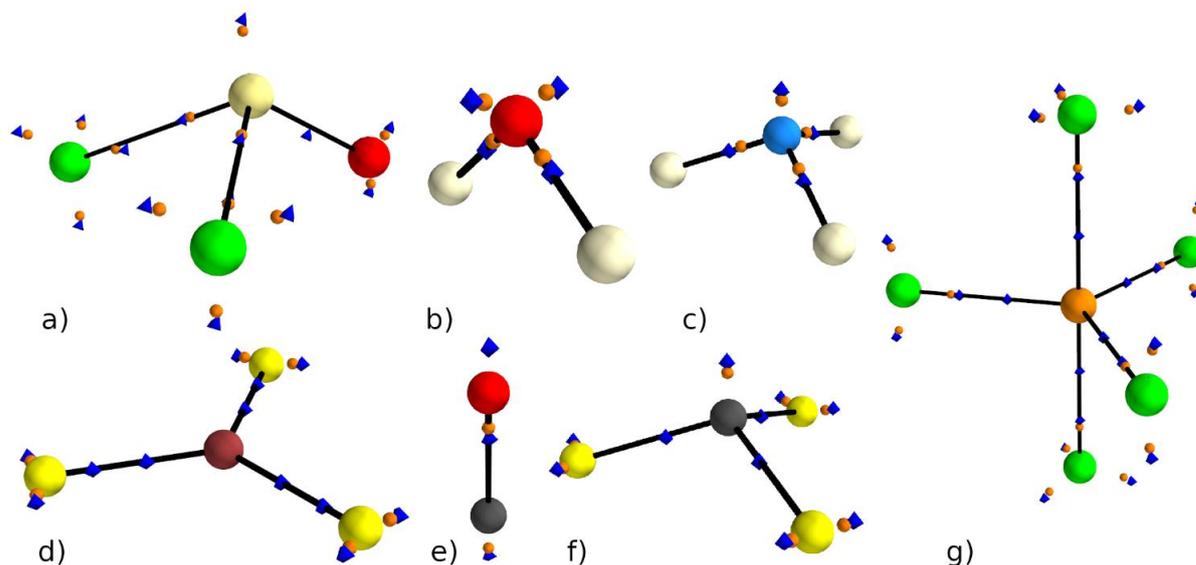


Рисунок 16. Позиции максимумов функций $f_{\delta}^{pw}(\mathbf{r})$ (оранжевые точки) и $-\Delta\rho(\mathbf{r})$ (синие ромбы) для систем: a) SOCl₂; b) H₂O; c) NH₃; d) BF₃; e) CO; f) CF₃^{*}; g) PF₅, рассчитанных в B3LYP/aug-cc-pvtz.

Подводя итог, можно с уверенностью сказать, что предложенная функция делокализационной плотности $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$, неразрывно связанная посредством выражениям (72) с поверхностным интегралом – мерой искажения векторного поля градиента электронной плотности при образовании топологического связывания, служит хорошим индикатором электронной локализации. Помимо способности разделить внутренние и валентные электронные оболочки и обозначить ожидаемые с классической точки зрения тенденции для них, функция $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$ позволяет получить соотношение между накоплением и/или сокращением электронного заряда в областях внутри топологического атома и его связыванием с другими атомами. Так, в терминах $f_{\delta}(\mathbf{r}_{\Omega})$, образование топологической связи должно приводить к дополнительной локализации электронов, при этом такие «общие» локализации присущи именно валентным оболочкам и в основном происходят в

ожидаемых областях – вблизи поверхностей нулевого потока электронной плотности.

При этом, отмеченная взаимосвязь между явлением локализации и топологической связью также интересна в свете установления соответствия между предложенной мерой топологического связывания для двух атомов – суммарного поверхностного интеграла из правой части выражения (68) и энергетической характеристикой взаимодействия между этими атомами в рамках подхода IQA. Связь делокализационного индекса, с одной точки зрения, с обменно-корреляционной частью межатомной энергии (см. выражение 71), с другой стороны – с представленной функцией делокализационной плотности (хоть и чисто качественно) может служить дополнительным подтверждением тезиса А. Мартина Пендаса о существовании корреляции между $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и топологическим связыванием – как следствие, предложенной нами величиной.

3.3. Поверхностные интегралы и обменное взаимодействие между атомами.

Прежде чем переходить к дальнейшему анализу связи поверхностного интеграла, представленного в правой части выражения (68) и вклада $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, необходимо обсудить неспособность других вкладов в $E_{in-situ}$ служить мерой топологической связи. Действительно, можно представить системы, которые различаются типами ядер и/или популяциями бассейнов (и, как следствие, обладают различными кулоновскими вкладами $V_{en}^{\Omega\Omega'}$, $V_{nn}^{\Omega\Omega'}$ и $V_{ee\ cl}^{\Omega\Omega'}$), но характеризуются похожими распределениями функции электронной плотности $\rho(r)$ по межатомной поверхности. В то время как все кулоновские вклады энергии основаны на свойствах конкретного атомного бассейна (пространственных координатах и заряде его ядра, а также распределение электронов внутри него), квантовый член $V_{ee\ xc}^{\Omega\Omega'}$ ($\equiv V_{xc}^{\Omega\Omega'}$), отвечающий за неразличимость электронов в двух пространственных областях, зависит от свойств пары атомных бассейнов одновременно. Это также верно для интеграла поверхности IAS в правой части

уравнения (57), который измеряет совместное нарушение симметрии распределения $\rho(r)$ в двух бассейнах.

Еще одним способом связать функцию $\rho(r)$ с обменной частью матрицы плотности второго порядка $\rho_2^{XC}(r_1, r_2)$ является рассмотрение простого приближения локальной плотности (LDA), представленное Дираком [160] и применяющегося в методах DFT, для плотности обменной энергии $v_{eeX}(r)$:

$$v_{eeX}(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{4/3} \quad (79)$$

Для изолированного атома, аппроксимированная таким образом $v_{eeX}(r)$ обладает сферической симметрией, при этом ее градиентные траектории $\nabla(v_{eeX}(r))$ эквивалентны с точностью до знака направлению траекторий $\nabla\rho(r)$:

$$\nabla(v_{eeX}(r)) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \nabla\rho(r) \quad (80)$$

Другими словами, графы атомной связности, построенные с помощью $\nabla\rho(r)$ и $\nabla(v_{eeX}(r))$ являются гомеоморфными в рамках приближения локальной плотности. В этом же случае, образование основанной на функции $\rho(r)$ поверхности эквивалентно формированию поверхности нулевого потока плотности обменной энергии $v_{eeX}(r)$. Эта топологическая конструкция представляет собой множество градиентных траекторий, происходящих из критической точки $(3;+1)$ функции $v_{eeX}(r)$, которая одновременно является критической точкой $(3;-1)$ для функции $\rho(r)$. Более того, поверхности нулевого потока обеих функций идентичны, поскольку граничное условие нулевого потока выполняется ровно в тех же точках пространства:

$$-\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \nabla\rho(r) \cdot n(r) = C \cdot \nabla\rho(r) \cdot n(r) = \nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (81)$$

Искажение градиентного поля $\nabla(v_{eeX}(r))$ в бассейне Ω при образовании межатомной поверхности может быть измерено по аналогии с выражением (68):

$$3 \int_{\Omega} d\tau v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) + \int_{\Omega} d\tau \nabla(v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega})) \cdot \mathbf{r}_{\Omega} = \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) \quad (82)$$

Суммируя правую часть равенства (82) для двух атомов и используя выражение (79), можно получить меру перераспределения плотности энергии обменного взаимодействия при формировании топологической связи для двухатомной молекулы:

$$\begin{aligned} & \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega'}) \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega'}) = \\ & = \alpha \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{4/3} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}); \quad \alpha \approx -3/4 (3/\pi)^{1/3} \end{aligned} \quad (83)$$

По сравнению с равенством (68), правая часть полученного выражения (83) обладает размерностью энергии уже без деления на норму межатомного вектора $|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|$. Необходимо отметить, что требование постоянства атомных состояний при образовании связи также является актуальным в таком случае.

Очевидно, что учет перераспределения обменно-корреляционной плотности энергии v_{eeXC} между бассейнами и поверхностями значительно усложняется в случае учета нелокального характера обменной и корреляционной энергии. Уже упомянутые в подразделе 2.2.2 Литературного обзора шестимерные интегралы, которые обычно используются для вычисления межатомных вкладов $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$, выглядят следующим образом:

$$V_{xc}^{\Omega\Omega'} \equiv V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int_{\Omega} d\tau(r_1) \int_{\Omega'} d\tau(r_2) \frac{\varphi_i^*(r_1)\varphi_i(r_2)\varphi_j^*(r_1)\varphi_j(r_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} \quad (84)$$

где φ_i и φ_j могут быть функциями Кона-Шэма для схем DFT, каноническими орбиталями – решениями уравнений Хартри-Фока, натуральными орбиталями, взвешенными с соответствующими заселенностями для аппроксимации матрицы $\rho_2^{XC}(r_1, r_2)$ в случае пост-ХФ коррелированных схем. Поскольку нет простого способа напрямую аналитически выразить двумерные поверхностные интегралы из интегралов, подобных (84), наша дальнейшая цель – численно продемонстрировать

взаимосвязь между значениями $V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ и количественной мерой топологической связи в реальном пространстве – распределением функции электронной плотности $\rho(r)$ по поверхности нулевого потока. Для этих целей были рассчитаны различные системы, по смыслу объединённые в тестовые наборы (см. раздел Расчетная часть). Так, с целью анализа внутримолекулярных взаимодействий использовался набор **AA** (Atom-Atom), состоящий из двухатомных молекул с различными по характеру связями, **AF** (Atom-Fragment) и **FF** (Fragment-Fragment), содержащие малые многоатомные молекулы. Для изучения применимости предложенного подхода к компонентам энергии слабых межмолекулярных взаимодействий был рассчитан набор **DS** (Dimers Set), включающий бимолекулярные ассоциаты, **CS** (Clusters Set), в состав которого вошли кластеры молекул, взятые непосредственно из кристаллических упаковок, и **VS** (Verification set) – составной набор, призванный подтвердить полученные результаты.

3.4. Корреляции между распределением электронной плотности по межатомной поверхности и межатомной обменно-корреляционной энергией для систем с внутримолекулярными взаимодействиями.

На основании выражений (68) и (83), которые при правильной нормировке обеспечивают размерность энергии, был произведен поиск линейного тренда между межатомной обменно-корреляционной энергией и мерой топологической связи, опираясь на следующую параметрическую модель:

$$V_{xc}^{\Omega\Omega'} = \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega)^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) + b \quad (85)$$

где p_1 и p_2 – это параметры, которые оптимизировались методом BFGS с целью найти статистически наилучшую функцию для описания вклада $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ (см. Расчетную часть), а k и b – коэффициенты, получаемые на каждом шаге оптимизации p_1 и p_2 посредством метода наименьших квадратов.

3.4.1. Двухатомные системы.

Данные по оптимизации для равновесных систем набора **AA** приведены в табл. 2 и в табл. П1 (раздел 9.1 главы Приложения), графики зависимостей для результирующих параметров p_1 и p_2 даны на рис. П1 в разделе 9.1 Приложений. Первый член в правой части выражения (85) в дальнейшем для удобства будет называться просто «интеграл».

Таблица 2. Результаты уточнения модели (85) для двухатомных систем (набора **AA**), рассчитанных с использованием различных уровней теории.

Метод	p_1	p_2	k	b	R^2
HF	1.293	0.737	-0.450	-0.010	0.9819
MP2	1.103	1.078	-0.415	0.002	0.9960
MP4SDQ	1.114	1.083	-0.417	-0.001	0.9957
CCSD	1.113	1.094	-0.416	-0.001	0.9963

Опираясь на результаты оптимизации, можно заметить, что правая часть выражения (85) отлично согласуется с вкладом $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, полученным из разных приближений (HF, MP2, MP4SDQ, CCSD), при этом конечные параметры $p_1 \in [1; 1,5] \cap p_2 \in [1; 1,5]$, коэффициент детерминации R^2 выше 0.98 и средняя абсолютная ошибка не превышает 0.03 а.е. – хороший результат для внутримолекулярных взаимодействий. Также можно предположить, что коэффициент пропорциональности k в *интеграле* имеет тенденцию к уменьшению до предельного значения (в пределах возможной численной ошибки) при формальном повышении точности учета динамической корреляции. Параметр b характеризуется относительно небольшими абсолютными значениями, что хорошо согласуется с отсутствием обменно-корреляционного взаимодействия между изолированными атомами. К сожалению, очевидного физического обоснования конечных значений для финальных параметров p_1 , p_2 и k обнаружено не было. Так, значения k далеки от константы α из выражения (83), а параметры p_1 и p_2 не

соответствуют значениям в выражениях (68) и (83). Также, зависимость значений R^2 от степеней перед $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$ и $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$ (см. табл. П1 с диапазоном параметров уточнения модели в разделе 9.1 Приложений) в районе $p_1 = 1.1$; $p_2 = 1.0$ обладает крайне пологим характером в смысле малого значения численного градиента. И хотя это может заставить усомниться в разумности найденных параметров, тем не менее, с точки зрения статистической достоверности представленные тренды однозначно подтверждают абстрактные рассуждения, приведенные выше.

С целью рассмотреть модель с параметрами, приводящим к физически обоснованным значениям, были протестированы две корреляции с следующими фиксированными значениями параметров p_1 и p_2 , основанные на выражениях (68) и (83) соответственно: 1) $p_1 = p_2 = 1$; 2) $p_1 = 4/3 \cap p_2 = 0$. Оба варианта обеспечивают размерность энергии для *интеграла* и, следовательно, делают параметр k безразмерным коэффициентом пропорциональности. Как и следовало ожидать, обе зависимости имеют тенденцию к линейности со значениями R^2 выше 0.96 (см. рис. П2-П3 в разделе 9.1). Наилучшим ($R^2 = 0.9894$) является тренд с значениями $p_1 = p_2 = 1$, который имеет следующий аналитический вид и представлен на рисунке 17:

$$V_{xc}^{\Omega\Omega'} \approx -\frac{1}{3} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega) \frac{\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \quad (86)$$

Таблица 3. Результаты уточнения модели (85) для систем набора **AA**, рассчитанных с использованием различных уровней теории, при фиксированных параметрах p_1 и p_2 .

Метод	$p_1 = p_2 = 1$			$p_1 = 4/3 \cap p_2 = 0$		
	k	b	R^2	k	b	R^2
HF	-0.361	0.041	0.9639	-0.271	0.002	0.962
MP2	-0.329	0.025	0.9894	-0.243	-0.014	0.968
MP4SDQ	-0.326	0.024	0.9879	-0.243	-0.010	0.969
CCSD	-0.323	0.024	0.9889	-0.242	-0.009	0.976

При этом, необходимо отметить, что в случае фиксированных степеней $p_1 = p_2 = 1$, наилучшая зависимость наблюдается между интегралом и данными, полученными с помощью метода MP2 (см. рис. 17). Как известно, приближение Мюллера, используемое для описания матрицы плотности второго порядка $\rho_2(r_1, r_2)$, дает наименьшие ошибки по сравнению с точной 2-RDM именно для этого метода [128], что может говорить о возможном наличии ошибки Мюллера при описании $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ с использованием других уровней теории.

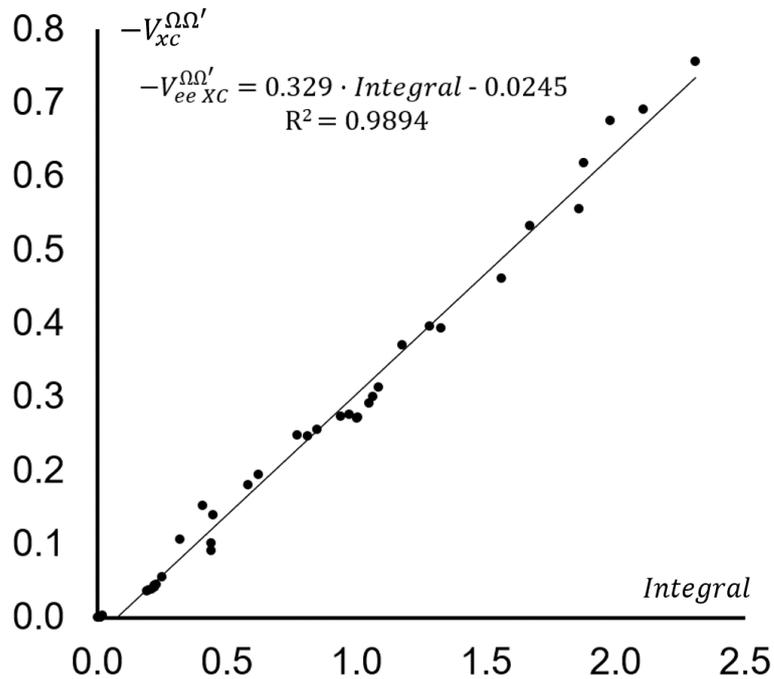


Рисунок 17. Зависимость между величинами $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и $\oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega) \frac{\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega)$ (на рисунке обозначен как *Integral*) для набора AA, рассчитанного методом MP2 с параметрами $p_1 = p_2 = 1$. Все значения – в а.е.

Основываясь на теоретических предпосылках, приведенных выше, выражение (86) противопоставляет энергии межатомного обменно-корреляционного взаимодействия «in-situ» количество электронного заряда с IAS, «направленного» вдоль межъядерной оси. Коэффициент пропорциональности, равный одной трети, хорошо согласуется с утроенной электронной заселенностью атомных бассейнов, возникающей в объемных интегралах в левой части уравнения (67).

Тем не менее, соответствующая корреляция носит довольно шумный характер (рис. 17) и обладает достаточно большим свободным членом. Это, вкуче с ранее упомянутой слабой зависимостью линейности трендов (т.е. значений их коэффициентов R^2) от степеней при $\rho(\mathbf{r}_\Omega)$ и $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$, ставит под сомнение выполнимость выражения (86), несмотря на то, что оно, по всей видимости, дает разумное приближение к $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$. Имея это в виду, роль уровня теории, задействованного для получения волновых функций для тестовых систем, будет обсуждаться только на основе линейных корреляций, полученных в результате независимого уточнения модели (85), не прибегая к точным физическим обоснованиям установленных тенденций.

Из данных оптимизации, представленных в табл. 2, можно заметить, что линейные зависимости, построенные на post-HF данных, статистически лучше, чем зависимость, полученная с помощью метода Хартри-Фока. Аналогичные наблюдение можно сделать исходя из графического представления этих данных (см. рис. 18).

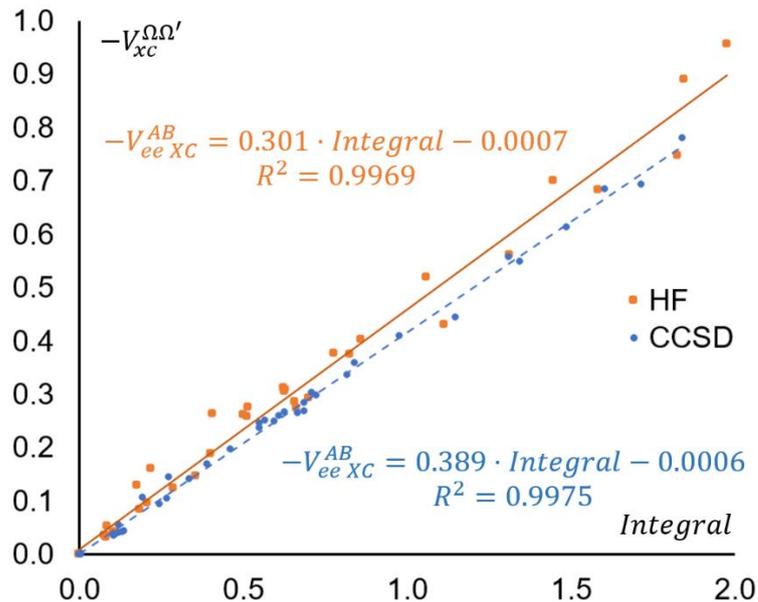


Рисунок 18. Линейные зависимости между $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и *интегралом* для набора AA (обе величины в а.е.), рассчитанного с помощью методов HF и CCSD. Параметры p_1 и p_2 взяты из независимого уточнения.

Как бы то ни было, явных различий между приведенными post-HF схемами нет. Здесь можно предположить три причины, а именно: (1) размер набора данных недостаточно велик, чтобы делать однозначные статистические выводы, (2) незначительное влияние способа учета динамической электронной корреляции на свойства рассматриваемых двухатомных систем и (3) недостаточность приближения Мюллера, о котором шла речь ранее.

Тем не менее, положительные изменения трендов при явном учете корреляционных эффектов явно заслуживают внимания. Очевидно, что использование методов, явно учитывающих корреляционное взаимодействие между электронами, приводит к более физически корректной электронной плотности, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению точности численной зависимости между $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и интегралом функции $\rho(r)$ по межатомной поверхности в случае, если существует какое-то физическое обоснование такой связи. Такое улучшение будет наблюдаться вне зависимости от того, какая часть $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ - обменная, корреляционная или же весь вклад в целом, на самом деле является мерой топологического связывания. И хотя явление межатомной связи обычно признается многими химиками как проявление чисто обменного взаимодействия, оно, по сути, является лишь частью корреляции, возникающей из-за принципа Паули. Более того, разбиение межатомной обменно-корреляционной энергии $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ на обменную и корреляционные части является лишь следствием использования приближения индивидуальных волновых функций для электронов [161]. В таком случае, можно предположить, что явный учет корреляционного вклада в $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, полученный с помощью схем разложения IQA для post-HF методов, также может сыграть роль в улучшении наблюдаемых зависимостей по сравнению с данными из Хартри-Фока. Это предположение может быть проверено рассмотрением отклонений от наблюдаемых линейных трендов. Так, предполагая, что параметр b равен нулю, можно напрямую сравнивать распределение соотношений $-V_{xc}^{\Omega\Omega'} / \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{\text{IAS}} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega})$, полученных с помощью различных уровней теории, для выявления систем, отклоняющихся от ожидаемых

тенденций (наиболее отклоняющиеся системы представлены в таб. 4; в табл. П2 раздела 9.1 Приложений представлены данные для всего набора AA).

Таблица 4. Соотношения между значениями $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и интеграла для наиболее выбивающихся систем в наборе 1, их отклонения от средних значений и изменения некоторых значимых вкладов при переходе от данных HF к данным CCSD.

Система	Отношение для HF	Отклонение отношения для HF от среднего (0.5)	Отношение для CCSD	Отклонение отношения для CCSD от среднего (0.41)	Изменение в $ R_{\Omega\Omega}' $, в а.е.	Изменение в $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$, в а.е.	Изменение в интеграле, в а.е.
He ₂	0.94	-0.44	0.31	0.10	-1.120	0.00001	0.00009
Ne ₂ ⁺	0.74	-0.24	0.55	-0.14	0.048	-0.02349	0.01963
He ₂ ⁺	0.74	-0.24	0.53	-0.12	0.010	-0.01624	0.05283
H ₂	0.65	-0.15	0.43	-0.02	0.015	-0.02552	0.14403
Ar ₂	0.65	-0.15	0.33	0.08	-1.178	0.00136	0.00454
Ne ₂	0.64	-0.14	0.28	0.13	-1.668	0.00146	0.00529
NaN	0.62	-0.12	0.48	-0.07	0.007	0.00268	0.03247
LiCl	0.39	0.11	0.34	0.07	0.004	0.00332	0.02175
LiO	0.39	0.11	0.33	0.08	0.038	0.00223	0.02391
NaF	0.39	0.11	0.33	0.08	0.086	-0.00012	0.01606
CO	0.39	0.11	0.39	0.02	0.046	0.01537	0.03615
LiF	0.38	0.12	0.33	0.08	0.032	0.00230	0.02587

Согласно основным статистическим тестам, распределение соотношений между $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и интегралом более широкое для данных, полученных с помощью метода Хартри-Фока, и проходит диапазон от 0.38 до 0.94 (стандартное отклонение равно 0.12). Для расчетов без учета электронной корреляции наиболее отклоняющимися системами являются димеры благородных газов и системы с полярными взаимодействиями, такие как LiF и CO. В случае же учета динамической корреляции наблюдается сдвиг соотношений к среднему значению

распределения. Для сравнения, диапазон распределения для CCSD расчетов составляет всего 0.28-0.55 с стандартным отклонением в 0.05. Соответствующее сокращение распределения достигается различными механизмами. Для димеров благородных газов наблюдается либо сокращение межъядерного расстояния, либо увеличение поверхностного интеграла функции $\rho(r)$. С другой стороны, наблюдается увеличение межъядерного расстояния с последующим увеличением $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ для полярных взаимодействий LiF, CO, LiO, LiCl. В этом случае дополнительная стабилизация от электронной корреляции является единственным фактором, который может сместить соотношение между значениями $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и соответствующего интеграла к среднему значению распределения. Таким образом, использование данных post-HF методов улучшает наблюдаемую зависимость не только за счет предоставления более точных функций электронной плотности, но также за счет явного учета динамической корреляции в разложении IQA.

Здесь же нельзя не обсудить предполагаемые проблемы, которые в теории могли возникнуть для обсуждаемых корреляции из-за использования приближения Мюллера при получении $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ в случае post-HF плотностей. Как было указано в подразделе 2.2.2 Литературного обзора, ввиду вычислительной сложности при работе с честной 2-RDM (а также проблем ее получении для невариационных методов – в частности, посредством методов теории возмущений Мюллера-Плессета и теории связанных кластеров [162–165]) чаще всего прибегают к методам DMFT вместо генерации честной матрицы плотности для ее анализа в рамках IQA. С целью однозначно исключить эффекты, вносимые использованием этого приближения, для части систем набора AA была получена полная нерелаксированная 2-RDM, с помощью которой были получены честные энергии $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ (в дальнейшем – набор AAS – Atom-Atom Shortened set). В таблице 5 представлены полученные результаты в случае оптимизации параметров p_1 и p_2 , а также при $p_1 = p_2 = 1$ (диапазон параметров уточнения указан в табл. П1 в разделе 9.1, наблюдаемые графики представлены на рис. П4).

Таблица 5. Результаты уточнения модели (85) для набора AAS; соответствующие $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ рассчитаны с использованием нерелаксированной 2-RDM.

Метод	p_1	p_2	k	b	R^2
<i>Фиксированные параметры (без оптимизации) p_1 и p_2</i>					
CCSD (w/2-RDM)	1.0	1.0	-0.305	0.0125	0.9910
<i>Независимое уточнение</i>					
CCSD (w/2-RDM)	1.079	1.024	-0.357	0.002	0.9935

Сравнивая данные, полученные с помощью приближения Мюллера и полной нерелаксированной 2-RDM, в случае фиксированных параметров наблюдается более высокий показатель R^2 , при этом коэффициент k меняется незначительно, а свободный член b уменьшается. Результаты оптимизации также демонстрируют хорошее соответствие с ранее приведенными данными, однако здесь явно видны некоторые различия: модель стремится слегка занижить p_1 , p_2 и k . Тем не менее, с учетом ранее упомянутого пологого характера зависимости R^2 от параметров, можно утверждать, что выявленные различия относительно невелики, и, как следствие, для выбранных систем использование приближения Мюллера вполне оправдано.

3.4.2. Многоатомные системы.

Следующим логичным шагом для анализа представленных зависимостей является проверка их применимости на многотомных системах. Очевидно, что при переходе от двухатомных молекул к многоатомным ситуация неизбежно усложняется из-за того, что изменения, происходящие в результате появления новых взаимодействий, затрагивают уже целые многоатомные фрагменты, состоящие из совокупности бассейнов. Как следствие, неизбежно возникает вопрос – что именно может быть получено посредством вышеобозначенной параметрической модели. Согласно выражению (68), поверхностный интеграл является оценкой искажения векторного поля градиента электронной плотности,

возникающей при образовании взаимодействия. В случае рассмотренных ранее двухатомных молекул искажение возникает только из-за второго атома, однако в более сложных системах причиной такого этому служит многоатомный фрагмент. Как следствие, можно предположить, что предложенная метрика, основанная на интеграле по межатомной поверхности, должна описывать изменения векторного поля градиента электронной плотности возникающее уже из-за влияния целого фрагмента. Аналогично, обращаясь к энергиям IQA, в таком случае релевантно рассматривать не один парный вклад $V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ для атомов, на границе бассейнов которых находится межфрагментная поверхность, но сумму парных вкладов для соответствующих фрагментов (см. рис. 19).

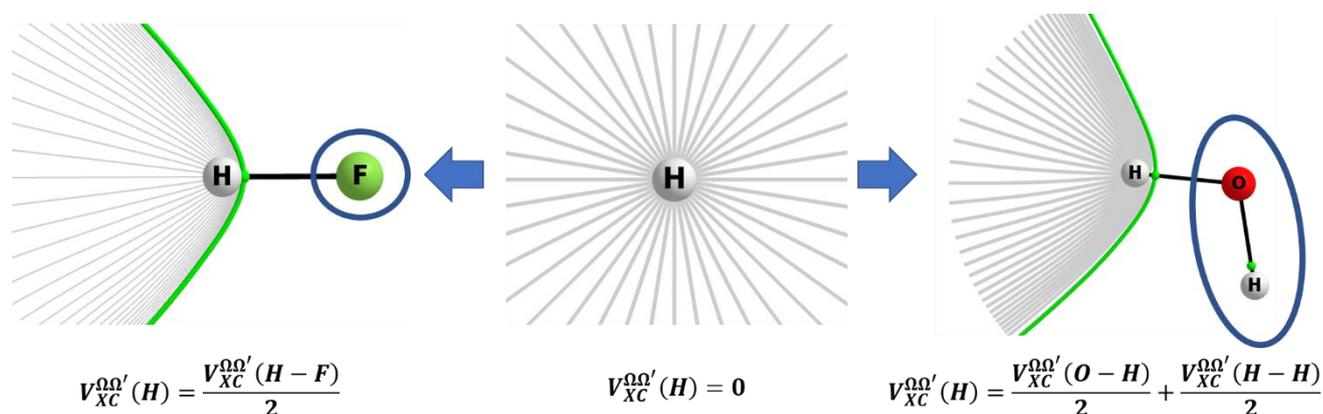


Рисунок 19. Распределение векторного поля градиента электронной плотности для атома водорода в случае изолированного состояния (в центре), при наличии связывания с одним атомом (слева) и атомным фрагментом (справа), а также соответствующие выражения для вычисления межатомной обменно-корреляционной энергии для этого атома.

Таким образом, можно предположить, что параметрическая модель позволит оценить суммарную обменно-корреляционную часть энергии взаимодействия между фрагментами, а не только вклад пары атомов, между которыми располагается интересующая нас межатомная поверхность. Для проверки было решено исследовать поведение предложенной модели в случае ряда малых молекул, Для этих целей использовались набор **AF**, для систем которого был

произведен поиск линейной зависимости между значениями параметрической модели, основанной на интеграле электронной плотности по соответствующей поверхности, разделяющей выбранный атом и атомный фрагмент и, в первом случае, суммарными значениями парных вкладов обменно-корреляционной энергии и, во втором случае, только парным вкладом, отвечающим за обменно-корреляционную энергию взаимодействия между «связанными» в смысле наличия между ними межатомной поверхности атомами (см. выражение 87).

$$\frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + b = \begin{cases} \sum_{\substack{\Omega = atom \\ \Omega' \in fragm}} V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} \\ V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} (\Omega' - \text{"связан"} \text{ с } \Omega) \end{cases} \quad (87)$$

Полученные параметры и коэффициенты p_1 , p_2 , k , b и R^2 представлены в таблице 6 (наблюдаемые зависимости представлены на рис. П5 раздела 9.1 Приложений).

Таблица 6. Результаты уточнений модели для систем набора **AF**, рассчитанных с использованием различных уровней теории.

Метод	p_1	p_2	k	b	R^2
Уточнение относительно $\sum_{\substack{\Omega = atom \\ \Omega' \in fragm}} V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$					
HF	1.318	0.942	-0.517	-0.003	0.9495
MP2	1.259	0.829	-0.418	-0.008	0.9878
CCSD	1.266	0.838	-0.418	-0.011	0.9880
Уточнение относительно $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} (\Omega' - \text{"связан"} \text{ с } \Omega)$					
HF	1.753	0.153	-0.465	-0.020	0.9034
MP2	1.421	0.783	-0.508	-0.001	0.9444
CCSD	1.420	0.740	-0.475	-0.004	0.9439

Исходя из результирующих R^2 для предложенных схем оптимизации, можно утверждать, что параметрическая модель действительно больше подходит для описания совокупной обменно-корреляционной энергии взаимодействия, что

согласуется с приведенными выше теоретическими измышлениями. При этом, по аналогии с наблюдаемыми для набора **AA** трендами, в случае использования post-HF схем полученные параметры и коэффициенты крайне мало различаются от выбранного метода учета динамической корреляции.

Однако подобного рода уточнение для систем набора **FF**, рассчитанных с целью расширить применимость модели на полноценные внутримолекулярные фрагмент-фрагментные взаимодействия, приводит к статистически гораздо менее удовлетворительным результатам (см. таблицу 7, наблюдаемые зависимости представлены на рис. Пб раздела 9.1 главы Приложения).

Таблица 7. Результаты уточнений модели для систем набора **FF**, рассчитанных с использованием различных уровней теории.

Метод	p_1	p_2	k	b	R^2
Уточнение относительно $\sum_{\substack{\Omega \in \text{fragm1} \\ \Omega' \in \text{fragm2}}} V_{ee}^{\Omega\Omega'XC}$					
HF	4.155	-6.552	-0.0001	-0.244	0.3614
MP2	1.225	0.137	-0.242	0.078	0.9428
CCSD	1.223	0.134	-0.241	0.081	0.9117
Уточнение относительно $V_{ee}^{\Omega\Omega'XC}$ (Ω' – "связан" с Ω)					
HF	0.594	5.089	1.462	-0.380	0.2988
MP2	2.207	-2.301	-0.055	-0.125	0.5598
CCSD	2.160	-2.333	-0.050	-0.120	0.5433

Безусловно, более высокие значения R^2 наблюдаются для оптимизации относительно суммарной обменно-корреляционной энергии межфрагментного взаимодействия, а не одного парного взаимодействия, тем не менее, даже в случае методов с явным учетом электронных корреляционных эффектов, финальные тренды характеризуются достаточно низкими коэффициенты детерминации, а результирующие параметры значительно отличаются от таковых, полученных для двухатомных систем в предыдущем разделе. В качестве причины подобного

контринтуитивного поведения параметров при оптимизации можно выдвинуть следующие предположения:

- (1) Влияние некорректного выбора вектора $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$ для данных систем. Так, в случае двухатомных систем, $\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}$ возникает из геометрической суммы векторов \mathbf{r}_{Ω} и $\mathbf{r}_{\Omega'}$, которые начинаются на соответствующих аттракторах. В случае же многоатомной системы выбор начала для векторов \mathbf{r}_{Ω} и $\mathbf{r}_{\Omega'}$ становится неочевиден, так как искажение векторного поля градиента происходит уже в рамках целых фрагментов, т.е. для каждого из входящих в них атомных бассейнов.
- (2) В случае образования прочных внутримолекулярных взаимодействий, помимо формирования новой межатомной поверхности (или их множества) также происходят изменения в межатомных поверхностях взаимодействующих фрагментов, что также должно быть каким-то образом учтено.

К сожалению, подтвердить какое-либо из вышеобозначенных предположений не удалось. Использование наиболее очевидных позиций в качестве начала для векторов \mathbf{r}_{Ω} и $\mathbf{r}_{\Omega'}$, таких как центр масс фрагментов или их геометрический центр значительно ухудшает результирующие коэффициенты детерминации для зависимостей. Сколь-нибудь эффективного способа анализировать изменения в поверхностях внутри взаимодействующих фрагментов также не было найдено.

По этой причине вполне логичным шагом будет обратить внимание на такой класс взаимодействий, при образовании которых искажение внутри взаимодействующих фрагментов будут невелики и по большей части будут определяться непосредственно парой топологически связанных атомов. Именно такими свойствами чаще всего обладают невалентные межмолекулярные взаимодействия.

3.5. Алгоритм для корректного описания поверхностей нулевого потока электронной плотности.

Прежде чем перейти к анализу невалентных взаимодействий, необходимо остановиться на способах получения сетки интегрирования для межатомных

поверхностей нулевого потока, что не всегда является тривиальной задачей. Как уже говорилось в литературном обзоре, любую межатомную поверхность можно представить как множество градиентных траекторий, начинающихся на бесконечности, либо же в критических точках (3;+1) или (3;+3) и заканчивающихся в критической точке (3;-1). В свою очередь любые градиентные траектории в системе являются решением уравнения:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dl} = \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{|\nabla\rho(\mathbf{r})|} \quad (88)$$

где \mathbf{r} – вектор, задающий положение произвольной точки на градиентном траектории, l – ее длина (см. рисунок 20 для наглядности).

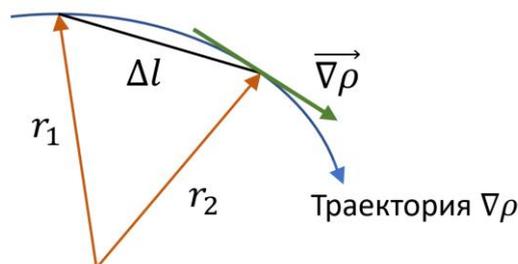


Рисунок 20. Иллюстрация к формуле (N). Определение производной dr/dl , через

$$\text{предел } \lim_{\Delta l \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta r}{\Delta l} \right)$$

К сожалению, получить аналитическое решение уравнения (88) для градиентных траекторий, описывающих межатомную поверхность, не представляется возможным [166], поэтому данная задача обычно решается с применением численных методов, разбивающихся на два основных шага: построение «скелетных лучей», состоящих из сравнительно небольшого набора точек и последующее получение плотной сетки интегрирования.

Наиболее тривиальный подход для расчета «скелетных лучей» заключается в применении явных методов численного решения дифференциальных уравнений (методов Рунге-Кутты различного порядка) для получения ограниченного набора градиентных траекторий. Он имплементирован в программный пакет Multiwfn [167] и в несколько модифицированном виде используется в алгоритме PROAIM

[168]. Суть такого подхода состоит в том, что каждая из траекторий строится путем следования по пути наискорейшего спуска, начинающегося в окрестности критической точки связи. Окрестность задается двумя собственными векторами λ_1 и λ_2 , связанными с отрицательными собственными значениями гессиана. Корректный спуск достигается путем отслеживания градиентной траектории в обратном по отношению к уравнению (88) направлении, т.е. путем численного решения следующего дифференциального уравнения с помощью методов Рунге-Кутты различного порядка:

$$\frac{dr}{dl} = - \frac{\nabla\rho(r)}{|\nabla\rho(r)|} \quad (89)$$

Однако, данный подход неидеален и обладает рядом проблем. Одна из них заключается в том, что получаемый с помощью метода Рунге-Кутты набор градиентных траекторий для некоторых систем имеет тенденцию неравномерно распределяться по поверхности нулевого потока, что приводит к появлению «пустых» областей, что, очевидно, отрицательно сказывается на качестве итоговой сетки интегрирования. В качестве примера можно рассмотреть градиентные траектории, получаемы методом Рунге-Кутты второго порядка для системы димера аммиака, представленные на рисунке 21А.

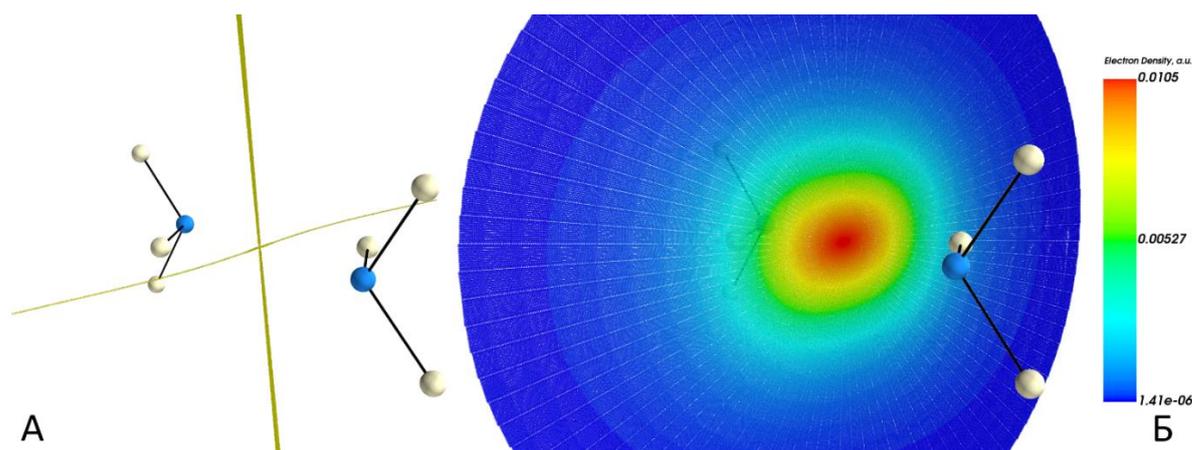


Рисунок 21. А) Градиентные траектории, полученные методом Рунге-Кутты второго порядка для межмолекулярной поверхности в димере аммиака (MP2/aug-cc-pvtz). Б) Нерадиальное распределение электронной плотности по межмолекулярной поверхности в димере аммиака (MP2/aug-cc-pvtz).

Если визуализировать распределение функции электронной плотности по поверхности (см. рис. 21Б), то можно заметить, что оно сильно отклоняется от радиального относительно КТ связи, что вполне закономерно служит причиной сильного расхождения градиентных траекторий.

В случае же радиальной симметрии распределения электронной плотности по поверхности нулевого потока, которое, например, характеризуется для двухатомных молекул (см. рис. 22), набор градиентных траекторий, полученных с помощью методов Рунге-Кутты, распределяется по поверхности равномерно.

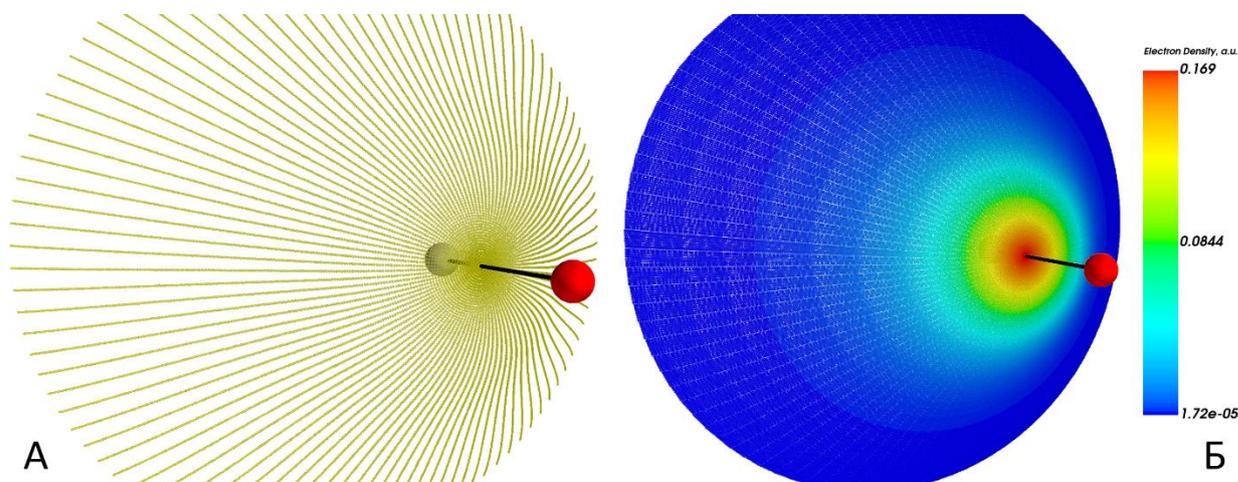


Рисунок 22. А – набор градиентных траекторий, полученных методом Рунге-Кутты второго порядка для межатомной поверхности молекулы BeO; Б - распределение электронной плотности по межатомной поверхности в молекуле BeO (пример с идеальной радиальной симметрией распределения).

Таким образом, можно сделать следующий вывод – применимость градиентных методов Рунге-Кутты для решения задачи описания поверхностей ограничена системами, в которых распределение электронной плотности по этим межатомным поверхностям более-менее радиально относительно критической точки связи. Безусловно, проблема с «пустыми» областями нашла свое отражение в литературе – так, распространенным ее решения является разработка итеративного механизма локализации таких областей с последующей генерацией дополнительных градиентных траекторий [166, 169].

Еще одна проблема, связанная с использованием методов градиентного спуска, возникает при наличии нескольких смежных поверхностей нулевого потока: на их границе происходит «концентрация» лучей (см. рис. 23), что требует дополнительных действий на этапе построения сетки интегрирования.

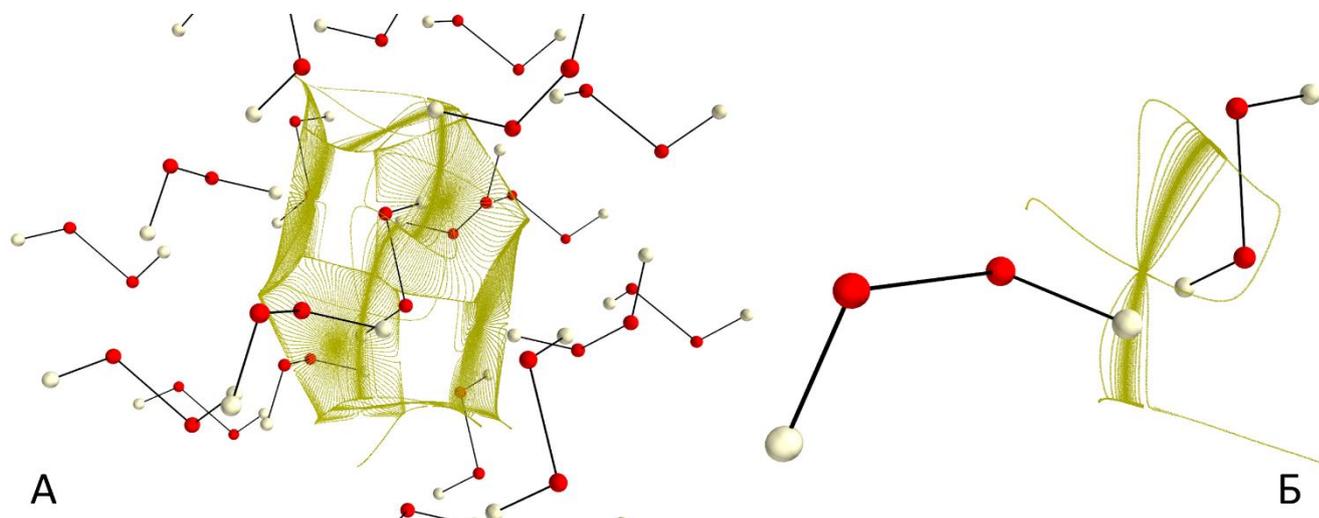


Рисунок 23. А – набор градиентных траекторий, полученных методом Рунге-Кутты второго порядка и описывающих межмолекулярные поверхности между центральной молекулой и ее соседями в кластере H_2O_2 ; Б – одна из межмолекулярных поверхностей кластера H_2O_2 , в которой наглядно видно «сгущение» градиентных траекторий на границе.

Из-за обозначенных проблем для определения границ атомных бассейнов чаще всего предлагается использовать альтернативный метод с абсолютно иной логикой получения поверхностей.

Таким методом является бисекция (метод деления пополам), который в численных методах применяется для нахождения нуля функции. Смысл состоит в следующем: если функция в двух разных точках имеет разный знак, то, согласно теореме о промежуточном значении, функция проходит через ноль. В таком случае можно итеративно уменьшать отрезок, заданный этими двумя точками, деля его пополам и выбирая новый отрезок таким образом, чтобы на его границах сохранялся разный знак функции. Каждый цикл сокращает вдвое длину отрезка,

содержащего корень уравнения $f(x) = 0$, и в итоге ноль функции можно получить с заданной точностью.

В нашем же случае «нулем» является точка, принадлежащая поверхности, а вместо перемены знака используется тот факт, что градиентные траектории, которые начинаются в разных бассейнах, заканчиваются на разных аттракторах (см. рис. 24). Таким образом, возможно задать функцию с булевой логикой, которая дает разный знак в зависимости от аттрактора, к которому сходится градиентная траектория и применить к ней бисекцию.

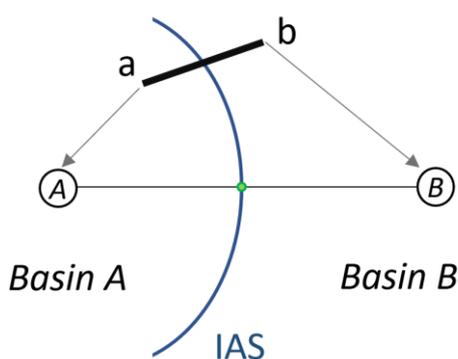


Рисунок 24. Упрощенная диаграмма, показывающая, что градиентные траектории, начинающиеся в точках a и b , оканчиваются на аттракторах A и B соответственно. Для нахождения точки, лежащей на поверхности, предлагается итеративно уменьшать отрезок ab , деля его пополам.

Алгоритмы, основанные на этом методе, имплементированы в программные пакеты TWOE [169] (подпрограммы ZFSX и Sinty [170]), MORPHY [171] (подпрограмма Intersectias [172]), AIMALL [173] (подпрограмма Promega [168]). Однако все перечисленные программы используют бисекцию для установления граничных условий для вычисления соответствующих объёмных интегралов и не выдают пригодные для последующего анализа данные по поверхностям. По этой причине был разработан собственный алгоритм для получения точек, корректно описывающих межатомные поверхности.

В качестве основного метода генерации было решено использовать бисекцию, так как она не зависит от распределения электронной плотности по поверхности. Во всех ранее приведенных программах установление зоны, в которой будет

производиться поиск точек путем бисекции, происходил с помощью регулярно сгенерированных лучей, выходящих из атома (или его β -сферы). Нами же было решено сгенерировать набор отрезков, исходя из положения критической точки связи. Алгоритм состоит из следующих шагов (см. рис. 25):

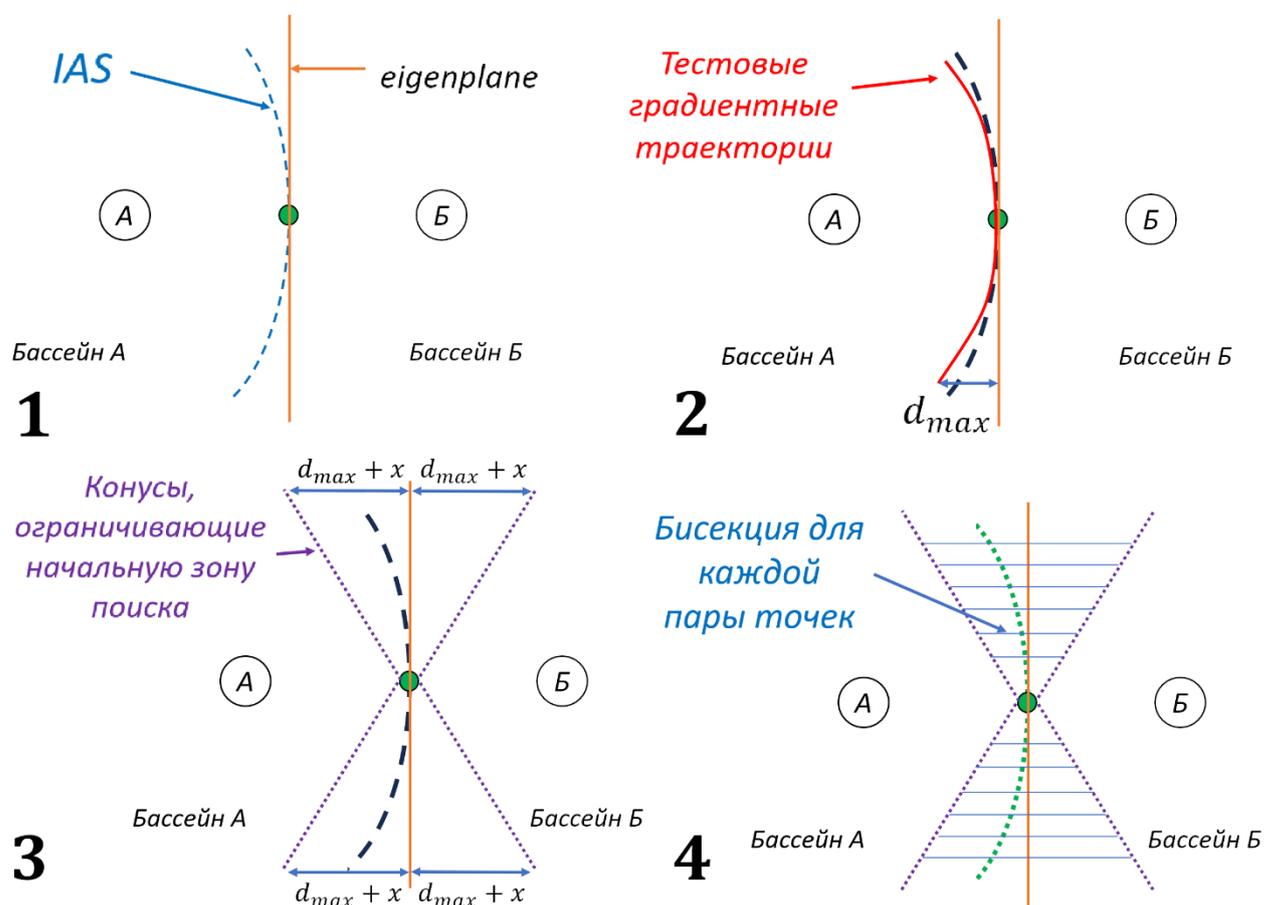


Рисунок 25. Наглядная схема, иллюстрирующая алгоритм генерации точек «скелетных лучей», описывающих поверхность.

- 1) Получение плоскости, образуемой собственными векторами гессиана функции электронной плотности в критической точке связи (т.н. *eigenplane*), образуемой собственными векторами гессиана функции электронной плотности в критической точке связи.
- 2) Генерация нескольких градиентных траекторий методом Рунге-Кутты, грубо описывающих межатомную поверхность. Вычисление максимального расстояния между точками градиентных траекторий и *eigenplane*.

- 3) На основании максимального расстояния производится определения высот двух конусов, на которых симметрично относительно вершины равномерно распределяются точки для последующей бисекции.
- 4) После определения набора точек производится бисекция, которая приводит к равномерно распределенным по поверхности лучам, состоящих из точек.
- 5) Для проверки, что полученные лучи принадлежат именно искомой поверхности и не описывают ее соседей, на основании критических точек циклов генерируются «граничные» градиентные траектории межатомных поверхностей и затем производится поиск пересечений между ними и полученными «скелетными лучами с последующим удалением из луча точек, которые лежат за «границей». Таким образом получается набор точек «скелетных лучей», описывающих интересующую нас поверхность.

Так как в системе может быть несколько смежных поверхностей, необходимо проверять, что полученные лучи принадлежат именно искомой поверхности, отвечающей конкретной критической точке (3;-1), и не описывают ее соседей. Для этого в системе локализуются все критические точки (3;+1) которые затем используются в генерации градиентных траектории, соответствующих уравнению (73), методом Рунге-Кутты второго порядка. Такие градиентные траектории заканчиваются на бесконечности или же в критической точке клетки, и по сути, описывают границы межатомных поверхностей. Поэтому следующим шагом разработанного алгоритма является нахождение пересечения «граничных» градиентных траекторий и ранее полученных лучей, описывающих поверхность, с последующим удалением из луча точек, которые лежат за «границей». Таким образом получается набор точек, описывающих интересующую нас поверхность.

Разработанный алгоритм был написан на языке Fortran и имплементирован в программный код Multiwfn [167]. Этап генерации тестовых градиентных траекторий и нахождения точек поверхности методом бисекции распараллеливается с использованием технологии OpenMP. Безусловно, вычислительная сложность предложенного метода значительно превосходит

оригинальный алгоритм из Multiwfn ввиду необходимости для каждой точки «скелетных лучей» сходиться к β -сфере атома посредством градиентного спуска на каждом шаге бисекции. Однако, тем не менее, следует отметить, что результирующий набор точек гораздо лучше описывает межатомные поверхности для невалентно связанных систем, чем оригинальный алгоритм из Multiwfn (см. рис. 26), не обладая указанными выше недостатками.

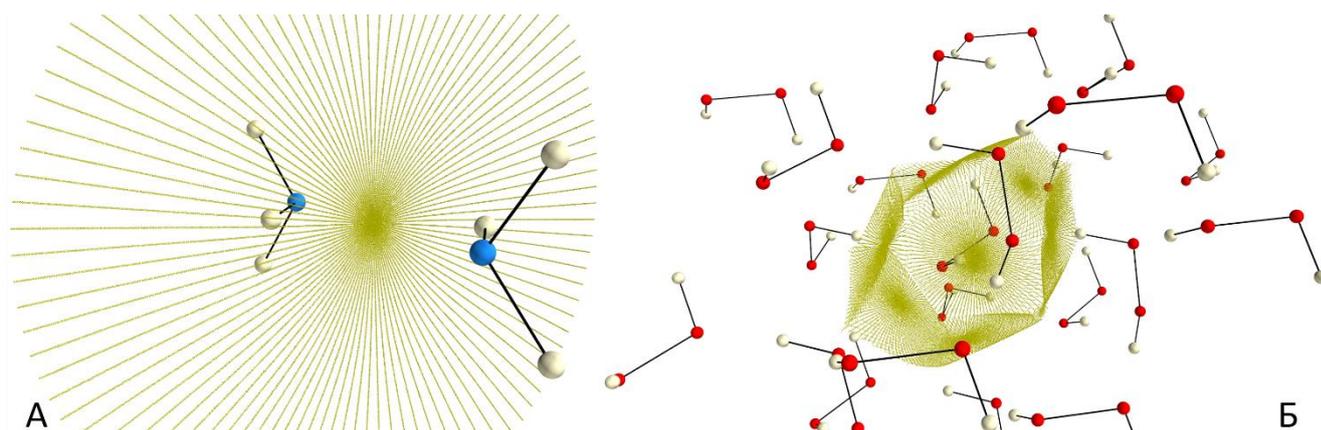


Рисунок 26. Точки «скелетных лучей», полученные с помощью нового алгоритма: А – для межмолекулярной поверхности в системе димера аммиака; Б – для межмолекулярных поверхностей между центральной молекулой и ее соседями в кластере H_2O_2

Следующим шагом является построение сетки интегрирования на основании набора точек «скелетных лучей», получаемых посредством вышеописанного метода. С этой целью для каждой пары соседних «скелетных лучей», определяющих сектор поверхности, выполняются следующие шаги (см. рис. 27):

- 0) Первый узел сетки интегрирования для данного сектора является центром треугольника, вершинами которого являются критическая точка связи и первые точки двух лучей
- 1) Далее пространство между выбранными «скелетными лучами» разбивается на треугольники таким образом, чтобы добавленный отрезок между точками обладал минимальной длиной.

- 2) Для каждого такого треугольника в случае, если добавленный отрезок превышает расстояние между точками в «скелетных траекториях» с целью получить более частое распределение точек сетки интегрирования производится дополнительное разбиение, приводящее к объектам с меньшей площадью – четырехугольники и треугольник, центры которых и являются сеткой интегрирования. Таким образом, для каждого центра ставится в соответствие площадь объекта, а также вычисляется нормаль, необходимая для расчета поверхностного интеграла вида (85) и (90).

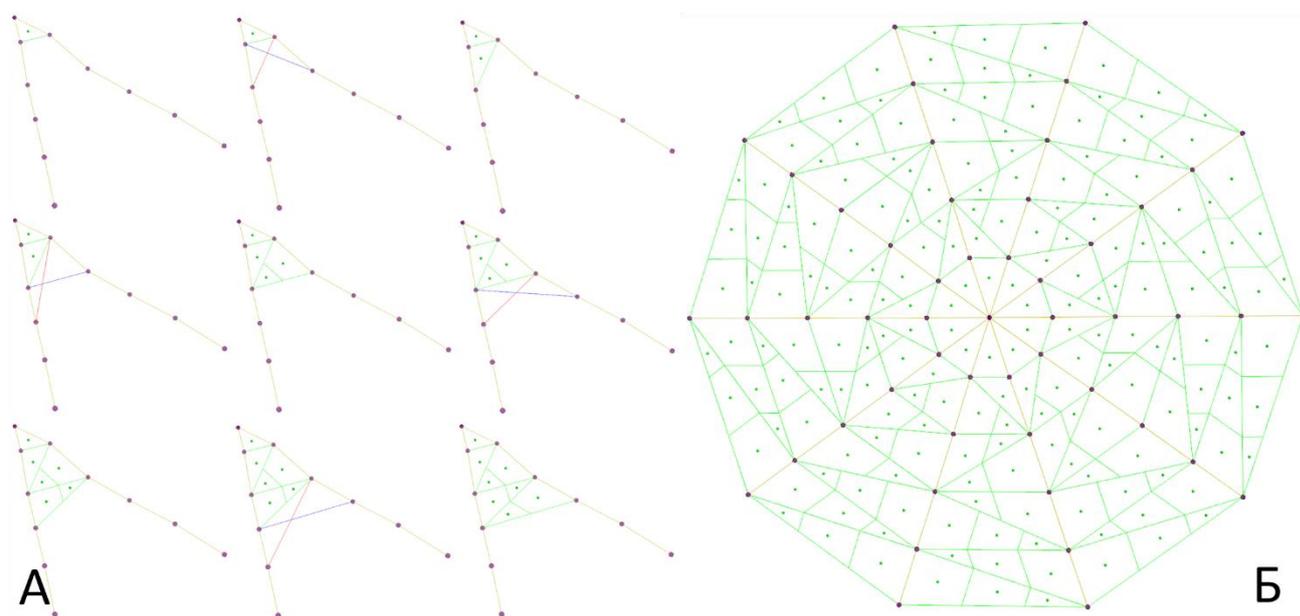


Рисунок 27. А – пошаговый алгоритм получения сетки интегрирования для сектора между двумя соседними «скелетными лучами»; Б – финальная сетка интегрирования для всей поверхности. Точки, принадлежащие «скелетным лучам» обозначены фиолетовым и для наглядности соединены желтыми линиями. Зеленым обозначены точки получаемой сетки интегрирования.

По понятным причинам, такие параметры «скелетных лучей», как их число, а также количество точек и расстояние между ними (т.н. «шаг»), должны влиять на получаемый посредством представленного алгоритма поверхностный интеграл. С целью определить оптимальные значения для этих параметров, было решено

прибегнуть к их варьированию с последующим анализом сходимости полученных интегралов относительно выбранного референса, выдаваемого сторонней программой. Однако, ввиду того, что ни в одной из доступных и упомянутых выше программ не реализовано вычисление интегралов вида (67) или (68), сравнение производилось для выражения $\oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega)$, получаемого с помощью программы AIMAll [173] с использованием систем набора AA. Средние абсолютные ошибки (MAE) для данного выражения полученного посредством предложенного алгоритма относительно выбранного референса представлены в таблице 8.

Таблица 8. Изучение сходимости интеграла при варьировании параметров «скелетных лучей», описывающих поверхность.

Варьирование кол-ва лучей		Варьирование размера сетки		Варьирование расстояния м/у точками в лучах	
Параметры	MAE	Параметры	MAE	Параметры	MAE
Лучей: 20 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00103	Лучей: 100 Точек: 50 Шаг: 0.12	0.00132	Лучей: 100 Точек: 100 Шаг: 0.03	0.01985
Лучей: 50 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00027	Лучей: 100 Точек: 100 Шаг: 0.06	0.00048	Лучей: 100 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00022
Лучей: 100 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00022	Лучей: 100 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00022	Лучей: 100 Точек: 300 Шаг: 0.03	$8 \cdot 10^{-5}$
Лучей: 200 Точек: 200 Шаг: 0.03	0.00021	Лучей: 100 Точек: 300 Шаг: 0.02	0.00021		
		Лучей: 100 Точек: 600 Шаг: 0.01	0.00019		

Сравнение полученных значений показало достаточно хорошее соответствие для всех использованных при варьировании значениях параметров «скелетных лучей». В качестве оптимальных параметров для описания межатомных поверхностей нулевого потока электронной плотности были решено использовать 100 лучей по 200 точек в каждой с шагом в 0.03 б.р. поскольку дальнейшее

увеличение этих значений практически не влияет на наблюдаемую среднюю ошибку относительно референса, однако при этом заметно влияя на время интегрирования.

Таким образом, предложенный алгоритм генерации поверхностных интегралов можно считать удовлетворительным для целей данной работы.

3.6. Корреляции между распределением электронной плотности по межмолекулярной поверхности и компонентами межмолекулярной энергии связывания.

Как уже было отмечено в разделе 3.4. Обсуждения результатов, метод учета динамической корреляции практически не влияет на качество линейной регрессии, наблюдаемой при параметризации предлагаемой модели относительно обменно-корреляционной энергии. По этой причине, при расчете систем наборов **DS**, **CS** и **VS** с целью анализа применимости модели к невалентным взаимодействиям, было решено ограничиться методом PBE0, тем более что методы теории функционала плотности являются наиболее часто используемым инструментом для изучения данного типа взаимодействий [174, 175] ввиду наилучшего соотношения ресурсозатратности и качества получаемых результатов. Однако, с целью подтвердить, что переход от post-HF методов к формализму теории функционала плотности является правомерным и равнозначным, было решено сравнить результаты параметризации модели для систем набора **DS**, рассчитанных с применением PBE0 и MP2 (далее – **DS/MP2**). Также, для проверки влияния приближения Мюллера и возможности дополнительно сравнить полученные параметры и коэффициенты с системами набора **AAS**, часть систем из **DS** были дополнительно рассчитаны посредством CCSD с целью получения IQA-вкладов исходя из нерелаксированной 2-RDM (в дальнейшем эта группа будет обозначаться как **SS** – Shortened Set). Ввиду того, что значительная часть систем в наборах **DS**, **SS**, **CS** и **VS** характеризуются наличием нескольких межмолекулярных КТ связи и, как следствие, поверхностей, было решено надлежащим образом модифицировать

параметрическую модель (85), рассматривая межмолекулярную поверхность как совокупность соответствующих межатомных:

$$V_{xc}^{AB} = \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in B}} V_{ee}^{\Omega\Omega'} \cong b + k \left(\sum_{s(\Omega|\Omega')} \frac{1}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{s(\Omega|\Omega')} ds(r) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega)^{p_1} \right) \quad (90)$$

3.6.1. Обменно-корреляционный вклад в межмолекулярную энергию in-situ.

Оптимизация параметров p_1 и p_2 модели (90) для систем **DS/MP2**, **DS**, **SS** и **CS** приводит к регрессиям с высокими коэффициентами детерминации, что отражено в таблице 9 и на рисунке 28. При этом, средние абсолютные ошибки (MAE) для модели с оптимальными параметрами составляют 0.36 ккал/моль для **DS/MP2**, 0.35 ккал/моль для **DS**, 1.66 ккал/моль для **CS** и 0.35 ккал/моль для **SS**.

Таблица 9. Результаты уточнения модели (90) для систем с невалентными взаимодействиями.

Набор	p_1	p_2	k	b	R^2
DS/MP2	1.114	1.064	-0.376	0.0004	0.9970
SS	1.078	1.028	-0.301	0.0007	0.9969
DS	1.137	1.053	-0.389	0.0006	0.9975
CS	1.195	1.013	-0.430	-0.0105	0.9945

Прежде всего, необходимо отметить, что в случае бимолекулярных ассоциатов оптимизация сходится к крайне схожим итоговым параметрам p_1, p_2 и коэффициентам k, b вне зависимости от того, какой метод использовался – PBE0 (набор **DS**) или MP2 (набор **DS/MP2**). Это служит подтверждением того, что наблюдаемые для невалентных взаимодействий зависимости являются не частным случаем, характерным только для методов теории функционала плотности, но общим трендом. Также, рассмотрение набора **DS/MP2** позволяет сравнить его итоговые параметры ($p_1 = 1.114$ и $p_2 = 1.064$ при $k = -0.376$ и $b = 0.0004$) с

полученными при уточнении модели для двухатомных систем набора **AA**, рассчитанных в том же методе ($p_1 = 1.103$ и $p_2 = 1.078$ при $k = -0.415$ и $b = 0.002$). Результирующие параметры оказываются крайне близки, но коэффициент k различается достаточно существенно.

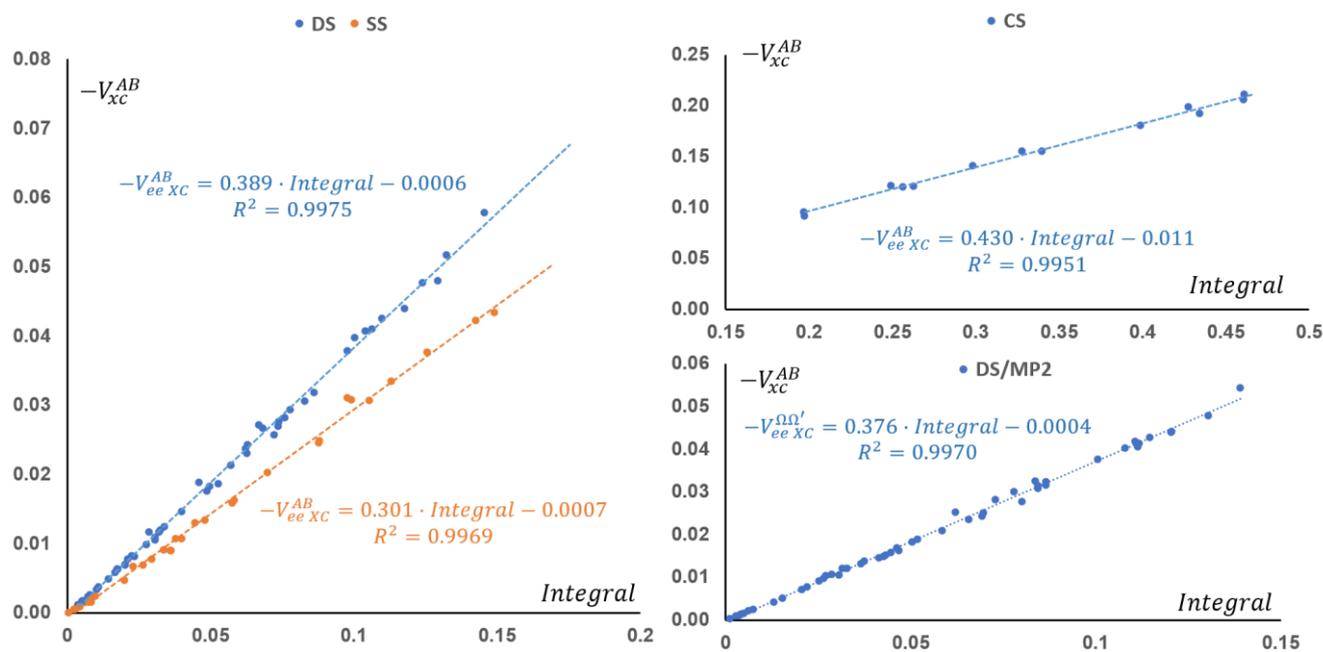


Рисунок 28. Полученные в результате оптимизации параметров p_1 и p_2 линейные тренды между отрицательной межмолекулярной обменно-корреляционной энергией $-V_{XC}^{AB}$ и интегралом для наборов **DS** и **SS** (слева), и **CS** (справа сверху) и **DS/MP2** (справа снизу). Все значения – в а.е.

Переходя к набору **SS**, можно заметить, что полученные параметры ($p_1 = 1.078$ и $p_2 = 1.028$ при $k = -0.301$ и $b = -0.0007$) крайне близки к таковым для двухатомных систем набора **AAS** ($p_1 = 1.079$ и $p_2 = 1.024$ при $k = -0.357$ и $b = 0.002$), однако и в данном случае наблюдается различие в коэффициенте k . Подобные различия, присутствующие в случае сравнения данных как для метода MP2, так и CCSD могут быть в теории объяснены влиянием недоучета моделью (90) процессов, происходящих в несвязанных топологически атомных бассейнах, по аналогии с предположениями, ранее озвученными в подразделе 3.4.2. Тем не менее, для практической цели разработки методики восстановления обменно-корреляционной энергии межмолекулярных взаимодействий это различие не играет особой роли.

Высокая эффективность наблюдаемых трендов для наборов **SS** и **DS/MP2** как с точки зрения R^2 , так и средней абсолютной ошибки наряду с их качественным сходством с зависимостями для двухатомных молекул демонстрируют надежность модели (90) для расчетов V_{xc}^{AB} в случае межмолекулярных взаимодействий.

Небольшое различие в параметрах и коэффициентах, полученных в результате оптимизации для наборов **DS** и **SS** (особенно в значениях k), очевидно, связано с приближением, используемыми в IQA для расчёта межатомной обменно-корреляционной энергии из получаемой в рамках DFT волновой функции: ввиду недоступности корректной 2-RDM, которая бы полноценно описывала двухчастичные взаимодействия, межатомные члены $V_{ee,xc}^{\Omega\Omega'}$ в данном случае вычисляются посредством обменных интегралов Хартри-Фока для орбиталей Кона-Шема, что не позволяет полноценно оценивать корреляционные эффекты.

Наконец, результаты для наборов **CS** и **DS** демонстрируют заметное сходство, что позволяет использовать средние значения параметров для оценки V_{xc}^{AB} как для изолированных, так и для кристаллических систем на уровне точности метода PBE0. Действительно, оптимизация (90) для комбинированного набора **DS+CS** приводит к $p_1 = 1.171$ и $p_2 = 1.044$ при значении MAE, равном 0.82 ккал/моль (см. рис. 29А).

Далее, параметры, полученные из процедуры оптимизации для набора **DS+CS**, были использованы для верификация предложенной методики восстановления обменно-корреляционной межмолекулярной энергии. Для этого, модель (90) с этими зафиксированными параметрами была применена к системам набора **VS**, при этом наблюдалось сохранение ее работоспособности: наблюдаемые коэффициенты линейной регрессии близки к полученным ранее, а R^2 сохраняет высокое значение при сохранении MAE на удовлетворительном уровне - 1.27 ккал/моль (см. рис. 29Б).

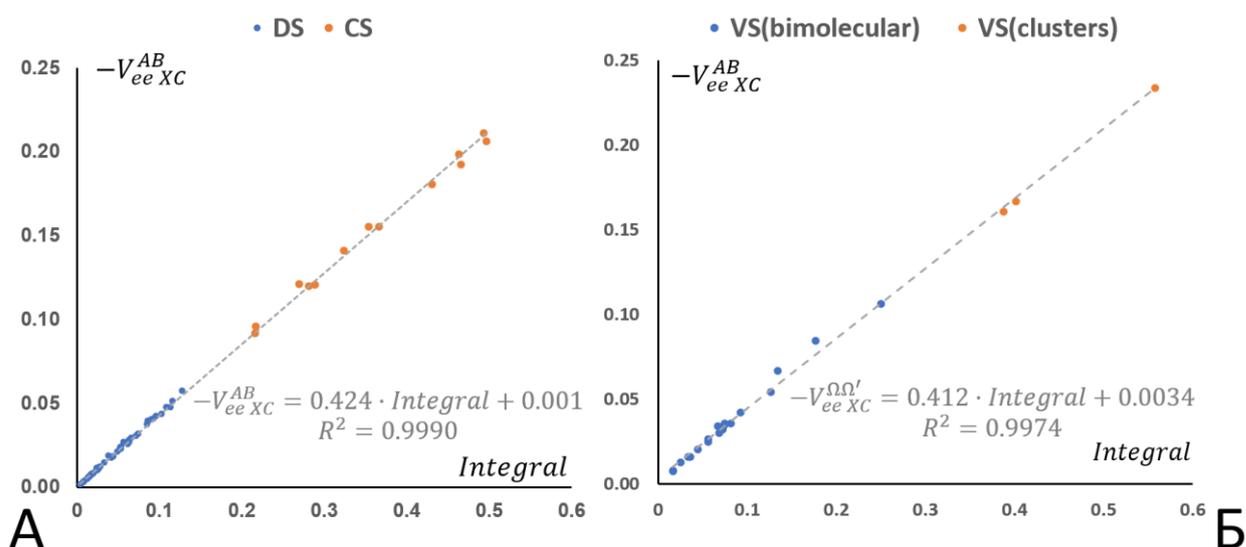


Рисунок 29. Полученные линейные тренды между отрицательной межмолекулярной обменно-корреляционной энергией $-V_{xc}^{AB}$ и интегралом для: А) комбинированного набора **DS+CS** в результате оптимизации параметров p_1 и p_2 ; Б) набора **VS** с использованием фиксированный параметров p_1 и p_2 из оптимизации для **DS+CS**. Все значения – в а.е.

3.6.2. Энергия деформации.

Переход к невалентным взаимодействиям открывает новые возможности для использования предложенной параметрической модели в задаче восстановления компонент энергии связывания E_{bind} . Как уже отмечалось ранее в разделе 3.1 Обсуждения результатов, в отсутствие значительного переноса заряда или изменения спинового состояния при образовании связывания ничто не мешает провести параллели между энергией деформации E_{def} и предложенным поверхностным интегралом ввиду того, что по смыслу эти две величины отвечают за схожие явления, происходящие внутри бассейнов. Однако, в свою очередь, это говорило бы о существовании зависимости между E_{def} и V_{xc}^{AB} в случае невалентных взаимодействий, что, впрочем, уже отмечалось в литературе - см., например, работу [176], в которой говорится о том, что для взаимодействий типа LP...л эти члены "практически компенсируют" друг друга, т.е. фактически равны по абсолютной

величине. При этом, дополнительное рассмотрение соответствующих вкладов для опубликованных ранее бимолекулярных наборов [141, 177] действительно показывает, что зависимость $V_{xc}^{AB} \cong -E_{def}$ справедлива для различных типов невалентных взаимодействий, за исключением тех, которые имеют преимущественно ковалентный характер (т.е. с большой величиной V_{xc}^{AB} : $\text{GeO}_2 \cdots \text{Br}^-$, $\text{GeH}_3\text{F} \cdots \text{N}_3^-$, $\text{SiO}_2 \cdots \text{CO}$, $\text{GeH}_4 \cdots \text{F}^-$, $\text{SiO}_2 \cdots \text{NCH}$, $\text{SiH}_3\text{F} \cdots \text{N}_3^-$, $\text{SiO}_2 \cdots \text{Br}^-$, $\text{SiO}_2 \cdots \text{CS}$, $\text{SiH}_4 \cdots \text{F}^-$, см рис. 30)

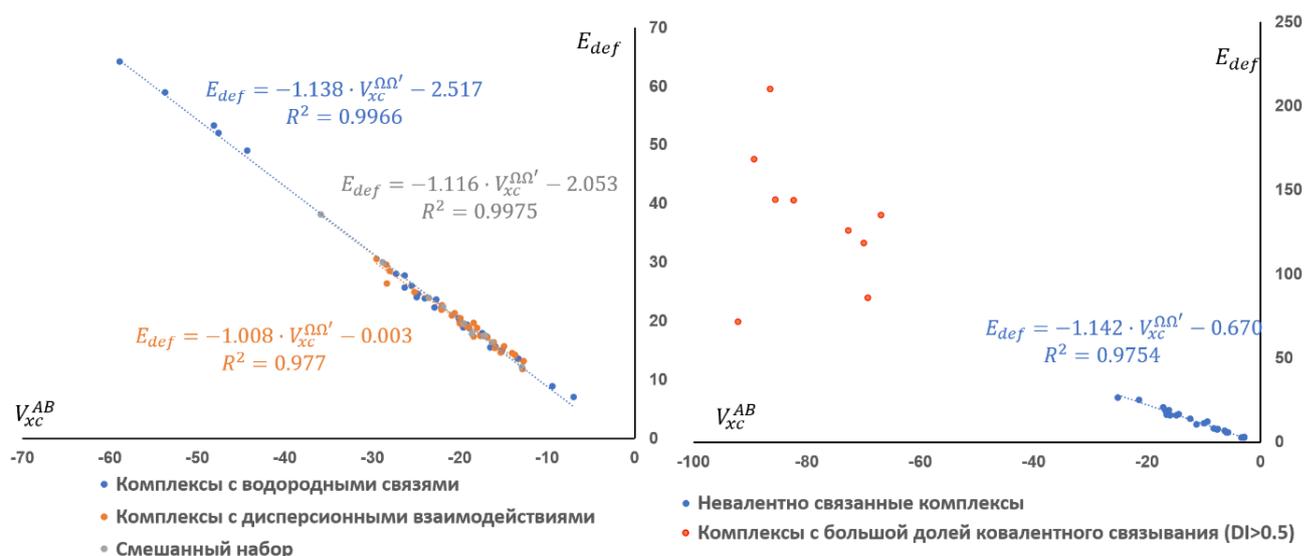


Рисунок 30. Зависимости энергии деформации от обменно-корреляционной энергии нековалентных взаимодействий для найденных в литературе наборов [141, 177]. Все значения – в ккал/моль.

Учитывая, что важнейшей причиной деформации электронной структуры, возникающей при образовании слабых взаимодействий (например, межмолекулярных), является перераспределение электронного заряда, взаимосвязь между членами V_{xc}^{AB} и E_{def} может быть логически обоснована как следствие поведения $\rho(r)$. Так, члены $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ связаны с явлением делокализации, которое всегда имеет две стороны: делокализация электронов между двумя бассейнами связана с локализацией электронов внутри бассейнов через электронную заселенность согласно уравнению (25).

$$N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta(\Omega, \Omega') \quad (25')$$

При неизменном значении электронной заселенности (ситуация, которая обычно наблюдается при образовании межмолекулярных взаимодействий) увеличение делокализационного индекса уменьшает локализационный. Аналогичным образом, как было показано в разделе 3.1, согласно атомной (или фрагментной) теореме гипервириала, возникновение новой межмолекулярной поверхности всегда является отражением изменений, происходящих внутри атомных бассейнов. Поверхностный интеграл (85), аппроксимирующий члены $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, можно рассматривать как меру этих процессов, поскольку он связан с интегралами $r_{\Omega} \cdot \nabla \rho(r_{\Omega})$ по бассейнам при постоянных электронных заселенностях [178]. Эти наблюдения позволяют в случае межмолекулярных взаимодействий использовать правую часть выражений (85) или, что более актуально, (90) (возможно, с перепараметризацией для повышения точности) для оценки значений E_{def} .

В случае рассчитанных в рамках данной работы наборов **DS**, **DS/MP2**, **SS** и **CS** также наблюдаются линейные зависимости между значениями V_{xc}^{AB} и E_{def} (см. таб. 10 и рис. 31) с коэффициентами k , близкими к единице.

Таблица 10. Параметры линейных зависимостей $V_{xc}^{AB} \sim E_{def}$.

Набор	k	b	R^2
DS/MP2	-0.937	-0.0007	0.9878
SS	-0.979	-0.0005	0.9962
DS	-1.018	-0.0004	0.9970
CS	-1.156	-0.0134	0.9924

Исходя из качества полученных линейных зависимостей, модель (90) с параметрами, оптимизированными относительно значений V_{xc}^{AB} , уже должна служить удовлетворительным приближением к E_{def} .

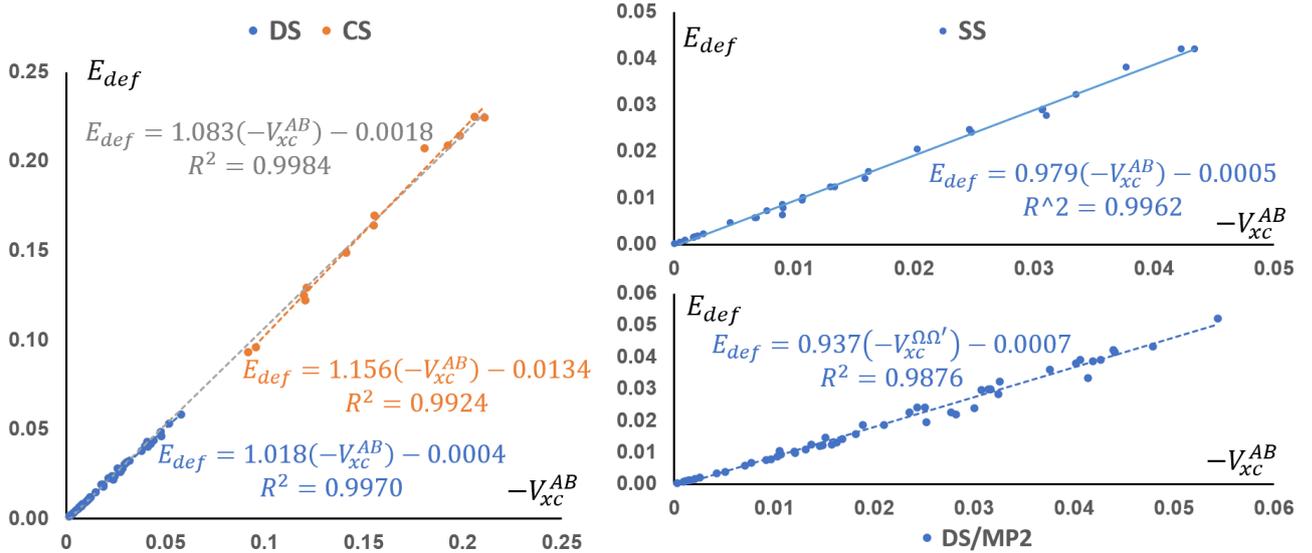


Рисунок 31. Наблюдаемые линейные тренды между E_{def} и V_{xc}^{AB} для наборов **DS** и **CS** (слева, серым – тренд для комбинированного набора **DS+CS**), **SS** (справа сверху) и **DS/MP2** (справа снизу). Все значения – в а.е.

Действительно, соответствующие коэффициенты детерминации достаточно высоки (см. табл. 11 и рис. П7 раздела 9.3 главы Приложения), а значения средних абсолютных ошибок составляют 0.74, 0.49, 2.78, 0.95 и 0.48 ккал/моль для **DS/MP2**, **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS** соответственно.

Таблица 11. Данные для линейных зависимостей между параметрической моделью (оптимизированной относительно V_{xc}^{AB}) и E_{def} .

Набор	p_1	p_2	k	b	R^2
DS/MP2	1.114	1.064	0.352	-0.0011	0.9861
SS	1.078	1.028	0.295	-0.0012	0.9941
DS	1.137	1.053	0.396	-0.0009	0.9950
CS	1.195	1.013	0.498	-0.0013	0.9875
DS+CS	1.171	1.044	0.459	-0.0007	0.9982

Оптимизация относительно E_{def} ожидаемо приводит к увеличению R^2 (табл. 12 и рис. 32) и уменьшению ошибок: 0.52, 0.48, 1.1, 0.94 и 0.42 ккал/моль для **DS/MP2**, **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS** соответственно.

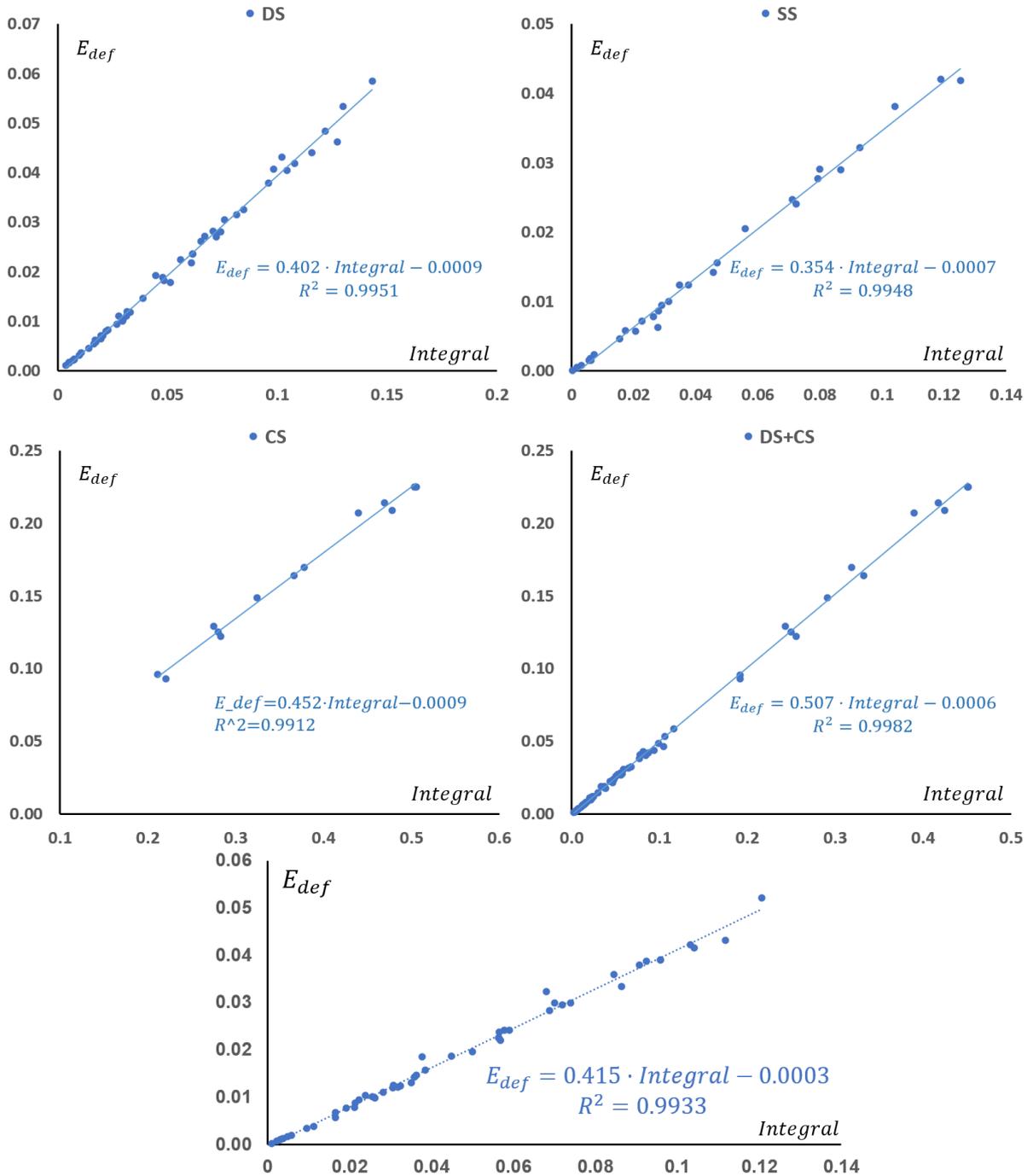


Рисунок 32. Линейные зависимости между значением E_{def} и интегралом (90) (оба значения в а.е.) для систем наборов **DS**, **SS**, **CS**, **DS+CS** и **DS/MP2**. Параметры p_1 и p_2 – из независимого уточнения относительно V_{xc}^{AB} . Все значения в а.е.

При этом, для систем **DS/MP2** наблюдается некоторое отклонение параметров от наблюдаемых в случае V_{xc}^{AB} , что вкуче с сохранением параметров для набора **SS**, в теории может быть объяснено ошибкой приближения Мюллера, используемого для восстановления 2-RDM при использовании метода MP2.

Таблица 12. Данные для линейных зависимостей полученных при дополнительной оптимизации параметров p_1 и p_2 для модели (90) относительно E_{def} .

Набор	p_1	p_2	k	b	R^2
DS/MP2	1.041	1.467	0.415	-0.0003	0.9933
DS	1.136	1.069	0.402	-0.0009	0.9951
CS	1.289	0.620	0.452	-0.0009	0.9912
SS	1.115	1.039	0.354	-0.0007	0.9949
DS+CS	1.191	1.045	0.507	-0.0006	0.9982

Для наборов **DS**, **SS** и **DS+CS** полученные параметры, R^2 и MAE лишь незначительно отличаются от тех, которые были получены при оптимизации относительно V_{xc}^{AB} . Это контрастирует с набором **CS**, где оптимальные значения p_1 и p_2 существенно отличаются для оценок V_{xc}^{AB} и E_{def} . Такое поведение траектории оптимизации параметров можно объяснить способом определения энергии деформации, используемого для систем набора **CS** (подробнее см. раздел 4.3). Удвоенное изменение собственной энергии центральной молекулы является лишь грубым приближением для описания деформации всего молекулярного кластера, поскольку, очевидно, дает более высокие значения E_{def} из-за переоценки изменения энергии граничных молекул. Несмотря на эту проблему для кластерных систем, данные, полученные для комбинированного набора **DS+CS**, являются достаточно качественными, что позволяет использовать полученные параметры для оценки деформационных вкладов в E_{bind} на уровне, сопоставимым по точности с DFT.

Верификация оптимизации модели (90) на системах набора **VS** показала, что она сохраняет свою работоспособность (теперь уже для оценок энергии деформации) при использовании параметров **DS+CS**: наблюдается хорошее согласие между наблюдаемыми и ранее полученными коэффициентами k и b , при этом значение R^2 остается высоким, а MAE ниже 1 ккал/моль (см. рис. 33).

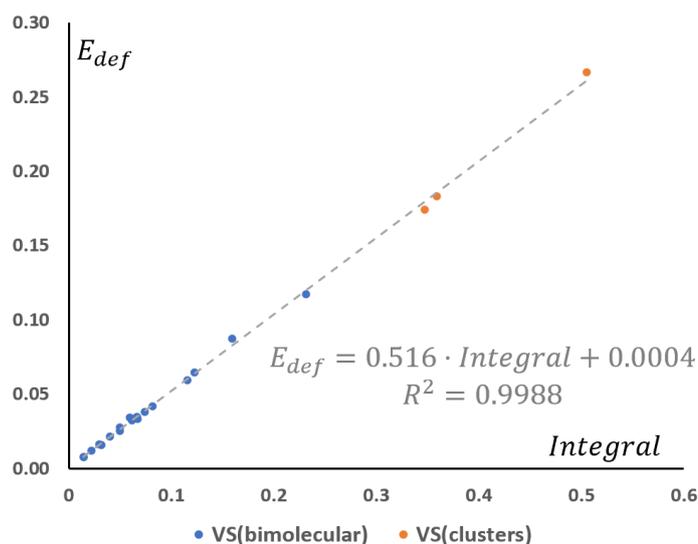


Рисунок 33. Полученный линейный тренд между энергией деформации E_{def} и интегралом для набора **VS** с использованием параметров, полученных в результате оптимизации для комбинированного набора **DS+CS**. Все величины приведены в а.е.

3.6.3. Электростатический вклад в межмолекулярную энергию *in-situ*.

Для получения полноценного разложения межмолекулярной энергии связывания E_{bind} на компоненты, определенные в рамках подхода IQA, не опираясь на ресурсоемкие шестимерные интегралы, осталось разработать процедуру для восстановления кулоновского вклада V_{cl}^{AB} . Следует отметить, что оптимизация модели (90) относительно этого члена дает неудовлетворительные результаты (см. табл. 13).

Таблица 13. Данные для линейных зависимостей полученных при дополнительно оптимизации параметров p_1 и p_2 для модели (90) относительно V_{cl}^{AB} .

Набор	p_1	p_2	k	b	R^2
DS	0.189	4.121	-0.029	0.0016	0.9467
CS	1.617	0.639	-0.688	0.0007	0.9627
SS	1.585	0.495	-0.523	0.0197	0.840
DS+CS	1.818	0.641	-1.243	0.0004	0.9100

Иными словами, электронная заселенность топологически определенной межмолекулярной поверхности не может быть использована для корректного описания кулоновского вклада в межмолекулярную энергию in-situ. Это полностью согласуется с известной зависимостью топологической связи не от кулоновской, а от обменно-корреляционной энергии [31, 178].

В свою очередь, аппроксимация членов $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$ посредством мультипольного разложения (57), усеченного до $1/R_{\Omega\Omega'}^{-7}$ и представленного в подразделе 2.2.2, является разумной альтернативой точному аналитическому решению через шестимерное интегрирование.

$$\begin{aligned}
 V_{cl}^{\Omega\Omega'} &= \int \int \frac{[\rho(r_1) - \delta(r_1 - R_\Omega)Z_\Omega] \cdot [\rho(r_2) - \delta(r_2 - R_{\Omega'})Z_{\Omega'}]}{|R_{\Omega\Omega'} - (r_1 - r_2)|^{-1}} dr_1 dr_2 = \\
 &= Tq^\Omega q^{\Omega'} + T_\alpha (q^\Omega \mu_\alpha^{\Omega'} - q^{\Omega'} \mu_\alpha^\Omega) + T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^\Omega \Theta_{\alpha\beta}^{\Omega'} + \frac{1}{3} q^{\Omega'} \Theta_{\alpha\beta}^\Omega - \mu_\alpha^\Omega \mu_\beta^{\Omega'} \right) + \\
 &\quad + T_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{1}{15} q^\Omega \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\Omega'} - \frac{1}{15} q^{\Omega'} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^\Omega - \frac{1}{3} \mu_\alpha^\Omega \Theta_{\beta\gamma}^{\Omega'} + \frac{1}{3} \mu_\alpha^{\Omega'} \Theta_{\beta\gamma}^\Omega \right); \quad (57') \\
 &\quad T_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \nabla_\delta \dots R_{\Omega\Omega'}^{-1}
 \end{aligned}$$

Полученные с использованием такого подхода тренды для наборов **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS** (рис. 34 и П8 раздела 9.2) имеют отличное качество, соответствующие средние абсолютные ошибки не превышают 0.3, 2.1, 0.6 и 0.3 ккал/моль.

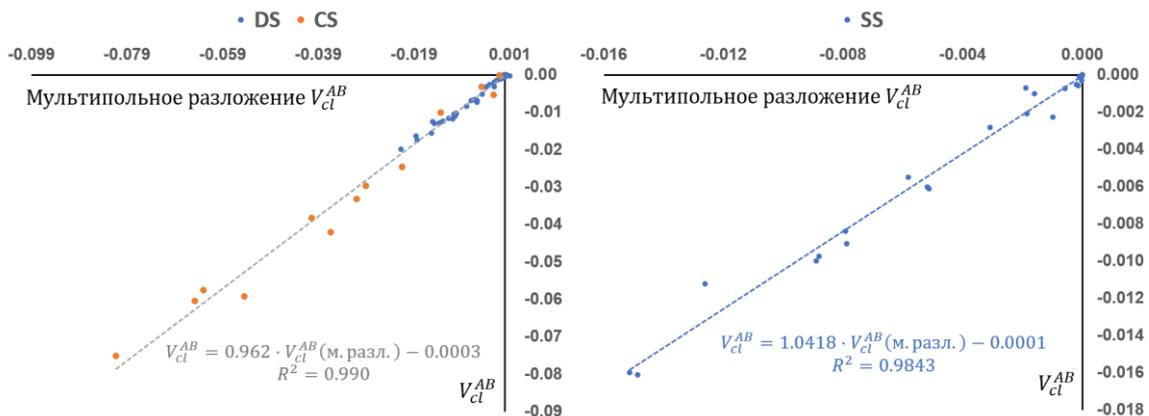


Рисунок 34. Линейные тренды для наборов **DS+CS** (слева) и **SS** (справа) между V_{cl}^{AB} , аппроксимированного посредством мультипольного разложения и полученного из стандартной процедуры IQA. Все значения – в а.е.

3.6.4. Полная энергия связывания межмолекулярного взаимодействия.

Учитывая продемонстрированную возможность восстановления всех основных составляющих E_{bind} , представляет интерес проверка применимости приближений, используемых при получении этой интегральной величины путем простого суммирования ее аппроксимированных частей. Вполне ожидаемо, что результирующая точность такого подхода оказывается достаточно низкой: сумма отрицательного $E_{in-situ}$ ($= V_{cl}^{AB} + V_{xc}^{AB}$) и положительного E_{def} членов, больших по абсолютной величине, приводит к сложению ошибок, возникающих при восстановлении каждой из компонент (см. рис. 35). Как следствие, это приводит к шумным линейным трендам с достаточно низкими значениями R^2 (не превышающим 0.976). Более того, полученные тренды даже могут ошибаться в знаке величины энергии связывания в случае наиболее слабых взаимодействий.

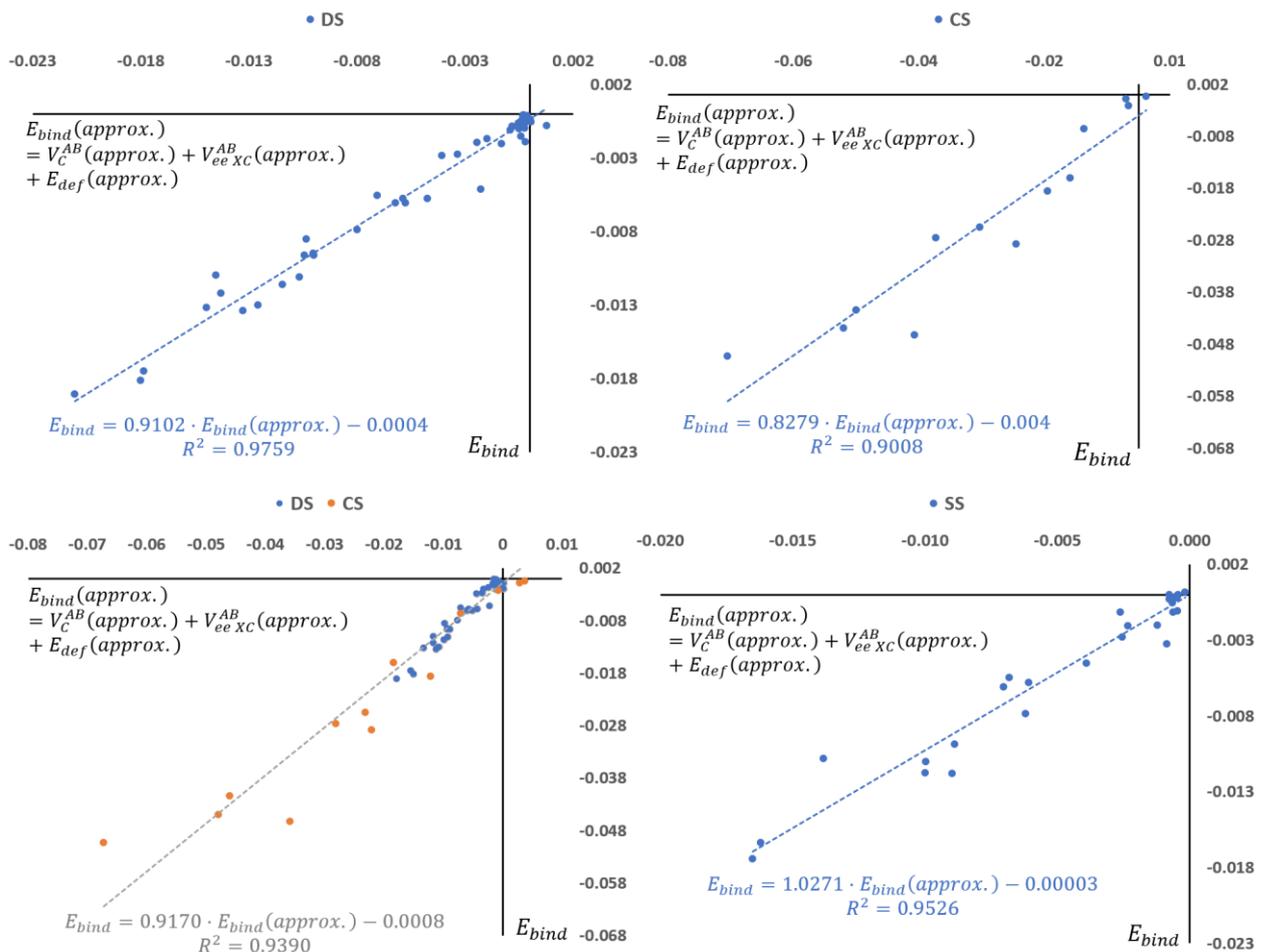


Рисунок 35. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных компонент, и честной E_{bind} для наборов DS, CS, DS+CS и SS.

Тем не менее, из подобных трендов можно получить ценную информацию о роли компонентов E_{bind} при совмещении описанных выше аппроксимаций, основанных только на функции электронной плотности (с оптимизированными параметрами p_1 и p_2) со значениями, полученными из обычной процедуры IQA (табл. 14, рис. П9-П12).

Таблица 14. Данные для линейных трендов между энергиями связи и суммой ее компонент, полученные либо с помощью указанных выше приближений (отмечены как *approx.*), либо с помощью обычной процедуры IQA.

Использованные компоненты энергии связывания	k	b	R^2	MAE, ккал/моль
DS				
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.910	-0.0004	0.9759	0.406
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}$	0.977	-0.0001	0.9800	0.335
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def} + V_C^{AB}(approx.)$	0.904	-0.0004	0.9716	0.474
$E_{bind} = V_{xc}^{AB} + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.899	-0.0004	0.9585	0.513
CS				
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.838	-0.0040	0.9008	2.925
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}$	0.937	-0.0020	0.9597	1.832
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def} + V_C^{AB}(approx.)$	0.873	-0.0032	0.8851	3.571
$E_{bind} = V_{xc}^{AB} + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.867	-0.0033	0.9284	2.551
DS+CS				
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.917	-0.0008	0.9391	1.119
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}$	0.981	-0.0004	0.9651	0.922
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def} + V_C^{AB}(approx.)$	0.920	-0.0007	0.9389	1.243
$E_{bind} = V_{xc}^{AB} + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	0.934	-0.0007	0.9481	0.953
SS				
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	1.027	0.00003	0.9526	0.524
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}$	0.982	-0.0001	0.9752	0.375
$E_{bind} = V_{xc}^{AB}(approx.) + E_{def} + V_C^{AB}(approx.)$	1.038	0.0001	0.9620	0.495
$E_{bind} = V_{xc}^{AB} + E_{def}(approx.) + V_C^{AB}(approx.)$	1.006	0.0001	0.9412	0.558

Так, использование модели (90) для вычисления членов V_{xc}^{AB} (даже если известна точная 2-RDM) не оказывает выраженного положительного влияния на точность оценок E_{bind} . Аналогичная ситуация наблюдается и при замене приближенных членов E_{def} на честные, полученные из стандартного разностного подхода. В качестве наиболее важного в данном случае можно назвать приближение для V_{cl}^{AB} : использование шестимерных интегралов плотностей атомных зарядов вместо мультипольного разложения (см. уравнение (57)) снижает значения MAE (менее 1 ккал/моль для набора **DS+CS**) и делает тренды заметно менее шумными (сравните рис. 35 и 36).

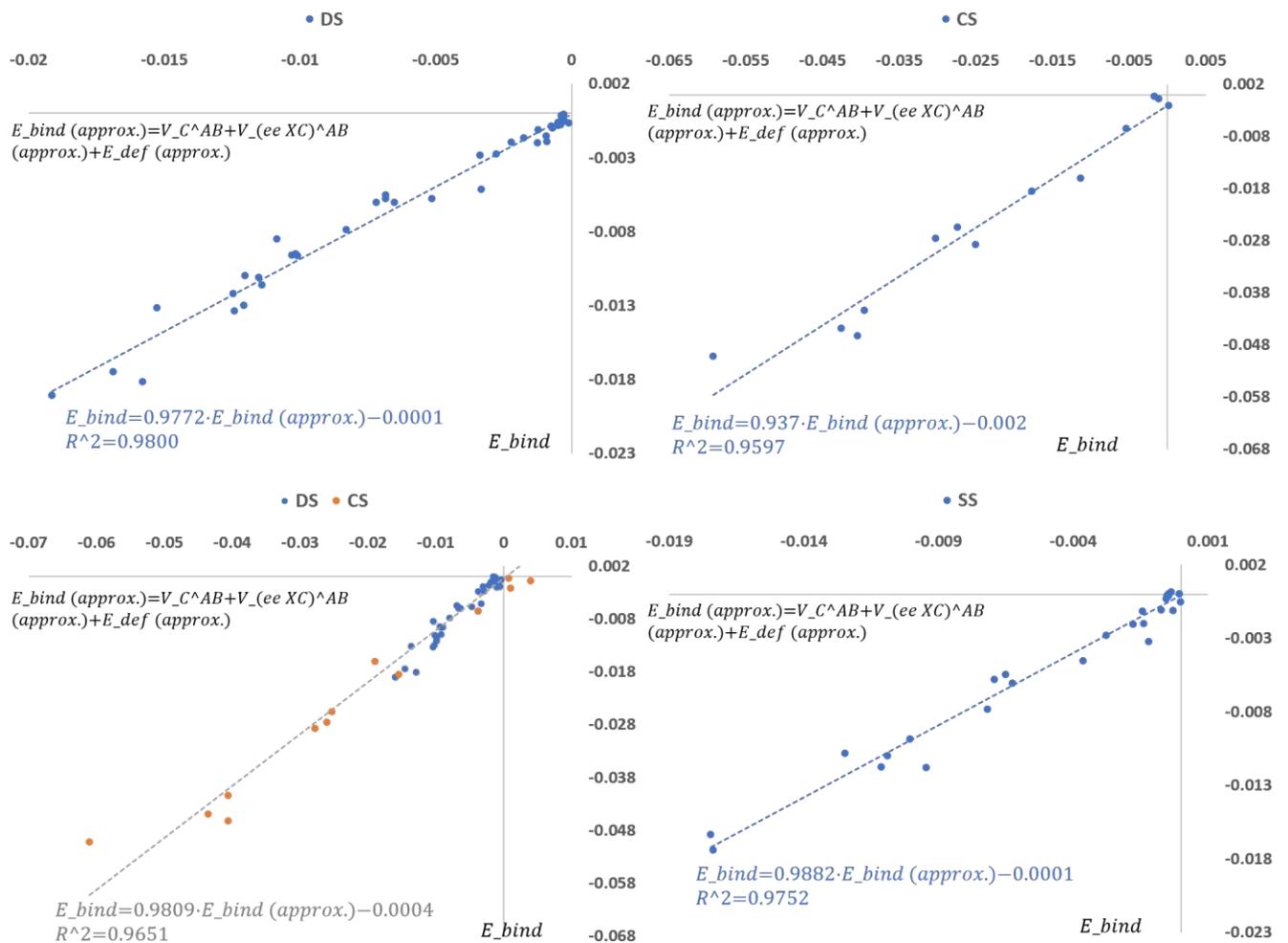


Рисунок 36. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных компонент (за исключением вклада V_C^{AB}), и честной E_{bind} для наборов **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS**.

Хотя следует отметить, что такое изменение точности может быть связано с погрешностью в обработке атомных бассейнов программным обеспечением, используемым для мультипольного разложения членов $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$ (см. раздел 4.3), оно хорошо согласуется с ролью электростатических сил как движущей силы межмолекулярных взаимодействий. Также, для повышения точности восстановления кулоновской составляющей E_{bind} можно легко рассчитать члены разложения более высокого порядка для $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$.

4. Расчетная часть.

4.1. Обсуждение анализируемых систем.

В ходе работы были рассчитаны и проанализированы следующие системы:

Набор AA включает в себя 38 двухатомных молекул, связанных как прочными ковалентными и ионными связями, так и невалентными дисперсионными взаимодействиями. Такой выбор аргументирован достаточно широким интервалом межатомных обменно-корреляционных энергий.

Системы: Ar_2 , BeH^+ , $\text{BeH}\cdot$, BeO , BN , BO , Cl_2 , ClF , ClO , CN^- , CO , F_2 , H_2 , HBr , HCl , He_2 , He_2^+ , HF , LiCl , LiF , LiH , $\text{LiO}\cdot$, N_2 , NaCl , NaF , NaH , Ne_2 , Ne_2^+ , NO^+ , $\text{NO}\cdot$, O_2 , O_2^- , O_2^+ , OF , OH^- , $\text{OH}\cdot$, SH^- , $\text{SH}\cdot$

Набор AAS включает в себя 30 систем, из них 24 — это синглетные системы набора AA, а остальные 6 — дополнительные димеры благородных газов. Такой выбор аргументирован необходимостью рассматривать только синглетные системы из-за специфики выбранного подхода к генерации нерелаксированной 2-RDM.

Системы: Ar_2 , ArHe , ArKr , ArNe , BeH^+ , BeO , Cl_2 , ClF , CN^- , CO , F_2 , H_2 , HBr , HCl , He_2 , HeKr , HeNe , HF , KrNe , LiCl , LiF , LiH , N_2 , NaCl , NaF , NaH , Ne_2 , NO^+ , OH^- , SH^-

Набор AF включает в себя 40 различных взаимодействий между атомом и остальным молекулярным фрагментом, полученных для 25 малых молекул. Такой выбор предоставляет достаточно широкий интервал атом-фрагментных обменно-корреляционных энергий.

Системы: BeF_2 , BeH_2 , BF_2^+ , BFCl_2 , BH_2^+ , BH_3 , BHF^+ , BHO_2 , CH_2O_2 , CHClF_2 , CO_2 , COS , CS_2 , HCN , HNC , Li_2O , N_2O , Na_2O , NO_2^+ , PHOCIF , POCl_2F , SCl_2 , SiHCl_2F , SO_2 , SOCl_2

Рассматриваемые взаимодействия: F-BeF (BeF_2), H-BeH (BeH_2), F-BF (BF_2^+), Cl-BClF (BFCl_2), F-BCl₂ (BFCl_2), H-BH (BH_2^+), H-BH₂ (BH_3), H-BF (BHF^+), F-BH (BHF^+), O-BOH (BHO_2), O-HOCH (CH_2O_2), H-OOCH (CH_2O_2), F-CClHF (CHClF_2), Cl-CFHF (CHClF_2), H-CClFF (CHClF_2), O-CO (CO_2), S-CO (COS), O-CS (COS), S-CS

(CS₂), H-CN (HCN), N-CH (HCN), C-NH (HNC), Li-OLi (Li₂O), N-NO (N₂O), Na-ONa (Na₂O), O-NO (NO₂⁺), F-PClFO (PHOCIF), H-PClFO (PHOCIF), Cl-PFHO (PHOCIF), O-PClFH (PHOCIF), Cl-PClFO (POCl₂F), O-PCl₂F (POCl₂F), F-PCl₂O (POCl₂F), Cl-SCl (SCl₂), Cl-SiClHF (SiHCl₂F), F-SiCl₂H (SiHCl₂F), H-SiCl₂F (SiHCl₂F), O-SO (SO₂), Cl-SOCl (SOCl₂), O-SCl₂ (SOCl₂)

Набор FF включает в себя 21 взаимодействие между двумя различными многоатомными молекулярными фрагментами. Для этих целей были рассчитаны 14 малых молекул. Такой выбор достаточен для анализа работоспособности предложенной параметрической модели для данного типа взаимодействий.

Системы: CH₃C(O)OC₂H₅, C₂H₅OC(CH₃)₃, H₂O₂, HCOOH, (CH₃)₂O, CH₃NH₂, CH₃C(O)NHCH₃, CH₃COOH, C₂H₆, HC(O)NH₂, CH₃OH, н-C₅H₁₂, т-C₅H₁₂, CF₃OH

Рассматриваемые взаимодействия: CH₃C(O)O-C₂H₅ (CH₃C(O)OC₂H₅), CH₃C(O)OCH₂-CH₃ (CH₃C(O)OC₂H₅), CH₃-C(O)OC₂H₅ (CH₃C(O)OC₂H₅), CH₃-CH₂OC(CH₃)₃ (C₂H₅OC(CH₃)₃), C₂H₅O-C(CH₃)₃ (C₂H₅OC(CH₃)₃), C₂H₅-OC(CH₃)₃ (C₂H₅OC(CH₃)₃), HO-OH (H₂O₂), HC(O)-OH (HC(O)OH), CH₃-OCH₃ ((CH₃)₂O), CH₃-NH₂ (CH₃NH₂), CH₃-C(O)NHCH₃ (CH₃C(O)NHCH₃), CH₃C(O)-NHCH₃ (CH₃C(O)NHCH₃), CH₃C(O)NH-CH₃ (CH₃C(O)NHCH₃), CH₃-C(O)OH (CH₃C(O)OH), CH₃-CH₃ (C₂H₆), HC(O)-NH₂ (HC(O)NH₂), CH₃-OH (CH₃OH), C₂H₅-C₃H₇ (н-C₅H₁₂), CH₃-C₄H₉ (н-C₅H₁₂), CH₃-C₄H₉ (т-C₅H₁₂), CF₃-OH (CF₃OH)

Набор DS включает в себя выборку из 53 супрамолекулярных систем – пар молекул, связанных межмолекулярными контактами самой различной природы – от прочных водородных и галогенных связей до слабых дисперсионных взаимодействий. Системы были взяты из наборов S66 [143], X40 [179] и D1200 [180]. Такой выбор обоснован равномерным распределением энергий межмолекулярных взаимодействий и их типов.

Системы: CH₃OH...CH₃OH, CH₄...Cl₂, CH₃F...CH₃F, CF₃OH...H₂O, CCl₃OH...H₂O, HF...CH₃OH, HCl...CH₃OH, HBr...CH₃OH, CH₃OH...CH₃F, CH₃OH...CH₃Cl, H₂O...H₂O, H₂O...CH₃OH, H₂O...CH₃NH₂ (O-H...O), H₂O...CH₃C(O)NHCH₃,

CH₃OH...CH₃NH₂, CH₃NH₂...CH₃NH₂, CH₃C(O)NHCH₃...CH₃NH₂ (N-H...O), CH₃C(O)NHCH₃...H₂O (N-H...O), H₂O...пиридин, C₆H₆...H₂O, C₂H₂...H₂O, NH₃...NH₃, CCl₄...Cl₂, CCl₄...F₂, CF₃H...Cl₂, CF₄...Cl₂, CF₄...F₂, CH₂Cl₂...Cl₂, CH₂Cl₂...F₂, CH₂F₂...Cl₂, CH₂F₂...F₂, CH₃Cl...Cl₂, CH₃Cl...F₂, CH₃F...Cl₂, CH₃F...F₂, CH₄...CH₄, CHCl₃...CHCl₃, CHCl₃...Cl₂, CHCl₃...F₂, CHF₃...F₂, F₂...F₂, H₂CO...CH₄, HNO₂...HNO₂, Ar...Ar, Ar...He, Ar...Kr, Ar...Ne, He...He, He...Kr, He...Ne, Kr...Ne, Ne...Ne, тетрацианоэтилен...HCl

Набор SS включает в себя 32 синглетные системы из набора **DS**. Такой выбор аргументирован необходимостью рассматривать только синглетные системы из-за специфики выбранного подхода к генерации нерелаксированной 2-RDM.

Системы: CH₃OH...CH₃OH, CH₃F...CH₃F, CF₃OH...H₂O, HF...CH₃OH, HCl...CH₃OH, CH₃OH...CH₃F, H₂O...H₂O, H₂O...CH₃OH, CH₃NH₂...CH₃NH₂, C₂H₂...H₂O, NH₃...NH₃, CF₄...Cl₂, CF₄...F₂, CH₂F₂...Cl₂, CH₂F₂...F₂, CH₃Cl...F₂, CH₃F...Cl₂, CH₃F...F₂, CH₄...CH₄, CHF₃...F₂, F₂...F₂, H₂CO...CH₄, HNO₂...HNO₂, Ar...Ar, Ar...He, Ar...Kr, Ar...Ne, He...He, He...Kr, He...Ne, Kr...Ne, Ne...Ne

Набор CS включает в себя 13 различных молекулярных кластеров, взятых из соответствующих оптимизированных кристаллических структур с целью проанализировать применимость параметрической модели к данным системам.

Системы: кластер уксусной кислоты (18 молекул), кластер аминметана (19 молекул), кластер этана (19 молекул), кластер этилена (15 молекул), кластер формальдегида (27 молекул), кластер формамида (22 молекулы), кластер муравьиной кислоты (21 молекула), кластер перекиси водорода (22 молекулы), кластер диметилового эфира (15 молекул), кластер метанола (17 молекул), кластер метилгидразина (18 молекул), кластер аммиака (19 молекул), кластер пропана (19 молекул).

Набор VS включает в себя 20 бимолекулярных ассоциатов и 3 молекулярных кластера, взятых из кристалла. Бимолекулярные системы были взяты из наборов D1200 [180], SH250 [181], R739 [182], HB375 [183] and HB300SPX [184]. Такой

выбор предоставляет для верификации предложенной параметрической модели различные типы межмолекулярных взаимодействий с достаточно широким распределением межмолекулярных энергий взаимодействий.

Системы: $\text{CH}_3\text{SH}\dots\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{NO}_2\dots\text{CH}_3\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, нафталин... H_2 , $\text{PH}_3\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CCH}\dots\text{C}_2\text{H}_6$, толуол... C_6H_6 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}\dots$ 1,3,5-триазин, $\text{Cl}_2\dots$ пиридин-N-оксид, диметиламин...ацетальдегид, азидоводород...дифосфен, $\text{CH}_3\text{OH}\dots$ метилцианат, 1,3,5-триан...гексафторбензол, диметиламин...анилин, бутадиин...криптон, метиламин...диметилсульфид, фторфосфин...фуран, перфтордиметилцианоарсин...триметиламин, $\text{CH}_4\dots$ фенол, кластер ацетамида (11 молекул), кластер ацетона (13 молекул), кластер нитрометана (13 молекул).

Все вышеперечисленные наборы использовались для анализа зависимости межатомной обменно-корреляционной энергии, определенной в формализме подхода IQA, от параметрической функции, основанной на специфическом интеграле электронной плотности по поверхности нулевого потока. Также, в случае наборов **DS**, **SS**, **CS**, **VS** рассматривались и другие компоненты энергии связывания – электростатическая часть и энергия деформации. Для получения последней в случае бимолекулярных ассоциатов были дополнительно рассчитаны отдельные молекулы в той же ядерной геометрии; в случае молекулярных кластеров для этих целей использовались только центральные молекулы.

4.2. Параметры расчетов электронной структуры и оптимизации геометрии анализируемых систем.

Расчет систем, входящих в **AA**, **AF** и **FF**, был выполнен с использованием метода Хартри-Фока, а также более высокоуровневых подходов, явно учитывающих электронную корреляцию – методов теории возмущений Мюллера-Плессета [185] и связанных кластеров [186] (CCSD). Выбор такого ряда методов обусловлен интересом к изучению влияния точности учета электронной

корреляции на искомые зависимости. Для корректного описания волновой функции системы использовался базисный набор aug-cc-pVTZ [187, 188].

Расчет бимолекулярных комплексов набора **DS** и **VS** проводился с использованием функционала электронной плотности PBE0 [189] в комбинации с базисом def2-TZVP [190] и учетом дисперсионной поправки Grimme [191, 192]. Использование функционала PBE0 обусловлено выводами недавней работы [193], в которой обсуждаются ошибки различных функционалов DFT при воспроизведении точной электронной плотности, а также наличием соответствующих схем разложения IQA [157] в программе AIMAll [173]. Для подтверждения того факта, что параметризация рассматриваемой модели дает одинаковые результаты для методов post-HF и DFT системы набора **DS** были дополнительно рассчитаны посредством MP2/aug-cc-pVTZ. Базисы aug-cc-pVTZ и def2-TZVP включает в себя аугментированные базисные функции, позволяющие более корректно описать поведение электронов между молекулами при образовании взаимодействий.

Расчет систем набора **CS** включал в себя два этапа: первоначально, проводилась релаксация кристаллической структуры посредством программы CRYSTAL17 [162,163] на уровне PBE0-D3/def2-TZVP. Затем производилась генерация волновой функции для изолированного молекулярного кластера, основанного на фиксированной геометрии из предыдущего расчета посредством программы Gaussian09 Release D.01 [196] с использованием того же метода и базиса.

Для изучения систем наборов **AAS** и **SS**, подразумевавшего получение полной нерелаксированной 2-RDM из CCSD, использовалась собственноручно модифицированная программа MRCC [197]. Ввиду повышенного требования к памяти для бимолекулярных систем набора **SS**, было решено воспользоваться базисным набором cc-pVTZ [187], а также отказаться от полноценной оптимизации, воспользовавшись ранее полученными для набора **DS** геометриями из PBE0.

Подводя итог, используемые для каждого из рассматриваемых наборов уровни теории перечислены в таблице 14.

Таблица 14. Используемые уровни теории и квантовохимические пакеты для получения электронной структуры изучаемых систем.

Набор	Методы	Базис	Программа
AA	HF	aug-cc-pVTZ	Gaussian09 Release D.01 [196]
	MP2		
	MP4SDQ		
	CCSD		
AAS	CCSD	aug-cc-pVTZ	мод. MRCC ver. 2022 [197]
AF	HF	aug-cc-pVTZ	Gaussian09 Release D.01 [196]
	MP2		
	CCSD		
FF	HF	aug-cc-pVTZ	Gaussian09 Release D.01 [196]
	MP2		
	CCSD		
DS	MP2	aug-cc-pVTZ	Gaussian09 Release D.01 [196]
	PBE0	def2TZVP	
SS	CCSD	cc-pVTZ	мод. MRCC ver. 2022 [197]
CS	PBE0	def2TZVP	CRYSTAL17 [162,163] Gaussian09 Release D.01 [196]
VS	PBE0	def2TZVP	CRYSTAL17 [162,163] Gaussian09 Release D.01 [196]

Оптимизация геометрии для всех систем из наборов **AA**, **AF**, **FF**, **DS** и бимолекулярных ассоциатов из **VS** проводилась с использованием очень жестких критериев. Также, для этих систем был проведен анализ нормальных частот колебаний с целью определения типа седловой точки на поверхности потенциальной энергии. Все полученные геометрии соответствовали минимуму на поверхности потенциальной энергии. Для расчетов отдельных молекул из наборов **DS**, **SS**, **CS** и **VS** с целью установления энергии деформации, использовались

оптимизированные ядерные геометрии, а также идентичные методы (MP2 и PBE0) и базисные наборы (aug-cc-pVTZ и def2-TZVP). Вычисление энергии для всех систем посредством PBE0 производилось с использованием наиболее точных сеток интегрирования – ultrafine grids.

4.3. Анализ систем в рамках подхода IQA.

Основы подхода IQA были детально изложены в подразделе 2.2.2. Литературного обзора. Разложение энергии было проведено для всех систем наборов AA, AF, FF, DS, CS и VS на основании разбиения пространства подхода Р. Бейдера «Атомы в молекулах» с помощью программы AIMAll версии 19.02.13 [173]. В рамках данного программного комплекса для всех пост-хартрифовских методов расчет вкладов, требующих обменно-корреляционную часть матрицы плотности второго порядка, происходит с применением приближения Мюллера [123]. Согласно ранее описанной схеме (см. формулу (53) в подразделе 2.2.2 Литературного обзора) член $\rho_2^{XC}(r_1; r_2)$ может быть представлен в терминах натуральных орбиталей и их заселенностей. Приближение Мюллера использует следующий вид для $f(n_p; n_q)$:

$$f(n_p; n_q) = \sqrt{n_p \cdot n_q} \quad (91)$$

В случае использования орбиталей Кона-Шема, определяемых в рамках теории функционала плотности, явного способа получить $\rho_2^{XC}(r_1; r_2)$ нет, однако исходя из функционала $E_{xc}[\rho]$ можно получить обменно-корреляционную энергию в бассейнах $E_{xc}^{DFT}(\Omega)$. Стратегия, используемая в рамках программы AIMAll, заключается в следующем – межатомная обменно-корреляционная энергия $E_x^{\Omega\Omega',KS}$ вычисляется путем применения Хартри-Фоковского обменного оператора к Кон-Шемовским орбиталям (см. выражение (84) раздела 3.2. Обсуждения результатов), внутриатомный вклад получается согласно следующему выражению:

$$E_{xc}^{\Omega\Omega,KS} = E_{xc}^{DFT}(\Omega) - \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} E_x^{\Omega\Omega',KS} \quad (92)$$

В случае систем наборов **AAS** и **SS** для проведения анализа в рамках подхода IQA использовалась программа TWOE [169, 170, 198], позволяющая рассчитать честные обменно-корреляционные вклады исходя из полных матриц 2-RDM. Из-за сложности генерации корректных матриц при работе с несинглетными системами, было решено отказаться от их рассмотрения.

Далее, вклады E_{int}^{AB} , V_{cl}^{AB} и V_{xc}^{AB} рассчитывались как суммы энергий соответствующих пар между выбранным атомом и остальной молекулой (**AF**), атомами двух разных фрагментов (**FF**) или молекул (**DS**, **SS** и бимолекулярных ассоциатов из **VS**) и между атомами центральной молекулы и окружающих молекул (в случае кластеров из **CS** и **VS**). В связи с невозможностью прямого вариационного расчета величин E_{bind} и E_{def} для кластеров из **CS** и **VS** (поскольку кластер без центральной молекулы нельзя считать свободными от межмолекулярных взаимодействий) использовалось приближение на основе IQA. Члены E_{bind} и E_{def} оценивались как разности соответствующих энергий (полной электронной для E_{bind} и собственной энергии для E_{def}) центральной молекулы в связанном (в кластере) и изолированном состояниях, умноженные на два для масштабирования полученной молекулярной энергии до уровня бимолекулярных наборов. Недавно было обнаружено, что значения E_{bind} , рассчитанные с помощью этого простого подхода, находятся в достаточно хорошем согласии с энергиями кристаллической решетки E_{coh} [199].

Для получения мультипольного разложения V_{cl}^{AB} были внесены необходимые изменения в программный код Multiwfn версии 3.6 [167], позволяющие получать моменты для Бейдеровских атомных бассейнов вплоть до октуполей включительно.

4.4. Топологический анализ функции $f_{\delta}(r_{\Omega})$ и $\rho(r)$ изучаемых систем.

Для изучения функции делокализационной плотности были внесены необходимые изменения в программный код Multiwfn версии 3.6 [167],

позволяющие получать распределение данной функции в любой задаваемой системе, а также проводить полноценный топологический анализ соответствующего скалярного поля.

Топологический анализ функции электронной плотности и расчет интегралов функции электронной плотности по межатомным поверхностям проводился с помощью собственноручно написанного программного обеспечения, базирующегося на модифицированном коде Multiwfn версии 3.6 [167]. Из-за несовершенства изначально встроенного алгоритма генерации точек, описывающих межатомные поверхности (см. раздел 3.5 Обсуждения результатов) был использован новый подход, основанный на бисекции (для описания каждой поверхности использовался набор из 20000 отрезков), также был разработан и верифицирован алгоритм получения сетки интегрирования на поверхности и вычисления векторов нормалей в каждом из узлов сетки.

Все предполагаемые критические точки (3;-1) были найдены и набор критических точек для каждой системы удовлетворял выражению Пуанкаре — Хопфа [200].

Оптимизация моделей (85) из раздела 3.4 и (90) из раздела 3.6 производилась с помощью библиотеки SciPy языка программирования Python. Наилучшие коэффициенты детерминации были найдены в ходе итеративной процедуры, которая включала в себя оптимизацию параметров p_1 и p_2 методом Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (BFGS) [201–204] с последующим поиском коэффициентов k и b методом наименьших квадратов. Значение коэффициента R^2 использовалось на каждом шаге в качестве результата функции, для которой необходимо найти максимум с помощью оптимизации параметров p_1 и p_2 методом BFGS. Получение численных градиентов производилось по 3 точкам. В качестве критерия остановки алгоритма использовалась условие достижения нормой численно вычисляемого градиента значения 10^{-3} и ниже.

5. Выводы.

1. Найдена и продемонстрирована взаимосвязь между изменениями во внутренней структуре топологического атома и реорганизацией электронов на межатомной поверхности нулевого потока электронной плотности.
2. Предложена новая метрика прочности связывающих взаимодействий, определяемых в рамках теории "Атомы в Молекулах", основанная на интеграле электронной плотности по межатомной поверхности.
3. Впервые показано, что прочность топологического связывания является отражением феномена делокализации в реальном пространстве и позволяет оценить обменно-корреляционный вклад в энергию взаимодействия топологических фрагментов.
4. На основании комбинации мультипольного разложения электростатического потенциала и оценок прочности топологического связывания разработан метод оценки вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия, конвенционально определяемых в рамках подхода "Взаимодействующие Квантовые Атомы" через вычисление матриц плотности второго порядка.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Дальнейшее развитие выбранной темы кандидатского исследования предусматривает два глобальных и равнозначных направления. Одно из них связано с нахождением строгого теоретического обоснования – вывода соответствующих аналитических выражений для параметров, найденных в процессе оптимизации модели, с целью более глубокого понимания зависимости между электронной плотностью – скалярным полем, определенным в реальном пространстве, и обменно-корреляционными эффектами. Также, аналитический вывод может помочь объяснить проблемы, встреченные при попытках описать прочные внутримолекулярные взаимодействия в случае многоатомных систем, что потенциально позволит расширить круг применимости предложенной модели.

Второе направление связано с развитием практического применения модели для восстановления компонент энергии невалентных взаимодействий. Ввиду

существенно более низкой ресурсозатратности, предложенный метод может быть использован в качестве альтернативы стандартным алгоритмам подхода IQA для анализа межмолекулярных взаимодействий в супрамолекулярных ассоциатах. Более того, ввиду отсутствия необходимости в двухчастичной матрице плотности, разработанная параметрическая модель может быть использована целиком в отрыве от квантовохимических расчетов функции состояния системы, опираясь непосредственно только на экспериментальную электронную плотность, восстановленную по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения.

6. Список литературы

1. Neumann J. von *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* / J. von Neumann – Princeton University Press, 1955. – 462с.
2. Ruedenberg K. *The Physical Nature of the Chemical Bond* / Ruedenberg K. // *Reviews of Modern Physics* – 1962. – Vol. 34 – № 2 – P.326–376.
3. Piela L. *Ideas of Quantum Chemistry* / L. Piela – Elsevier, 2006. – 1121с.
4. Hylleraas E.A. *Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium* / Hylleraas E.A. // *Zeitschrift für Physik* – 1929. – Vol. 54 – № 5 – P.347–366.
5. Wilson S. *Electron Correlation in Molecules* / S. Wilson – Courier Corporation, 2014. – 305с.
6. Rabideau P.W. *Buckybowls: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Related to the Buckminsterfullerene Surface* / Rabideau P.W., Sygula A. // *Accounts of Chemical Research* – 1996. – Vol. 29 – № 5 – P.235–242.
7. Palumbo M. *Ab initio electronic and optical spectra of free-base porphyrins: The role of electronic correlation* / Palumbo M., Hogan C., Sottile F., Bagalá P., Rubio A. // *The Journal of Chemical Physics* – 2009. – Vol. 131 – № 8 – P.084102.
8. Zou L.-J. *Electronic structure and states in two-dimensional triangular cobalt oxides: The role of electronic correlation* / Zou L.-J., Wang J.-L., Zeng Z. // *Physical Review B* – 2004. – Vol. 69 – № 13 – P.132505.
9. Brito W.H. *Dynamic electronic correlation effects in NbO₂ as compared to VO₂* / Brito W.H., Aguiar M.C.O., Haule K., Kotliar G. // *Physical Review B* – 2017. – Vol. 96 – № 19 – P.195102.
10. Giovannetti G. *Electronic correlation effects in superconducting picene from ab initio calculations* / Giovannetti G., Capone M. // *Physical Review B* – 2011. – Vol. 83 – № 13 – P.134508.
11. Autumn K. *Adhesive force of a single gecko foot-hair* / Autumn K., Liang Y.A., Hsieh S.T., Zesch W., Chan W.P., Kenny T.W., Fearing R., Full R.J. // *Nature* – 2000. – Vol. 405 – № 6787 – P.681–685.

12. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* / R. F. W. Bader – Oxford, New York: Oxford University Press, 1994. – 456c.
13. Blanco M.A. *Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules* / Blanco M.A., Martín Pendás A., Francisco E. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2005. – Vol. 1 – № 6 – P.1096–1109.
14. Martín Pendás A. *Binding Energies of First Row Diatomics in the Light of the Interacting Quantum Atoms Approach* / Martín Pendás A., Francisco E., Blanco M.A. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110 – № 47 – P.12864–12869.
15. García-Revilla M.A. *Chemical Interactions and Spin Structure in (O₂)₄: Implications for the ϵ -O₂ Phase* / García-Revilla M.A., Francisco E., Martín Pendás A., Recio J.M., Bartolomei M., Hernández M.I., Campos-Martínez J., Carmona-Novillo E., Hernández-Lamonedá R. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2013. – Vol. 9 – № 5 – P.2179–2188.
16. Belyakov A.V. *Determination of the molecular structure of gaseous proline by electron diffraction, supported by microwave and quantum chemical data* / Belyakov A.V., Gureev M.A., Garabadzhiu A.V., Losev V.A., Rykov A.N. // *Structural Chemistry* – 2015. – Vol. 26 – № 5 – P.1489–1500.
17. Bartashevich E.V. *An anatomy of intramolecular atomic interactions in halogen-substituted trinitromethanes* / Bartashevich E.V., Pendás Á.M., Tsirelson V.G. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2014. – Vol. 16 – № 31 – P.16780–16789.
18. Foroutan-Nejad C. *Multi-center covalency: revisiting the nature of anion– π interactions* / Foroutan-Nejad C., Badri Z., Marek R. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2015. – Vol. 17 – № 45 – P.30670–30679.
19. Sagan F. *Non-Covalent Interactions in Hydrogen Storage Materials LiN(CH₃)₂BH₃ and KN(CH₃)₂BH₃* / Sagan F., Filas R., Mitoraj M.P. // *Crystals* – 2016. – Vol. 6 – № 3 – P.28.
20. Alkorta I. *Charged versus Neutral Hydrogen-Bonded Complexes: Is There a Difference in the Nature of the Hydrogen Bonds?* / Alkorta I., Mata I., Molins E.,

- Espinosa E. // *Chemistry – A European Journal* – 2016. – Vol. 22 – № 27 – P.9226–9234.
21. Romero-Montalvo E. Cooperative and anticooperative effects in resonance assisted hydrogen bonds in merged structures of malondialdehyde / Romero-Montalvo E., Guevara-Vela J.M., Costales A., Pendás Á.M., Rocha-Rinza T. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Vol. 19 – № 1 – P.97–107.
22. Alkorta I. An Interacting Quantum Atoms (IQA) and Relative Energy Gradient (REG) Study of the Halogen Bond with Explicit Analysis of Electron Correlation / Alkorta I., Silva A.F., Popelier P.L.A. // *Molecules* – 2020. – Vol. 25 – № 11 – P.2674.
23. Eskandari K. Does Fluorine Participate in Halogen Bonding? / Eskandari K., Lesani M. // *Chemistry – A European Journal* – 2015. – Vol. 21 – № 12 – P.4739–4746.
24. Cukrowski I. Physical Nature of Interactions in ZnII Complexes with 2,2'-Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies / Cukrowski I., Lange J.H. de, Mitoraj M. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2014. – Vol. 118 – № 3 – P.623–637.
25. Alkorta I. Trapping CO₂ by Adduct Formation with Nitrogen Heterocyclic Carbenes (NHCs): A Theoretical Study / Alkorta I., Montero-Campillo M.M., Elguero J. // *Chemistry – A European Journal* – 2017. – Vol. 23 – № 44 – P.10604–10609.
26. Barquera-Lozada J.E. Torquoselectivity in Cyclobutene Ring Openings and the Interatomic Interactions That Control Them / Barquera-Lozada J.E. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2016. – Vol. 120 – № 42 – P.8450–8460.
27. Alkorta I. An interacting quantum atom study of model SN₂ reactions (X–···CH₃X, X = F, Cl, Br, and I) / Alkorta I., Thacker J.C.R., Popelier P.L.A. // *Journal of Computational Chemistry* – 2018. – Vol. 39 – № 10 – P.546–556.
28. Cukrowski I. On the Stability of Cis- and Trans-2-Butene Isomers. An Insight Based on the FAMSEC, IQA, and ETS-NOCV Schemes / Cukrowski I., Sagan F., Mitoraj M.P. // *Journal of Computational Chemistry* – 2016. – Vol. 37 – № 32 – P.2783–2798.

29. Maxwell P.I. Unfavorable regions in the ramachandran plot: Is it really steric hindrance? The interacting quantum atoms perspective / Maxwell P.I., Popelier P.L.A. // *Journal of Computational Chemistry* – 2017. – Vol. 38 – № 29 – P.2459–2474.
30. Waerder B. Pentafluoroethyl-substituted α -silanes: model compounds for new insights / Waerder B., Steinhauer S., Bader J., Neumann B., Stammler H.-G., Vishnevskiy Y.V., Hoge B., Mitzel N.W. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 44 – № 29 – P.13347–13358.
31. Pendás A.M. Bond Paths as Privileged Exchange Channels / Pendás A.M., Francisco E., Blanco M.A., Gatti C. // *Chemistry – A European Journal* – 2007. – Vol. 13 – № 33 – P.9362–9371.
32. Jabłoński M. Bond paths between distant atoms do not necessarily indicate dominant interactions / Jabłoński M. // *Journal of Computational Chemistry* – 2018. – Vol. 39 – № 26 – P.2183–2195.
33. Soukup R.W. Historical Aspects of the Chemical Bond. Chemical Relationality versus Physical Objectivity / Soukup R.W. // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* – 2005. – Vol. 136 – № 6 – P.803–818.
34. Harary F. *Graph Theory* / F. Harary – Cambridge, Mass: CRC Press, 1994. – 288c.
35. Jiao Z. Review of recent developments of quantitative structure-property relationship models on fire and explosion-related properties / Jiao Z., Escobar-Hernandez H.U., Parker T., Wang Q. // *Process Safety and Environmental Protection* – 2019. – Vol. 129 – P.280–290.
36. Le T. Quantitative Structure–Property Relationship Modeling of Diverse Materials Properties / Le T., Epa V.C., Burden F.R., Winkler D.A. // *Chemical Reviews* – 2012. – Vol. 112 – № 5 – P.2889–2919.
37. Cavasotto C.N. Machine Learning Toxicity Prediction: Latest Advances by Toxicity End Point / Cavasotto C.N., Scardino V. // *ACS Omega* – 2022. – Vol. 7 – № 51 – P.47536–47546.
38. Taylor R.D. A review of protein-small molecule docking methods / Taylor R.D., Jewsbury P.J., Essex J.W. // *Journal of Computer-Aided Molecular Design* – 2002. – Vol. 16 – № 3 – P.151–166.

39. Verdonk M.L. Improved protein–ligand docking using GOLD / Verdonk M.L., Cole J.C., Hartshorn M.J., Murray C.W., Taylor R.D. // *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* – 2003. – Vol. 52 – № 4 – P.609–623.
40. Subramanian V. Molecular mechanics studies on polypropylene and polymethylmethacrylate polymers / Subramanian V., Samuel Asirvatham P., Balakrishnan R., Ramasami T. // *Chemical Physics Letters* – 2001. – Vol. 342 – № 5 – P.603–609.
41. Bensaid M.O. Molecular mechanics investigation of some acrylic polymers using SPASIBA force field / Bensaid M.O., Ghalouci L., Hiadsi S., Lakhdari F., Benharrats N., Vergoten G. // *Vibrational Spectroscopy* – 2014. – Vol. 74 – P.20–32.
42. Tanaka F. Estimation of the Elastic Modulus of Cellulose Crystal by Molecular Mechanics Simulation / Tanaka F., Iwata T. // *Cellulose* – 2006. – Vol. 13 – № 5 – P.509–517.
43. Mokashi V.V. A study on the tensile response and fracture in carbon nanotube-based composites using molecular mechanics / Mokashi V.V., Qian D., Liu Y. // *Composites Science and Technology* – 2007. – Vol. 67 – № 3 – P.530–540.
44. Lordi V. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube–polymer composites / Lordi V., Yao N. // *Journal of Materials Research* – 2000. – Vol. 15 – № 12 – P.2770–2779.
45. Wang L.-P. A Polarizable QM/MM Explicit Solvent Model for Computational Electrochemistry in Water / Wang L.-P., Van Voorhis T. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2012. – Vol. 8 – № 2 – P.610–617.
46. Lewis G.N. Valence and the Structure of Atoms and Molecules / G. N. Lewis – Dover Publications Inc., 1966. Вып. New edition– 172с.
47. Gillespie R.J. Inorganic stereochemistry / Gillespie R.J., Nyholm R.S. // *Quarterly Reviews, Chemical Society* – 1957. – Vol. 11 – № 4 – P.339–380.
48. Landau L.D. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory / L. D. Landau, E. M. Lifshitz – Butterworth-Heinemann, 1981. Вып. 3rd edition– 698с.
49. Szabo A. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory / A. Szabo, N. S. Ostlund – Courier Corporation, 1996.– 484с.

50. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / Fock V. // Zeitschrift für Physik – 1930. – Vol. 61 – № 1 – P.126–148.
51. Carlson B.C. Orthogonalization Procedures and the Localization of Wannier Functions / Carlson B.C., Keller J.M. // Physical Review – 1957. – Vol. 105 – № 1 – P.102–103.
52. Boys S.F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another / Boys S.F. // Reviews of Modern Physics – 1960. – Vol. 32 – № 2 – P.296–299.
53. Edmiston C. Localized Atomic and Molecular Orbitals. II / Edmiston C., Ruedenberg K. // The Journal of Chemical Physics – 1965. – Vol. 43 – № 10 – P.S97–S116.
54. Pipek J. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions / Pipek J., Mezey P.G. // The Journal of Chemical Physics – 1989. – Vol. 90 – № 9 – P.4916–4926.
55. Sironi M. Extremely localized molecular orbitals: theory and applications / Sironi M., Genoni A., Civera M., Pieraccini S., Ghitti M. // Theoretical Chemistry Accounts – 2007. – Vol. 117 – № 5 – P.685–698.
56. Weinhold F. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts / Weinhold F., Landis C.R. // Chemistry Education Research and Practice – 2001. – Vol. 2 – № 2 – P.91–104.
57. Tremblay J.C. Is there a unique way of localizing molecular orbitals, and why not / ed. S. Grabowsky. Berlin, Boston: De Gruyter, 2021. – 113–128c.
58. Grabowski S.J. Non-covalent interactions - QTAIM and NBO analysis / Grabowski S.J. // Journal of Molecular Modeling – 2013. – Vol. 19 – № 11 – P.4713–4721.
59. Popelier P.L.A. On the full topology of the Laplacian of the electron density / Popelier P.L.A. // Coordination Chemistry Reviews – 2000. – Vol. 197 – № 1 – P.169–189.

60. Becke A.D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / Becke A.D., Edgecombe K.E. // *The Journal of Chemical Physics* – 1990. – Vol. 92 – № 9 – P.5397–5403.
61. Murray J.S. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions / Murray J.S., Politzer P. // *WIREs Computational Molecular Science* – 2017. – Vol. 7 – № 6 – P.e1326.
62. Koritsanszky T.S. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis / Koritsanszky T.S., Coppens P. // *Chemical Reviews* – 2001. – Vol. 101 – № 6 – P.1583–1628.
63. Pendás A.M. Non-nuclear Maxima of the Electron Density / Pendás A.M., Blanco M.A., Costales A., Sánchez P.M., Luaña V. // *Physical Review Letters* – 1999. – Vol. 83 – № 10 – P.1930–1933.
64. Shahbazian S. Why Bond Critical Points Are Not “Bond” Critical Points / Shahbazian S. // *Chemistry – A European Journal* – 2018. – Vol. 24 – № 21 – P.5401–5405.
65. Haaland A. Topological Analysis of Electron Densities: Is the Presence of an Atomic Interaction Line in an Equilibrium Geometry a Sufficient Condition for the Existence of a Chemical Bond? / Haaland A., Shorokhov D.J., Tverdova N.V. // *Chemistry – A European Journal* – 2004. – Vol. 10 – № 18 – P.4416–4421.
66. Cioslowski J. Topological properties of electron density in search of steric interactions in molecules: electronic structure calculations on ortho-substituted biphenyls / Cioslowski J., Mixon S.T. // *Journal of the American Chemical Society* – 1992. – Vol. 114 – № 11 – P.4382–4387.
67. Cerpa E. The Implications of Symmetry of the External Potential on Bond Paths / Cerpa E., Krapp A., Vela A., Merino G. // *Chemistry – A European Journal* – 2008. – Vol. 14 – № 33 – P.10232–10234.
68. Bader R.F.W. The characterization of atomic interactions / Bader R.F.W., Essén H. // *The Journal of Chemical Physics* – 1984. – Vol. 80 – № 5 – P.1943–1960.

69. Silva Lopez C. Bond Ellipticity as a Measure of Electron Delocalization in Structure and Reactivity / Silva Lopez C., R. de Lera A. // *Current Organic Chemistry* – 2011. – Vol. 15 – № 20 – P.3576–3593.
70. Ananyev I.V. A chemist's point of view: the noncylindrical symmetry of electron density means nothing but still means something / Ananyev I.V., Lyssenko K.A. // *Mendeleev Communications* – 2016. – Vol. 26 – № 4 – P.338–340.
71. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chemical Physics Letters* – 1998. – Vol. 285 – P.170–173.
72. Boyd R.J. Hydrogen bonding between nitriles and hydrogen halides and the topological properties of molecular charge distributions / Boyd R.J., Choi S.C. // *Chemical Physics Letters* – 1986. – Vol. 129 – № 1 – P.62–65.
73. Parthasarathi R. Bader's and Reactivity Descriptors' Analysis of DNA Base Pairs / Parthasarathi R., Amutha R., Subramanian V., Nair B.U., Ramasami T. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2004. – Vol. 108 – № 17 – P.3817–3828.
74. Parthasarathi R. Hydrogen Bonding without Borders: An Atoms-in-Molecules Perspective / Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110 – № 10 – P.3349–3351.
75. Mata I. Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen bonded complexes under external electric fields / Mata I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E. // *Chemical Physics Letters* – 2011. – Vol. 507 – № 1 – P.185–189.
76. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / Hirshfeld F.L. // *Theoretica chimica acta* – 1977. – Vol. 44 – № 2 – P.129–138.
77. McKinnon J.J. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals / McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // *Chemistry – A European Journal* – 1998. – Vol. 4 – № 11 – P.2136–2141.
78. Blatov * V.A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / Blatov * V.A. // *Crystallography Reviews* – 2004. – Vol. 10 – № 4 – P.249–318.

79. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book // под ред. V. Gold. – Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. Вып. 4.
80. Местечкин М. Метод матрицы плотности в теории молекул / М. Местечкин – Наукова думка, 1977. – 352с.
81. McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics / R. McWeeny – London: Academic Press, 1992. Вып. 2nd edition – 573с.
82. Bader R.F.W. Fluctuation and correlation of electrons in molecular systems / Bader R.F.W., Stephens M.E. // Chemical Physics Letters – 1974. – Vol. 26 – № 3 – P.445–449.
83. Bader R.F.W. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules / Bader R.F.W., Stephens M.E. // Journal of the American Chemical Society – 1975. – Vol. 97 – № 26 – P.7391–7399.
84. Savin A. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure / Savin A., Jepsen O., Flad J., Andersen O.K., Preuss H., Schnering H.G. von // Angewandte Chemie International Edition in English – 1992. – Vol. 31 – № 2 – P.187–188.
85. Thomas L.H. The calculation of atomic fields / Thomas L.H. // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society – 1927. – Vol. 23 – № 5 – P.542–548.
86. Martín Pendás Á. Electron Pairing Descriptors Theoretical Chemistry and Computational Modelling // под ред. Á. Martín Pendás, J. Contreras-García. Cham: Springer International Publishing, 2023. – 103–173с.
87. Schmider H.L. Chemical content of the kinetic energy density / Schmider H.L., Becke A.D. // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM – 2000. – Vol. 527 – № 1 – P.51–61.
88. Schmider H.L. Two functions of the density matrix and their relation to the chemical bond / Schmider H.L., Becke A.D. // The Journal of Chemical Physics – 2002. – Vol. 116 – № 8 – P.3184–3193.

89. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Physical Review Letters* – 1996. – Vol. 77 – № 18 – P.3865–3868.
90. Boto R.A. Interpretation of the reduced density gradient / Boto R.A., Contreras-García J., Tierny J., Piquemal J.-P. // *Molecular Physics* – 2016. – Vol. 114 – № 7–8 – P.1406–1414.
91. Laplaza R. NCIPLLOT and the analysis of noncovalent interactions using the reduced density gradient / Laplaza R., Peccati F., A. Boto R., Quan C., Carbone A., Piquemal J.-P., Maday Y., Contreras-García J. // *WIREs Computational Molecular Science* – 2021. – Vol. 11 – № 2 – P.e1497.
92. Boto R.A. NCIPLLOT4: Fast, Robust, and Quantitative Analysis of Noncovalent Interactions / Boto R.A., Peccati F., Laplaza R., Quan C., Carbone A., Piquemal J.-P., Maday Y., Contreras-García J. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2020. – Vol. 16 – № 7 – P.4150–4158.
93. Contreras-García J. Analysis of Hydrogen-Bond Interaction Potentials from the Electron Density: Integration of Noncovalent Interaction Regions / Contreras-García J., Yang W., Johnson E.R. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2011. – Vol. 115 – № 45 – P.12983–12990.
94. Saleh G. Energetics of non-covalent interactions from electron and energy density distributions / Saleh G., Gatti C., Lo Presti L. // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2015. – Vol. 1053 – P.53–59.
95. Hayes I.C. An intermolecular perturbation theory for the region of moderate overlap / Hayes I.C., Stone A.J. // *Molecular Physics* – 1984. – Vol. 53 – № 1 – P.83–105.
96. Karafiloglou P. UNDERSTANDING DELOCALIZATION AND HYPERCONJUGATION IN TERMS OF (COVALENT AND IONIC) RESONANCE STRUCTURES / Karafiloglou P. // *Chemistry Education Research and Practice* – 2002. – Vol. 3 – № 2 – P.119–127.
97. London F. On some properties and applications of molecular forces *World Scientific Series in 20th Century Chemistry* / WORLD SCIENTIFIC, 2000. – 400–422c.

98. Neto N. Lattice dynamics of molecular crystals using atom—atom and multipole—multipole potentials / Neto N., Righini R., Califano S., Walmsley S.H. // *Chemical Physics* – 1978. – Vol. 29 – № 1 – P.167–179.
99. Cipriani J. Cartesian expressions for electric multipole moment operators / Cipriani J., Silvi B. // *Molecular Physics* – 1982. – Vol. 45 – № 2 – P.259–272.
100. Anderson C.R. An Implementation of the Fast Multipole Method without Multipoles / Anderson C.R. // *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* – 1992. – Vol. 13 – № 4 – P.923–947.
101. Shimada J. Efficient calculations of coulombic interactions in biomolecular simulations with periodic boundary conditions / Shimada J., Kaneko H., Takada T. // *Journal of Computational Chemistry* – 1993. – Vol. 14 – № 7 – P.867–878.
102. Ladd A.J.C. Monte-Carlo simulation of water / Ladd A.J.C. // *Molecular Physics* – 1977. – Vol. 33 – № 4 – P.1039–1050.
103. Jeziorski B. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes / Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. // *Chemical Reviews* – 1994. – Vol. 94 – № 7 – P.1887–1930.
104. Sherrill C.D. Energy Component Analysis of π Interactions / Sherrill C.D. // *Accounts of Chemical Research* – 2013. – Vol. 46 – № 4 – P.1020–1028.
105. Szalewicz K. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces / Szalewicz K. // *WIREs Computational Molecular Science* – 2012. – Vol. 2 – № 2 – P.254–272.
106. Stone A. *The Theory of Intermolecular Forces* / A. Stone – Oxford, New York: Oxford University Press, 2013. Вып. Second Edition– 352с.
107. Glendening E.D. Natural bond orbital methods / Glendening E.D., Landis C.R., Weinhold F. // *WIREs Computational Molecular Science* – 2012. – Vol. 2 – № 1 – P.1–42.
108. Hobza P. *Non-covalent Interactions: Theory and Experiment* / P. Hobza, K. Müller-Dethlefs – Royal Society of Chemistry, 2010.– 239с.

109. Boys S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / Boys S.F., Bernardi F. // *Molecular Physics* – 1970. – Vol. 19 – № 4 – P.553–566.
110. Bickelhaupt F.M. *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry* John Wiley & Sons, Ltd, 2000. – 1–86c.
111. Su P. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions / Su P., Li H. // *The Journal of Chemical Physics* – 2009. – Vol. 131 – № 1 – P.014102.
112. Glendening E.D. Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions / Glendening E.D., Streitwieser A. // *The Journal of Chemical Physics* – 1994. – Vol. 100 – № 4 – P.2900–2909.
113. Mitoraj M. Applications of natural orbitals for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules / Mitoraj M., Michalak A. // *Journal of Molecular Modeling* – 2008. – Vol. 14 – № 8 – P.681–687.
114. Morokuma K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. $C=O \cdots H-O$ Hydrogen Bond in $H_2CO \cdots H_2O$ and $H_2CO \cdots 2H_2O$ / Morokuma K. // *The Journal of Chemical Physics* – 1971. – Vol. 55 – № 3 – P.1236–1244.
115. Kitaura K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation / Kitaura K., Morokuma K. // *International Journal of Quantum Chemistry* – 1976. – Vol. 10 – № 2 – P.325–340.
116. Bader R.F.W. Properties of Atoms in Molecules: Caged Atoms and the Ehrenfest Force / Bader R.F.W., Fang D.-C. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2005. – Vol. 1 – № 3 – P.403–414.
117. Magnoli D.E. Obtaining self-consistent wave functions which satisfy the virial theorem / Magnoli D.E., Murdoch J.R. // *International Journal of Quantum Chemistry* – 1982. – Vol. 22 – № 6 – P.1249–1262.
118. McWeeny R. *Separability in Quantum Mechanics Topics in Molecular Organization and Engineering* // под ред. R. McWeeny, J. Maruani, Y.G. Smeyers, S. Wilson. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. – 7–26c.

119. Francisco E. A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules / Francisco E., Martín Pendás A., Blanco M.A. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2006. – Vol. 2 – № 1 – P.90–102.
120. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / Dunning T.H. // *The Journal of Chemical Physics* – 1989. – Vol. 90 – № 2 – P.1007–1023.
121. García-Revilla M. Performance of the Density Matrix Functional Theory in the Quantum Theory of Atoms in Molecules / García-Revilla M., Francisco E., Costales A., Martín Pendás A. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2012. – Vol. 116 – № 4 – P.1237–1250.
122. BUIJSE M.A. An approximate exchange-correlation hole density as a functional of the natural orbitals / BUIJSE M.A., BAERENDS E.J. // *Molecular Physics* – 2002. – Vol. 100 – № 4 – P.401–421.
123. Müller A.M.K. Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices / Müller A.M.K. // *Physics Letters A* – 1984. – Vol. 105 – № 9 – P.446–452.
124. Goedecker S. Natural Orbital Functional for the Many-Electron Problem / Goedecker S., Umrigar C.J. // *Physical Review Letters* – 1998. – Vol. 81 – № 4 – P.866–869.
125. Csányi G. Tensor product expansions for correlation in quantum many-body systems / Csányi G., Arias T.A. // *Physical Review B* – 2000. – Vol. 61 – № 11 – P.7348–7352.
126. Staroverov V.N. Assessment of simple exchange-correlation energy functionals of the one-particle density matrix / Staroverov V.N., Scuseria G.E. // *The Journal of Chemical Physics* – 2002. – Vol. 117 – № 6 – P.2489–2495.
127. Gritsenko O. An improved density matrix functional by physically motivated repulsive corrections / Gritsenko O., Pernal K., Baerends E.J. // *The Journal of Chemical Physics* – 2005. – Vol. 122 – № 20 – P.204102.

128. Cukrowski I. Reliability of interacting quantum atoms (IQA) data computed from post-HF densities: impact of the approximation used / Cukrowski I., Polestshuk P.M. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – Vol. 19 – № 25 – P.16375–16386.
129. Baerends E.J. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory / Baerends E.J., Gritsenko O.V. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 1997. – Vol. 101 – № 30 – P.5383–5403.
130. Popelier P.L.A. Atom–atom partitioning of intramolecular and intermolecular Coulomb energy / Popelier P.L.A., Kosov D.S. // *The Journal of Chemical Physics* – 2001. – Vol. 114 – № 15 – P.6539–6547.
131. Buckingham A.D. Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces John Wiley & Sons, Ltd, 1967. – 107–142c.
132. Jara-Cortés J. Energetic Analysis of Conjugated Hydrocarbons Using the Interacting Quantum Atoms Method / Jara-Cortés J., Hernández-Trujillo J. // *Journal of Computational Chemistry* – 2018. – Vol. 39 – № 18 – P.1103–1111.
133. Badri Z. Unification of ground-state aromaticity criteria – structure, electron delocalization, and energy – in light of the quantum chemical topology / Badri Z., Foroutan-Nejad C. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Vol. 18 – № 17 – P.11693–11699.
134. Pendás A.M. Real space bond orders are energetic descriptors / Pendás A.M., Francisco E. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2018. – Vol. 20 – № 23 – P.16231–16237.
135. Outeiral C. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space / Outeiral C., Vincent M.A., Pendás Á.M., Popelier P.L.A. // *Chemical Science* – 2018. – Vol. 9 – № 25 – P.5517–5529.
136. García-Revilla M. Nature of Chemical Interactions from the Profiles of Electron Delocalization Indices / García-Revilla M., Popelier P.L.A., Francisco E., Martín Pendás Á. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2011. – Vol. 7 – № 6 – P.1704–1711.

137. García-Revilla M. Domain-Averaged Exchange-Correlation Energies as a Physical Underpinning for Chemical Graphs / García-Revilla M., Francisco E., Popelier P.L.A., Pendás A.M. // *ChemPhysChem* – 2013. – Vol. 14 – № 6 – P.1211–1218.
138. Menéndez-Crespo D. Real-Space In Situ Bond Energies: Toward A Consistent Energetic Definition of Bond Strength / Menéndez-Crespo D., Costales A., Francisco E., Martín Pendás Á. // *Chemistry – A European Journal* – 2018. – Vol. 24 – № 36 – P.9101–9112.
139. Larsson J.A. Theoretical verification and extension of the McKean relationship between bond lengths and stretching frequencies / Larsson J.A., Cremer D. // *Journal of Molecular Structure* – 1999. – Vol. 485–486 – P.385–407.
140. Pendás A.M. Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions / Pendás A.M., Blanco M.A., Francisco E. // *Journal of Computational Chemistry* – 2007. – Vol. 28 – № 1 – P.161–184.
141. Suárez D. Application of the Interacting Quantum Atoms Approach to the S66 and Ionic-Hydrogen-Bond Datasets for Noncovalent Interactions / Suárez D., Díaz N., Francisco E., Martín Pendás A. // *ChemPhysChem* – 2018. – Vol. 19 – № 8 – P.973–987.
142. Hobza P. Calculations on Noncovalent Interactions and Databases of Benchmark Interaction Energies / Hobza P. // *Accounts of Chemical Research* – 2012. – Vol. 45 – № 4 – P.663–672.
143. Řezáč J. S66: A Well-balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures / Řezáč J., Riley K.E., Hobza P. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2011. – Vol. 7 – № 8 – P.2427–2438.
144. McDonagh J.L. Quantifying Electron Correlation of the Chemical Bond / McDonagh J.L., Silva A.F., Vincent M.A., Popelier P.L.A. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2017. – Vol. 8 – № 9 – P.1937–1942.
145. Tiana D. An Interacting Quantum Atoms Analysis of the Metal–Metal Bond in $[M_2(CO)_8]_n$ Systems / Tiana D., Francisco E., Macchi P., Sironi A., Martín Pendás A. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2015. – Vol. 119 – № 10 – P.2153–2160.

146. Bartashevich E. Understanding the bifurcated halogen bonding $N\cdots Hal\cdots N$ in bidentate diazaheterocyclic compounds / Bartashevich E., Troitskaya E., Pendás Á.M., Tsirelson V. // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2015. – Vol. Complete – № 1053 – P.229–237.
147. Guevara-Vela J.M. Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer / Guevara-Vela J.M., Romero-Montalvo E., Gómez V.A.M., Chávez-Calvillo R., García-Revilla M., Francisco E., Pendás Á.M., Rocha-Rinza T. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Vol. 18 – № 29 – P.19557–19566.
148. Vener M.V. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. // *Journal of Computational Chemistry* – 2012. – Vol. 33 – № 29 – P.2303–2309.
149. Alkorta I. Bond Length–Electron Density Relationships: From Covalent Bonds to Hydrogen Bond Interactions / Alkorta I., Rozas I., Elguero J. // *Structural Chemistry* – 1998. – Vol. 9 – № 4 – P.243–247.
150. Poater J. A Model of the Chemical Bond Must Be Rooted in Quantum Mechanics, Provide Insight, and Possess Predictive Power / Poater J., Solà M., Bickelhaupt F.M. // *Chemistry – A European Journal* – 2006. – Vol. 12 – № 10 – P.2902–2905.
151. Matta C.F. Hydrogen–Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals / Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R.F.W. // *Chemistry – A European Journal* – 2003. – Vol. 9 – № 9 – P.1940–1951.
152. Dillen J. Congested molecules. Where is the steric repulsion? An analysis of the electron density by the method of interacting quantum atoms / Dillen J. // *International Journal of Quantum Chemistry* – 2013. – Vol. 113 – № 18 – P.2143–2153.
153. Eskandari K. Hydrogen–hydrogen interaction in planar biphenyl: A theoretical study based on the interacting quantum atoms and Hirshfeld atomic energy partitioning methods / Eskandari K., Alsenoy C.V. // *Journal of Computational Chemistry* – 2014. – Vol. 35 – № 26 – P.1883–1889.
154. *Density Matrices and Density Functionals: Proceedings of the A. John Coleman Symposium* // под ред. R.M. Erdahl, V.H.S. Jr. – Springer Netherlands, 1987.

155. Bader R.F.W. Quantum topology of molecular charge distributions. III. The mechanics of an atom in a molecule / Bader R.F.W. // *The Journal of Chemical Physics* – 1980. – Vol. 73 – № 6 – P.2871–2883.
156. Romanova A. Estimations of energy of noncovalent bonding from integrals over interatomic zero-flux surfaces: Correlation trends and beyond / Romanova A., Lyssenko K., Ananyev I. // *Journal of Computational Chemistry* – 2018. – Vol. 39 – № 21 – P.1607–1616.
157. Tognetti V. On the physical role of exchange in the formation of an intramolecular bond path between two electronegative atoms / Tognetti V., Joubert L. // *The Journal of Chemical Physics* – 2013. – Vol. 138 – № 2 – P.024102.
158. Francisco E. A multipolar approach to the interatomic covalent interaction energy / Francisco E., Menéndez Crespo D., Costales A., Martín Pendás Á. // *Journal of Computational Chemistry* – 2017. – Vol. 38 – № 11 – P.816–829.
159. Parr R.G. Local density functional theory of atoms and molecules / Parr R.G., Gadre S.R., Bartolotti L.J. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 1979. – Vol. 76 – № 6 – P.2522–2526.
160. Dirac P. a. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom / Dirac P. a. M. // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* – 1930. – Vol. 26 – № 3 – P.376–385.
161. TSidil'kovskii I.M. Band Structure of Semiconductors / I. M. TSidil'kovskii, I. M. TSidil'kovskii – Pergamon Press, 1982.– 424c.
162. Holguín-Gallego F.J. Electron correlation in the interacting quantum atoms partition via coupled-cluster lagrangian densities / Holguín-Gallego F.J., Chávez-Calvillo R., García-Revilla M., Francisco E., Pendás Á.M., Rocha-Rinza T. // *Journal of Computational Chemistry* – 2016. – Vol. 37 – № 19 – P.1753–1765.
163. Jørgensen P. Ab initio analytical molecular gradients and Hessians / Jørgensen P., Simons J. // *The Journal of Chemical Physics* – 1983. – Vol. 79 – № 1 – P.334–357.
164. Salter E.A. Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives / Salter E.A., Trucks G.W., Bartlett R.J. // *The Journal of Chemical Physics* – 1989. – Vol. 90 – № 3 – P.1752–1766.

165. Gauss J. Coupled-cluster open-shell analytic gradients: Implementation of the direct product decomposition approach in energy gradient calculations / Gauss J., Stanton J.F., Bartlett R.J. // *The Journal of Chemical Physics* – 1991. – Vol. 95 – № 4 – P.2623–2638.
166. Popelier P.L.A. An analytical expression for interatomic surfaces in the theory of atoms in molecules / Popelier P.L.A. // *Theoretica chimica acta* – 1994. – Vol. 87 – № 6 – P.465–476.
167. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / Lu T., Chen F. // *Journal of Computational Chemistry* – 2012. – Vol. 33 – № 5 – P.580–592.
168. Keith T. *Molecules in magnetic fields* // – 1993.
169. Polestshuk P.M. Accurate integration over atomic regions bounded by zero-flux surfaces / Polestshuk P.M. // *Journal of Computational Chemistry* – 2013. – Vol. 34 – № 3 – P.206–219.
170. Polestshuk P.M. Ad hoc methods for accurate determination of Bader's atomic boundary / Polestshuk P.M. // *The Journal of Chemical Physics* – 2013. – Vol. 139 – № 5 – P.054108.
171. Popelier P.L.A. MORPHY97 / P. L. A. Popelier – UMIST, Manchester. UK, 1997.
172. Popelier P.L.A. A method to integrate an atom in a molecule without explicit representation of the interatomic surface / Popelier P.L.A. // *Computer Physics Communications* – 1998. – Vol. 108 – № 2 – P.180–190.
173. Keith T. AIMAll / T. Keith – Overland Park KS, USA: TK Gristmill Software, 2019.
174. Brandenburg J.G. Low-Cost Quantum Chemical Methods for Noncovalent Interactions / Brandenburg J.G., Hochheim M., Bredow T., Grimme S. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2014. – Vol. 5 – № 24 – P.4275–4284.
175. Riley K.E. On the Structure and Geometry of Biomolecular Binding Motifs (Hydrogen-Bonding, Stacking, X–H \cdots π): WFT and DFT Calculations / Riley K.E., Pitoňák M., Černý J., Hobza P. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2010. – Vol. 6 – № 1 – P.66–80.

176. Badri Z. On the non-classical contribution in lone-pair- π interaction: IQA perspective / Badri Z., Foroutan-Nejad C., Kozelka J., Marek R. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2015. – Vol. 17 – № 39 – P.26183–26190.
177. Casals-Sainz J.L. Tetrel Interactions from an Interacting Quantum Atoms Perspective / Casals-Sainz J.L., Castro A.C., Francisco E., Pendás Á.M. // *Molecules* – 2019. – Vol. 24 – № 12 – P.2204.
178. Anisimov A.A. On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy / Anisimov A.A., Ananyev I.V. // *International Journal of Quantum Chemistry* – 2023. – Vol. 123 – № 9 – P.e27082.
179. Řezáč J. Benchmark Calculations of Noncovalent Interactions of Halogenated Molecules / Řezáč J., Riley K.E., Hobza P. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2012. – Vol. 8 – № 11 – P.4285–4292.
180. Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas benchmark data sets 5: London dispersion in an extended chemical space / Řezáč J. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2022. – Vol. 24 – № 24 – P.14780–14793.
181. Kříž K. Non-covalent interactions atlas benchmark data sets 4: σ -hole interactions / Kříž K., Řezáč J. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2022. – Vol. 24 – № 24 – P.14794–14804.
182. Kříž K. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets 3: Repulsive Contacts / Kříž K., Nováček M., Řezáč J. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2021. – Vol. 17 – № 3 – P.1548–1561.
183. Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets: Hydrogen Bonding / Řezáč J. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2020. – Vol. 16 – № 4 – P.2355–2368.
184. Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets 2: Hydrogen Bonding in an Extended Chemical Space / Řezáč J. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2020. – Vol. 16 – № 10 – P.6305–6316.
185. Møller Chr. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / Møller Chr., Plesset M.S. // *Physical Review* – 1934. – Vol. 46 – № 7 – P.618–622.

186. Bartlett R.J. Coupled-Cluster Methods for Molecular Calculations NATO ASI Series // под ред. C.E. Dykstra. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. – 127–159c.
187. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / Dunning T.H. // The Journal of Chemical Physics – 1989. – Vol. 90 – № 2 – P.1007–1023.
188. Woon D.E. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon / Woon D.E., Dunning T.H. // The Journal of Chemical Physics – 1993. – Vol. 98 – № 2 – P.1358–1371.
189. Perdew J.P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // The Journal of Chemical Physics – 1996. – Vol. 105 – № 22 – P.9982–9985.
190. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / Weigend F., Ahlrichs R. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2005. – Vol. 7 – № 18 – P.3297–3305.
191. Grimme S. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods / Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G., Bannwarth C. // Chemical Reviews – 2016. – Vol. 116 – № 9 – P.5105–5154.
192. Grimme S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // Journal of Computational Chemistry – 2011. – Vol. 32 – № 7 – P.1456–1465.
193. Medvedev M.G. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. // Science (New York, N.Y.) – 2017. – Vol. 355 – № 6320 – P.49–52.
194. Dovesi R. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. // WIREs Computational Molecular Science – 2018. – Vol. 8 – № 4 – P.e1360.
195. CRYSTAL17 User's Manual / R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P.

D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa – University of Torino, 2017.

196. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.

197. Kállay M. MRCC // Hungary – 2022.

198. Polestshuk P. TWOE Code: An Efficient Tool for Explicit Partition of Coupled Cluster and Configuration Interaction Energies into Atomic and Diatomic Contributions

- / Polestshuk P. // The Journal of Physical Chemistry A – 2021. – Vol. 125 – № 15 – P.3198–3207.
199. Karnoukhova V.A. Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes / Karnoukhova V.A., Fedyanin I.V., Dubasova E.V., Anisimov A.A., Ananyev I.V. // Mendeleev Communications – 2023. – Vol. 33 – № 3 – P.353–356.
200. Matta C.F. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design / C. F. Matta, R. J. Boyd – John Wiley & Sons, 2007. – 567c.
201. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm / Broyden C.G. // IMA Journal of Applied Mathematics – 1970. – Vol. 6 – № 3 – P.222–231.
202. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms / Fletcher R. // The Computer Journal – 1970. – Vol. 13 – № 3 – P.317–322.
203. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means / Goldfarb D. // Mathematics of Computation – 1970. – Vol. 24 – № 109 – P.23–26.
204. Shanno D.F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization / Shanno D.F. // Mathematics of Computation – 1970. – Vol. 24 – № 111 – P.647–656.

7. Список публикаций автора по теме диссертации.

Статьи в журналах

1. **Anisimov A.A.** Interatomic exchange-correlation interaction energy from a measure of quantum theory of atoms in molecules topological bonding: A diatomic case / **Anisimov A.A.**, Ananyev I.V. // Journal of Computational Chemistry – 2020. – Т. 41 – № 25 – С.2213–2222.
2. **АНИСИМОВ А.А.** Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы / **АНИСИМОВ А.А.**, Ананьев И.В. // Известия Академии наук. Серия химическая – 2021. – Т. 70 – № 8 – С.1429–1437.

3. **Anisimov A.A.** On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy / Anisimov A.A., Ananyev I.V. // International Journal of Quantum Chemistry – 2023. – Т. 123 – № 9 – С.e27082.
4. **Anisimov A.A.** Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy / **Anisimov A.A.**, Ananyev I.V. // The Journal of Chemical Physics – 2023. – Т. 159 – № 12 – С.124113.

Тезисы докладов

1. **Анисимов А.А.** Анализ разложения энергии для невалентных взаимодействий на основании межатомных поверхностей нулевого потока электронной плотности // Конференция-аттестация «Веснянка-2023». – 3–7 апреля 2023. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 123.
2. **Анисимов А.А.** Локализация электронов как причина топологического связывания // Конференция-аттестация «Веснянка-2022». – 4–8 апреля 2022. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 120.
3. **Анисимов А.А.** Обменно-корреляционная энергия межатомных взаимодействий из анализа межатомных поверхностей // Конференция-аттестация «Веснянка-2021». – 29 марта – 2 апреля 2021. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 121.
4. **Анисимов А.А.**, Супоницкий К.Ю., Михайлов В.А. Комплексы п-Ме-пиридин-N-оксида с галогенами // «IX Национальная кристаллохимическая конференция» – 4–8 июня 2018. – Россия, Суздаль. – Тезисы докладов. – С. 109.

8. Список используемых сокращений и условных обозначений.

MO – молекулярная орбиталь

КТ – критическая точка

IAS – межатомная поверхность нулевого потока электронной плотности

N -RDM – редуцированная матрица плотности N -го порядка

DI – делокализационный индекс

LI – локализационный индекс

ELF – функция локализации электронов

LOL – функция локализованного орбитального локатора

RDG – функция редуцированного градиента плотности

EDA – анализ разложения энергии

SAPT – адаптированная к симметрии теория возмущений

NBO – теория натуральных орбиталей связей

QTAIM – квантовая теория «Атомы в молекулах»

IQA – подход «Взаимодействующие квантовые атомы»

DMFT – теория функционала матрицы плотности

DFT – теория функционала плотности

E_{diss} – энергия диссоциации

E_{bind} – энергия связывания

$E_{in-situ}$ – собственная энергия связи «in-situ»

E_{def} – энергия деформации

$V_{ee\ Xc}^{\Omega\Omega'} \equiv V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ – обменно-корреляционная энергия межатомного взаимодействия

$V_{cl}^{\Omega\Omega'}$ – кулоновская энергия межатомного взаимодействия

9. Приложения

9.1. Приложения к разделу 3.4. Обсуждения результатов.

Таблица П1. Диапазон параметров уточнения модели (85) (безразмерный).

Независимое уточнение					
Method	p_1	p_2	k	b	R^2
HF	1.0 – 1.5	0.727 – 1.500	-0.954 – -0.366	-0.062 – 0.049	0.9485 – 0.9819
MP2	1.0 – 1.5	0.914 – 1.500	-0.944 – -0.333	-0.063 – 0.022	0.9519 – 0.9960
MP4SDQ	1.0 – 1.5	0.915 – 1.500	-0.910 – -0.359	-0.065 – 0.023	0.9534 – 0.9957
CCSD	1.0 – 1.5	0.916 – 1.500	-0.896 – -0.356	-0.066 – 0.005	0.9541 – 0.9963
CCSD (w/2-RDM)	1.0 – 1.5	0.999 – 1.500	-0.890 – -0.306	-0.045 – 0.012	0.9327 – 0.9935

Таблица П2. Соотношения между значениями $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ и интеграла (85) для всех систем в наборе AA, их отклонения от средних значений и изменения некоторых значимых вкладов при переходе от данных HF к данным CCSD. Параметры p_1 и p_2 взяты из независимого уточнения для HF и CCSD соответственно.

Система	Отношение для HF	Отклонение отношения для HF от среднего (0.5)	Отношение для CCSD	Отклонение отношения для CCSD от среднего (0.41)	Изменение в $ R_{\Omega\Omega}' $, в а.е.	Изменение в $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$, в а.е.	Изменение в интеграле, в а.е.
He ₂	0.94	-0.44	0.31	0.10	-1.120	0.00001	0.00009
Ne ₂ ⁺	0.74	-0.24	0.55	-0.14	0.048	-0.02349	0.01963
He ₂ ⁺	0.74	-0.24	0.53	-0.12	0.010	-0.01624	0.05283
H ₂	0.65	-0.15	0.43	-0.02	0.015	-0.02552	0.14403
Ar ₂	0.65	-0.15	0.33	0.08	-1.178	0.00136	0.00454
Ne ₂	0.64	-0.14	0.28	0.13	-1.668	0.00146	0.00529
NaH	0.62	-0.12	0.48	-0.07	0.007	0.00268	0.03247
HBr	0.53	-0.03	0.44	-0.03	0.006	-0.02444	0.04991
HCl	0.52	-0.02	0.45	-0.04	0.016	-0.01484	0.04752
OH ⁻	0.50	0.00	0.42	-0.01	0.033	-0.00781	0.08281
SH ⁻	0.50	0.00	0.41	0.00	0.015	-0.02746	0.06250
O ₂ ⁻	0.49	0.01	0.42	-0.01	0.095	-0.11069	-0.08143
Cl ₂	0.49	0.01	0.43	-0.02	0.048	-0.04790	-0.02066

SH•	0.49	0.01	0.43	-0.02	0.019	-0.03912	0.00021
F ₂	0.48	0.02	0.39	0.02	0.124	-0.10748	-0.09192
N ₂	0.48	0.02	0.43	-0.02	0.056	-0.17453	-0.13639
O ₂	0.48	0.02	0.43	-0.02	0.080	-0.14149	-0.13756
O ₂ ⁺	0.48	0.02	0.43	-0.02	0.089	-0.20561	-0.24138
OH•	0.47	0.03	0.43	-0.02	0.034	0.00943	0.06018
OF	0.47	0.03	0.41	0.00	0.063	-0.06620	-0.04414
LiH	0.47	0.03	0.35	0.06	0.000	0.00263	0.03097
BeH ⁺	0.46	0.04	0.39	0.02	0.019	0.00827	0.05873
BeH•	0.46	0.04	0.38	0.03	0.011	0.00978	0.06094
ClO	0.46	0.04	0.43	-0.02	-0.008	-0.01558	0.01670
BN	0.44	0.06	0.43	-0.02	0.064	0.01811	0.05301
HF	0.43	0.07	0.42	-0.01	0.033	0.01748	0.04732
NO•	0.43	0.07	0.41	0.00	0.060	-0.06976	-0.09696
CN ⁻	0.43	0.07	0.41	0.00	0.047	-0.01277	0.02990
NaCl	0.43	0.07	0.36	0.05	0.010	0.00274	0.02153
ClF	0.42	0.08	0.40	0.01	0.082	-0.02844	-0.03610
BO	0.41	0.09	0.41	0.00	0.045	0.02482	0.06226
BeO	0.41	0.09	0.44	-0.03	0.066	0.02257	0.03233
NO ⁺	0.41	0.09	0.40	0.01	0.063	-0.05374	-0.11212
LiCl	0.39	0.11	0.34	0.07	0.004	0.00332	0.02175
LiO	0.39	0.11	0.33	0.08	0.038	0.00223	0.02391
NaF	0.39	0.11	0.33	0.08	0.086	-0.00012	0.01606
CO	0.39	0.11	0.39	0.02	0.046	0.01537	0.03615
LiF	0.38	0.12	0.33	0.08	0.032	0.00230	0.02587

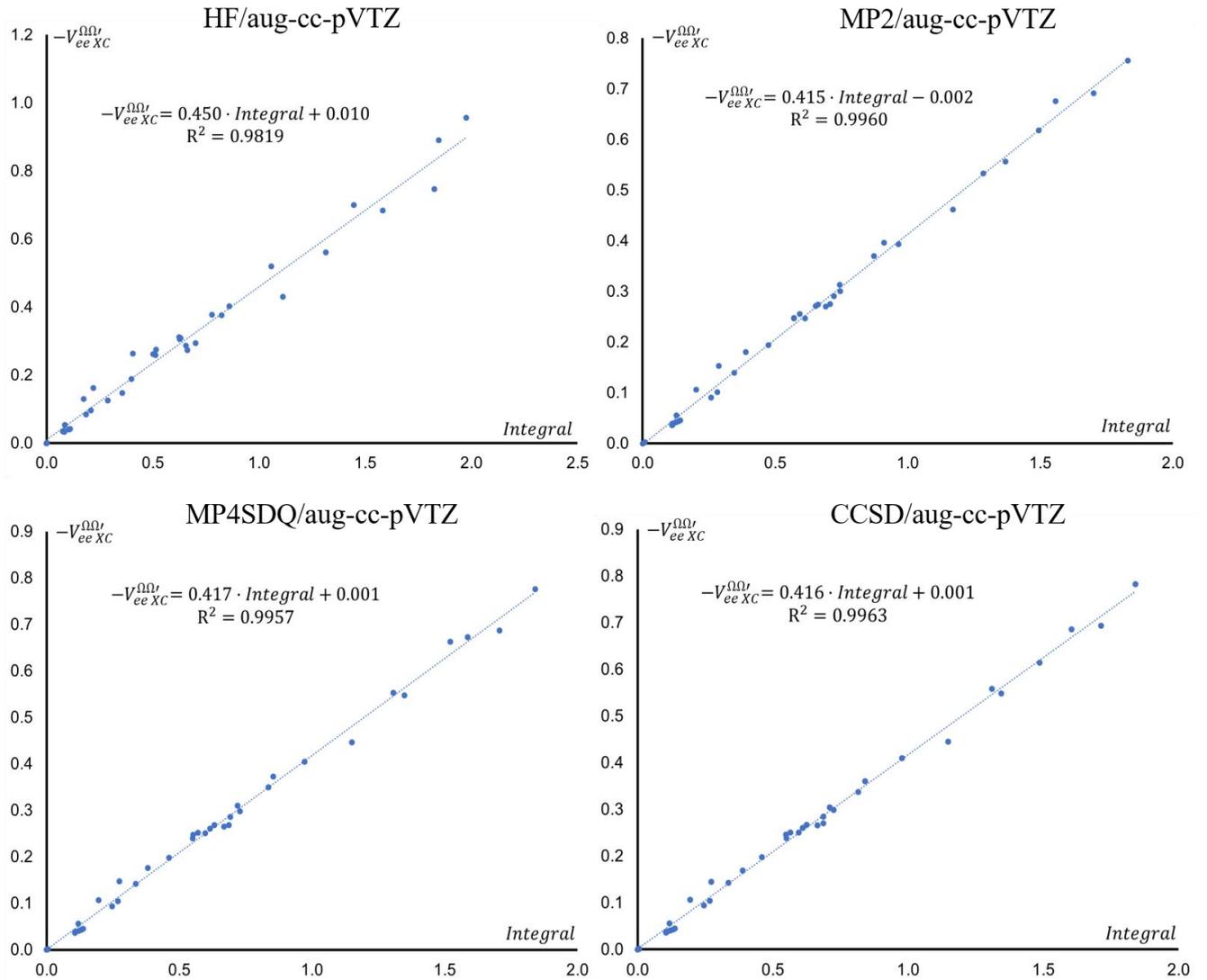


Рисунок П1. Линейные зависимости между значением $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}_{XC}$ и интегралом (85) (оба значения в а.е.) для равновесных двухатомных систем набора AA, рассчитанных посредством HF, MP2, MP4SDQ, CCSD. Параметры p_1 и p_2 – из независимого уточнения.

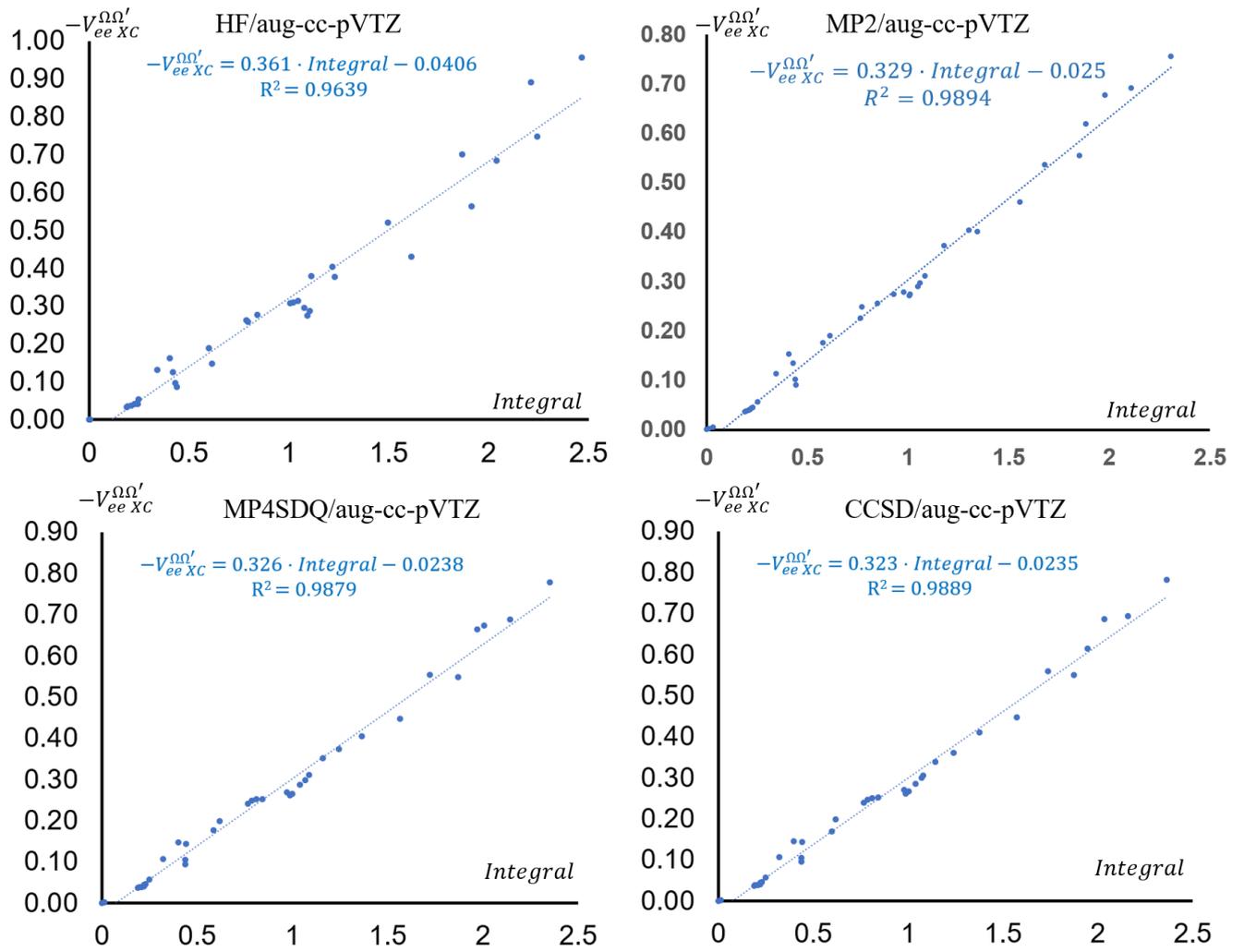


Рисунок П2. Линейные зависимости между значением $-V_{ee X C}^{\Omega \Omega'}$ и интегралом (85) (оба значения в а.е.) для равновесных двухатомных систем набора AA, рассчитанных посредством HF, MP2, MP4SDQ, CCSD. Параметры $p_1 = p_2 = 1$.

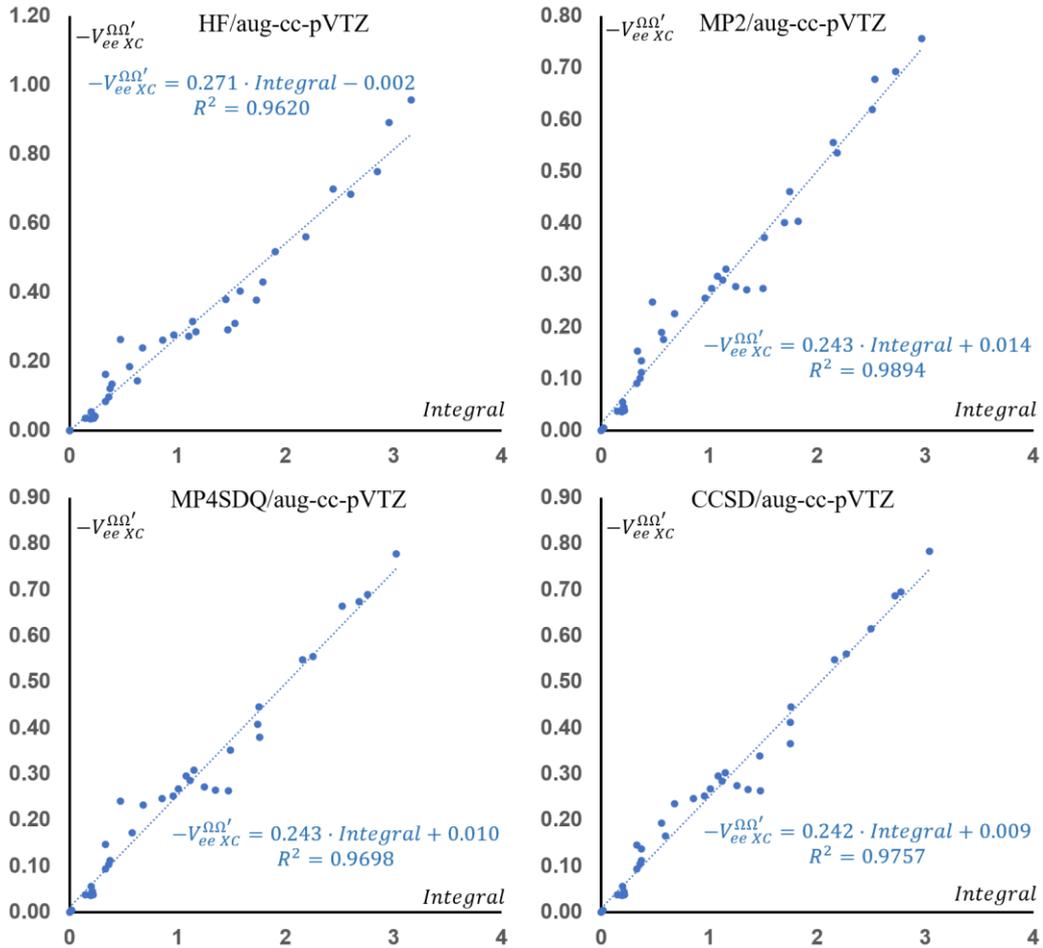


Рисунок П3. Линейные зависимости между значением $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ и интегралом (85) (оба значения в а.е.) для равновесных двухатомных систем набора AA, рассчитанных посредством HF, MP2, MP4SDQ, CCSD. Параметры $p_1 = 4/3$; $p_2 = 0$.

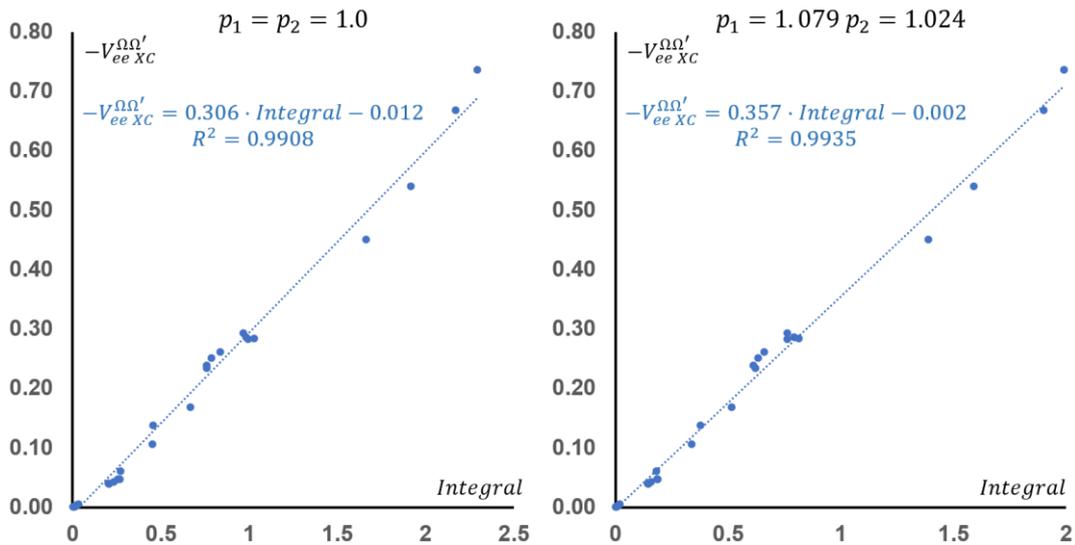


Рисунок П4. Линейные зависимости между значением $-V_{ee}^{\Omega\Omega'}$ и интегралом (85) (оба значения в а.е.) для равновесных двухатомных систем набора AAS, рассчитанных посредством CCSD с полной нерелаксированной 2-RDM.

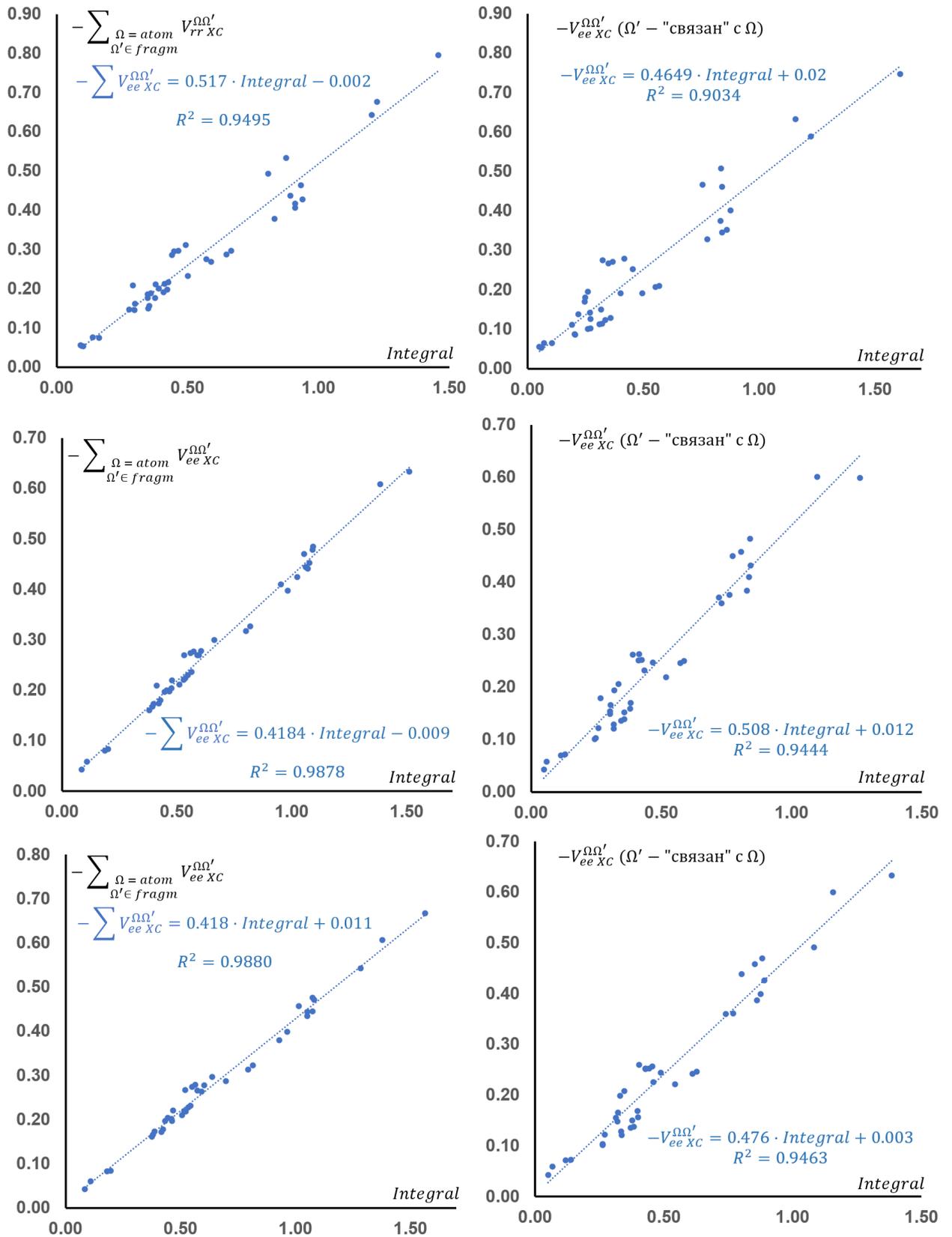


Рисунок П5. Линейные зависимости, полученные согласно выражению (87) для систем набора АФ, рассчитанных посредством HF (верхний ряд), MP2 (средний ряд) и CCSD (нижний ряд).

Все значения в а.е.

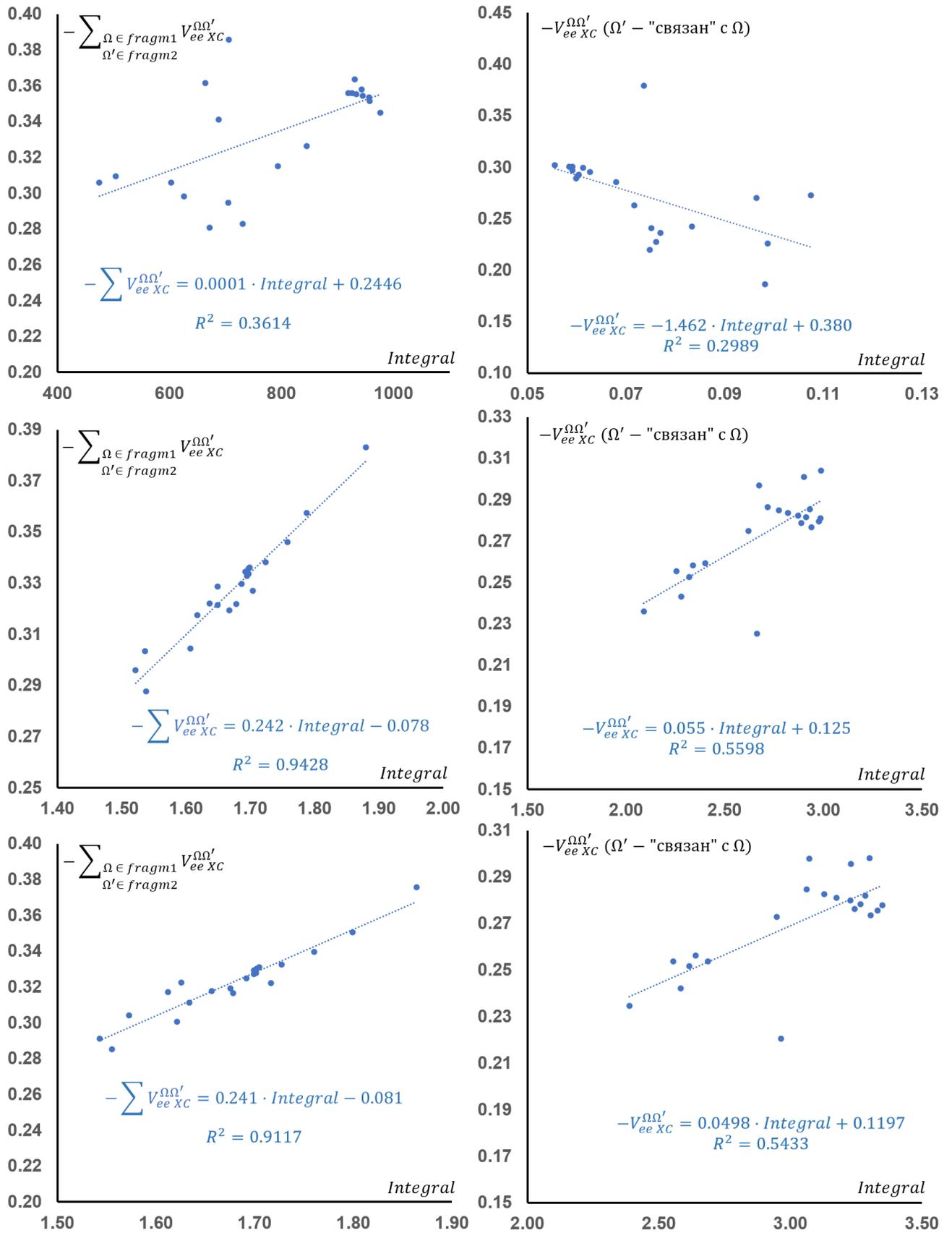


Рисунок П6. Линейные зависимости, полученные согласно выражению (87) для систем набора **FF**, рассчитанных посредством HF (верхний ряд), MP2 (средний ряд) и CCSD (нижний ряд).

Все значения в а.е.

9.2. Приложения к разделу 3.6. Обсуждения результатов.

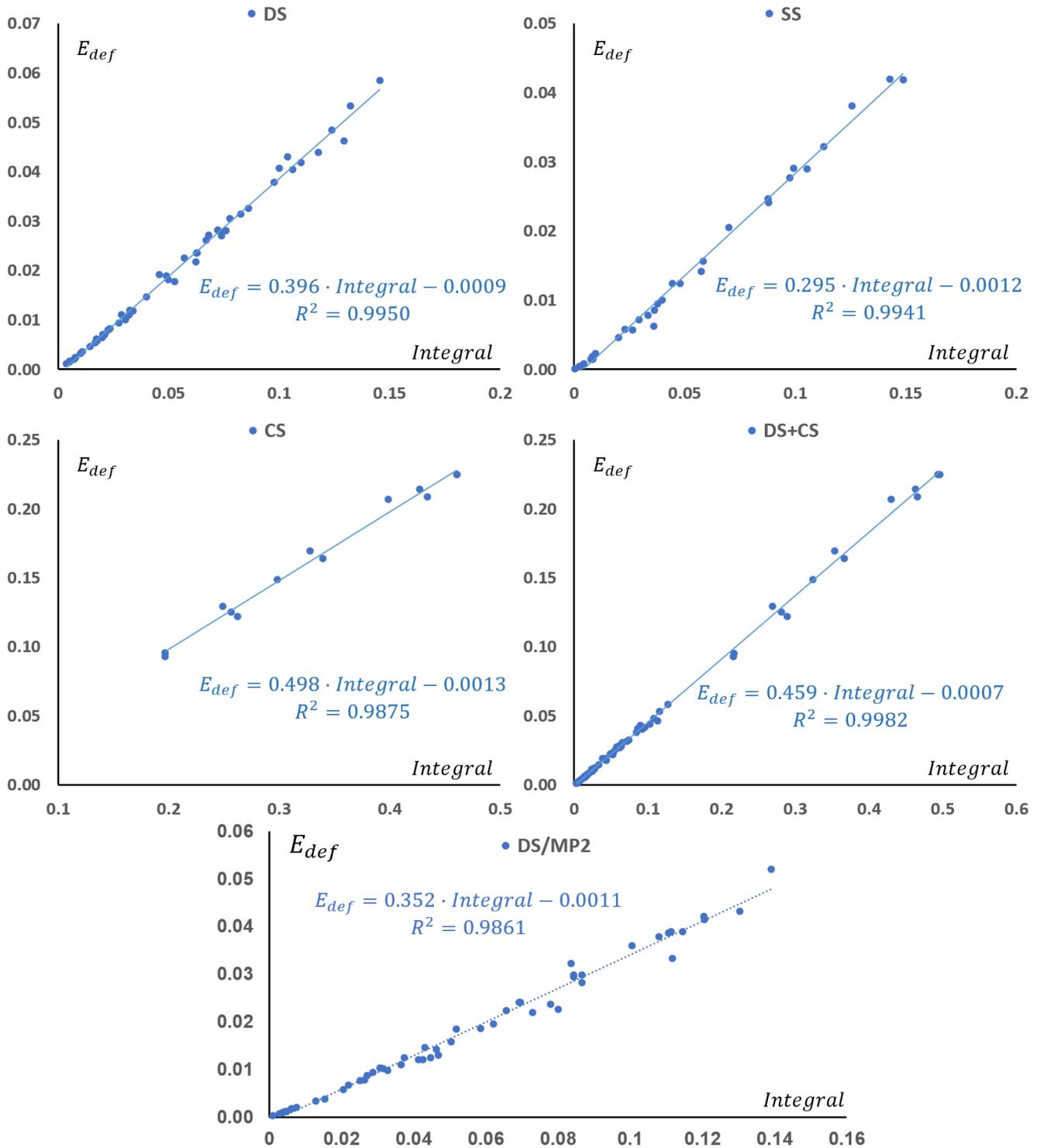


Рисунок П7. Линейные зависимости между значением E_{def} и интегралом (90) (оба значения в а.е.) для систем наборов **DS**, **SS**, **CS**, **DS+CS** и **DS/MP2**. Параметры p_1 и p_2 – из независимого уточнения относительно V_{xc}^{AB} . Все значения в а.е.

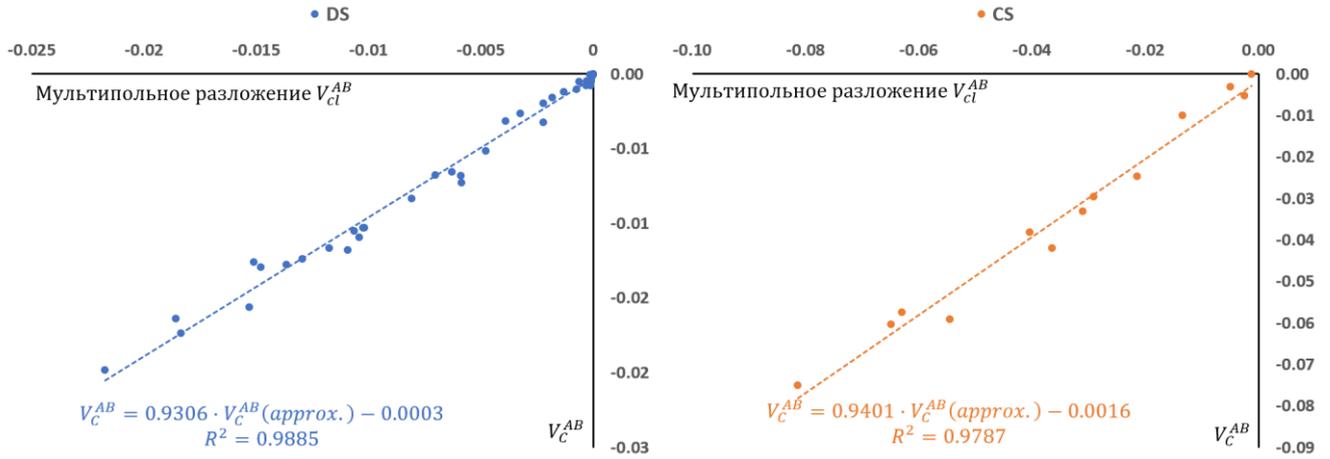


Рисунок П8. Линейные тренды для наборов DS (слева) и CS (справа) между V_{cl}^{AB} , аппроксимированного посредством мультипольного разложения и полученного из стандартной процедуры IQA. Все значения – в а.е.

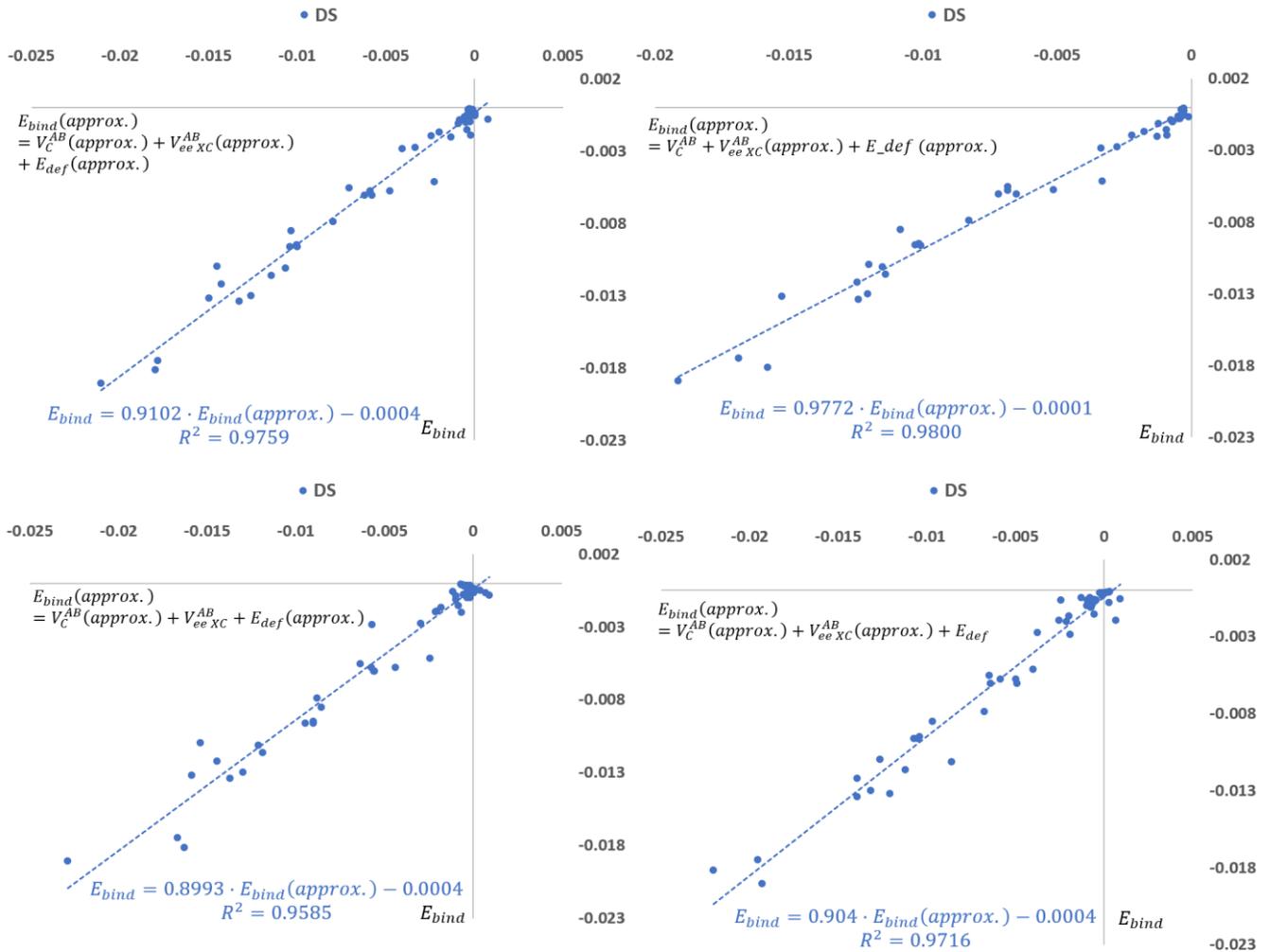


Рисунок П9. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных (обозначены как *approx.*) и полученных через стандартную процедуру компонент, и честной E_{bind} для набора DS.

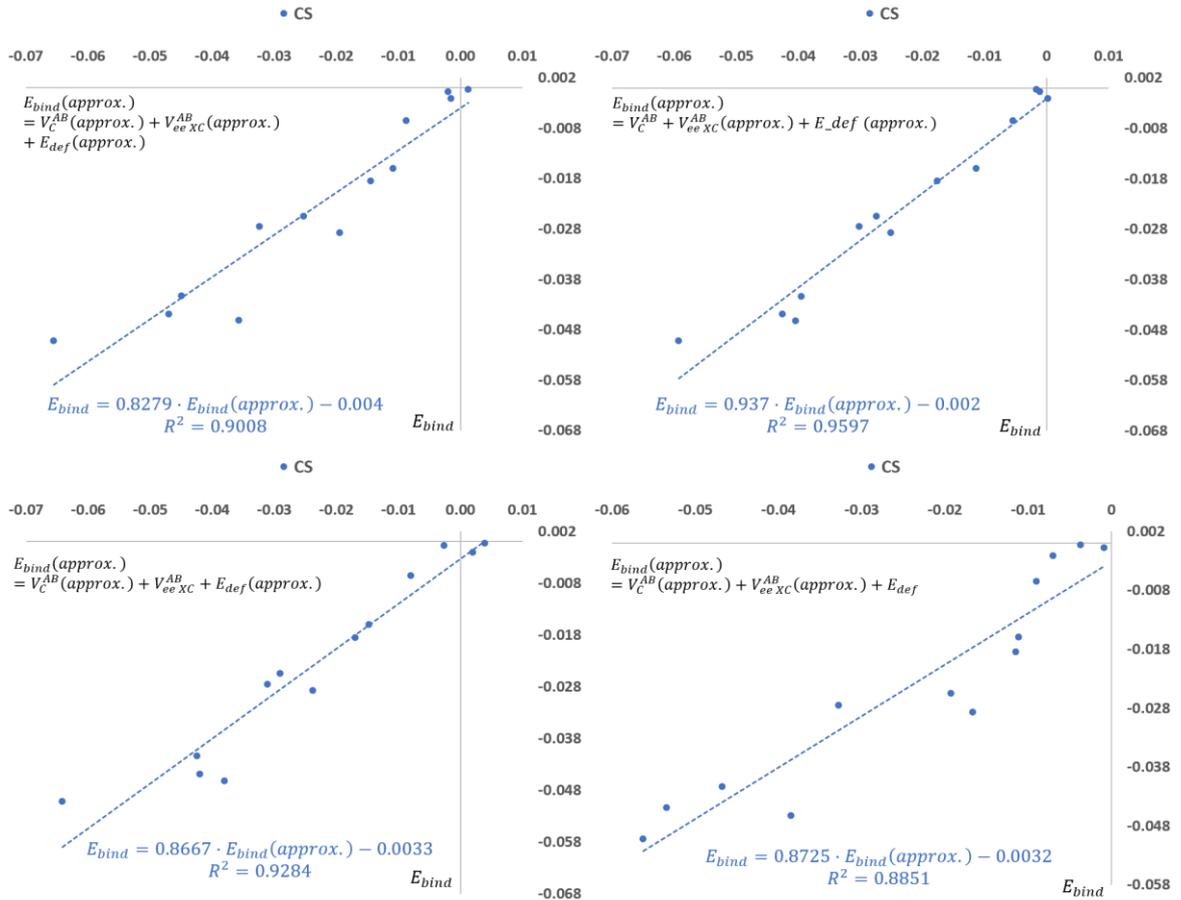


Рисунок П10. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных (обозначены как *approx.*) и полученных через стандартную процедуру компонент, и честной E_{bind} для набора **CS**.

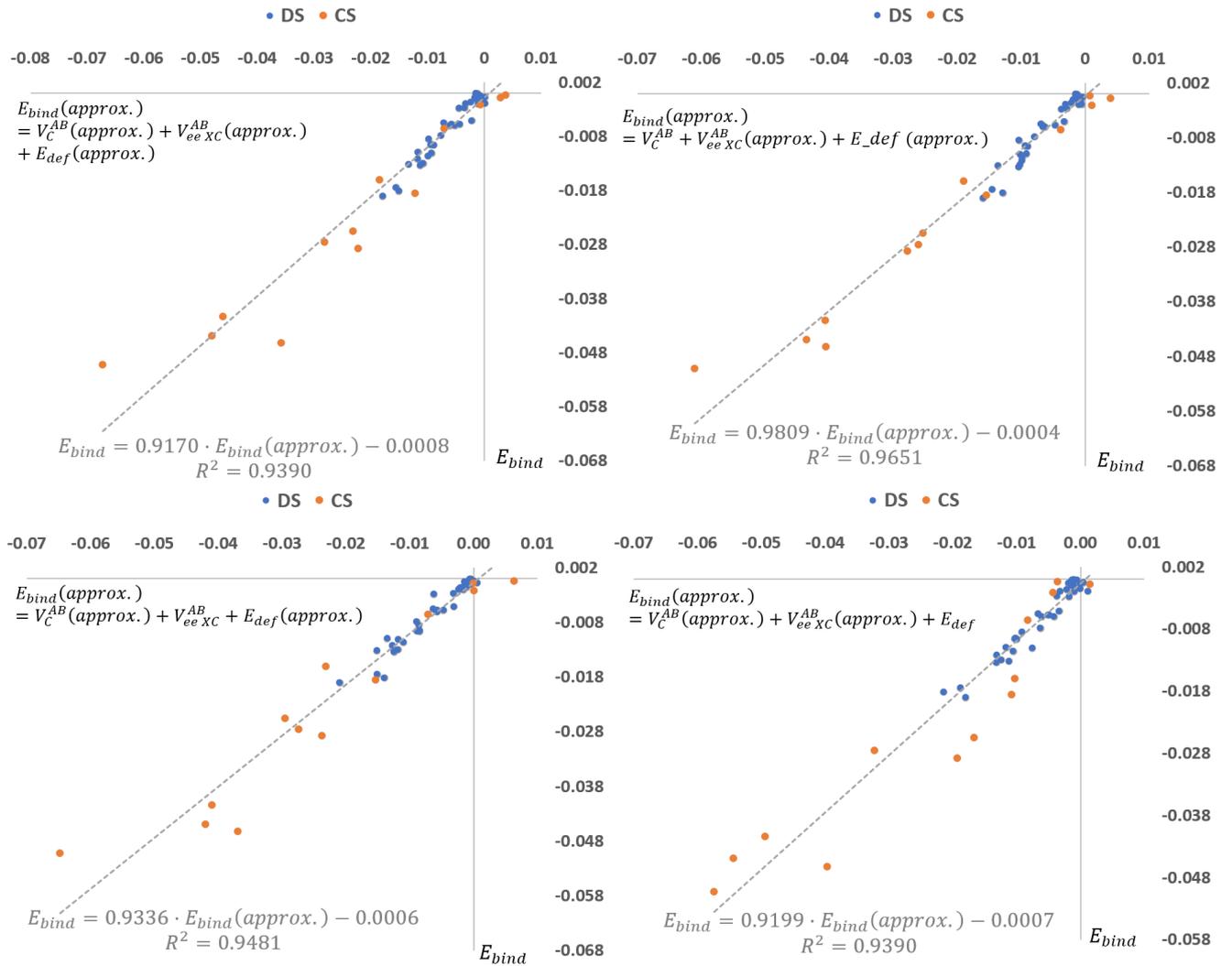


Рисунок П11. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных (обозначены как *approx.*) и полученных через стандартную процедуру компонент, и честной E_{bind} для набора **DS+CS**.

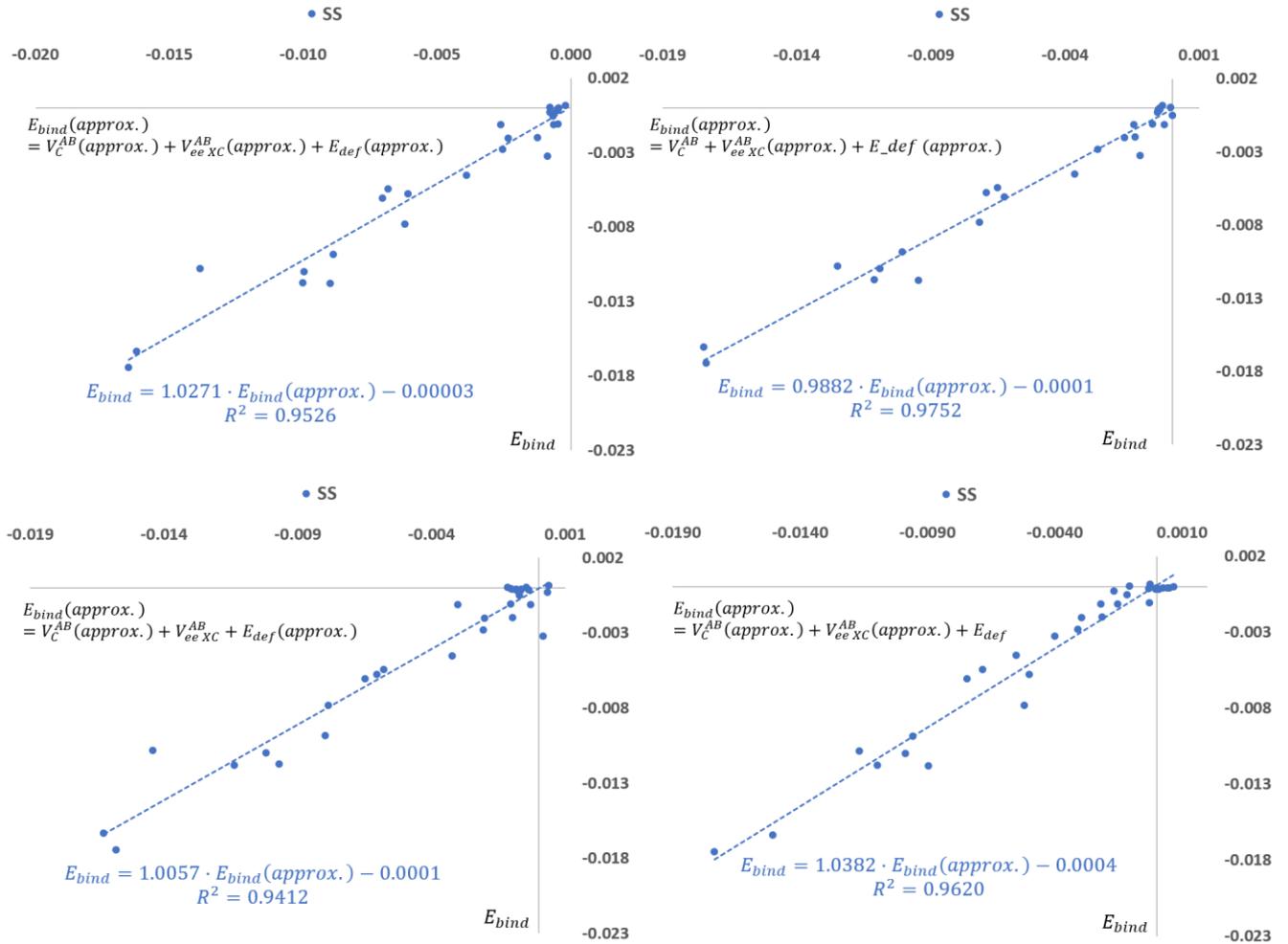


Рисунок П12. Линейные тренды между E_{bind} , аппроксимированной через сумму восстановленных (обозначены как *approx.*) и полученных через стандартную процедуру компонент, и честной E_{bind} для набора SS.