

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования**

**«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)**

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра теоретической и прикладной химии

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент заведующий кафедрой
квантовой химии РХТУ им.
Менделеева, профессор, д.ф-м.н.,
профессор

_____ / В.Г. Цирельсон /
«__» _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий
кафедрой, профессор, д.х.н.

_____ / О.К. Шарутина /
«__» _____ 2019 г.

**СВОЙСТВА ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ХЛОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 04.04.01.2019.306-082-2017. ВКР

Руководитель, профессор,
д.х.н., доцент

_____ / Е.В. Барташевич /
«__» _____ 2019 г.

Автор

студент группы ЕТ-241

_____ / К.К. Скалёва /
«__» _____ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент, к.х.н.,
доцент

_____ / О.Н. Груба /
«__» _____ 2019 г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Скалёва К.К. Свойства галогенных связей хлора в органических кристаллах при гидростатическом сжатии – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2019. – 64с., 19 ил., 12 табл., библиогр. список – 86 наим., 3 прил.

Ключевые слова: квантовое электронное давление, индикатор квантового электронного давления, гидростатическое сжатие, галогенные связи, топологический анализ электронной плотности.

Объектом исследования является функция квантового электронного давления.

Цель работы – описать поведение функции квантового электронного давления для разного типа связей при моделировании внешнего гидростатического сжатия в органическом и неорганическом кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2 .

Для достижения цели исследования решены следующие задачи:

1. Проведена локализация равновесной геометрии при варьировании уровня квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями для кристаллов C_6Cl_6 и MgB_2 при условиях моделирования внешнего гидростатического сжатия 0, 1, 5, 10, 20 ГПа и 0, 1, 3, 10, 20 ГПа, соответственно.
2. При этих же условиях произведены расчеты и анализ топологических характеристик электронной плотности и функции квантового электронного давления $QEP(r)$; произведено сравнение с объемными модулями упругости исследуемых кристаллов.
3. Построены и проанализированы распределения функции $QEP(r)$ для ковалентных и галогенных связей, областей NaI_3 -синтонов, бензольных колец, шестичленных циклов бора, межслоевых контактов $Cl...Cl$ и $B...B$ в исследуемых кристаллах.
4. Выявлены сходства и различия в поведении характеристик функции $QEP(r)$ при гидростатическом сжатии в органическом и неорганическом кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2 .

Область применения – прогнозы механических свойств органических кристаллических материалов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

| | |
|---|----|
| 1.1 Методы расчетов энергии и электронных свойств молекулярных кристаллов ..9 | |
| 1.2 Квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) в оценке свойств химических связей | 10 |
| 1.3 Функция электронного давления и индикатор концентрации электронного давления | 14 |
| 1.4 Изменения упругих констант и деформация атомных бассейнов при сжатии. | 15 |
| 1.5 Экспериментальные исследования фазовых переходов свойств электронной плотности при внешнем давлении | 18 |
| 1.6 Химическое давление в рамках теории функционала плотности..... | 19 |
| 1.7 Галогенные связи в структурах молекулярных органических кристаллов | 21 |
| 1.8 Кристаллическая структура и свойства C_6Cl_6 и MgB_2 | 24 |
| 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 26 |
| 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | |
| 3.1 Анализ квантового электронного давления в критических точках электронной плотности в кристалле C_6Cl_6 при моделировании внешнего гидростатического сжатия..... | 29 |
| 3.2 Сравнение поведения электронных характеристик кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6 при моделировании гидростатического сжатия..... | 33 |
| 3.4 Анализ контурных карт | 37 |
| РЕЗУЛЬТАТЫ | 39 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 40 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 41 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 48 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 48 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 54 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 60 |

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает сложность организации материалов с требуемыми свойствами и как следствие из этого возникает необходимость понимать их свойства на атомном и субатомном уровнях. Так как свойства структуры в решающей степени зависят от типов химических взаимодействий, то всегда есть потребность для изучения химических связей в твердых телах не только в состоянии покоя, но и при воздействии внешних сил. Изучение изменений свойств химических связей в органических кристаллах при наложении внешнего давления не всегда представляется возможным, например, в случае сильно лабильных или взрывчатых материалов. В таком случае возникает необходимость компьютерного моделирования кристаллических структур с наложением каких-то внешних воздействий, таких как сжатие. Изучение изменений свойств химических связей в органических кристаллах при внешнем давлении, а именно при гидростатическом сжатии актуально как для понимания явлений, происходящих на уровне электронной плотности, так и для прогноза фазовых переходов, свойств кристаллических материалов, зависящих от структурообразующих мотивов и характеристик химических связей, организация и свойства которых определяют физико-химические свойства вещества. Расширить наши представления о свойствах химических связей может помочь исследование функции квантового электронного давления в разных кристаллах органических и неорганических соединений, в том числе, наблюдая за поведением галогенных связей при моделировании гидростатического сжатия.

Таким образом, цель нашей работы: описать поведение функции квантового электронного давления для разного типа связей при моделировании внешнего гидростатического сжатия в органическом и неорганическом кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2 .

Задачи:

1. Провести локализацию равновесной геометрии при варьировании уровня квантово-химических расчетов с периодическими граничными условиями для кристаллов C_6Cl_6 и MgB_2 при условиях моделирования внешнего гидростатического сжатия 0, 1, 5, 10, 20 ГПа и 0, 1, 3, 10, 20 ГПа, соответственно.
2. При этих же условиях произвести расчеты и анализ топологических характеристик электронной плотности и функции квантового электронного давления $QEP(r)$; произведено сравнение с объемными модулями упругости исследуемых кристаллов.
3. Построить и проанализировать распределения функции $QEP(r)$ для ковалентных и галогенных связей, областей NaI_3 -синтонов, бензольных колец, шестичленных циклов бора, межслоевых контактов $Cl...Cl$ и $B...B$ в исследуемых кристаллах.

4. Выявить сходства и различия в поведении характеристик функции $QEP(r)$ при гидростатическом сжатии в органическом и неорганическом кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2 .

5. Сравнить изменения расчетных объемных модулей упругости для C_6Cl_6 и MgB_2 при моделировании внешнего гидростатического сжатия и сопоставить с изменениями характеристик квантового электронного давления в обоих кристаллах.

Список научных трудов (РИНЦ, Scopus, Web of science) и объектов интеллектуальной собственности

1. Bartashevich, E. Testing the tools for revealing and characterizing the iodine-iodine halogen bond in crystals / E. Bartashevich, I. Yushina, K. Kropotina, S. Muhitdinova, V. Tsirelson // J. Acta Crystallographica Section B 2017. – V. 73. – P. 217–226.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы расчетов энергии и электронных свойств молекулярных кристаллов

Точный ответ о строении, энергии и химических свойствах исследуемого соединения может быть получен методами, основанными на методе Хартри-Фока, которые используют волновую функцию как характеристику состояния квантовой системы. Для этого учитывают полную энергию коррелированного движения электронов и представление об атомных орбиталях. В настоящее время такие расчеты возможны только для самых простых молекул. Даже наиболее удачные приближения к взаимодействию с полной конфигурацией (Full CI) применимы к молекулярным системам, содержащим порядка 10 тяжелых атомов. Существует альтернативный этим методам, основанный на использовании теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT [1]). Суть метода заключается в том, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц. Ключевой физической величиной в методах DFT является электронная плотность $\rho(r)$ (ЭП). В методе Хартри-Фока уравнение (формула 1) электронной плотности для одноэлектронной системы выглядит следующим образом:

$$\rho_i(r) = |\varphi_i(r)|^2, \quad (1)$$

а для многоэлектронной системы (формула 2):

$$\rho_{total}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (2)$$

Электронная плотность в отличие от волновой функции:

– физически определена и измеряема;

– волновая функция N -электронной системы зависит от $3N$ координат электронов (или даже $4N$, если принимать во внимание спин), а электронная плотность всегда есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле [2].

Гибридные функционалы представляют собой класс приближений обменно-корреляционной энергии в теории функционала плотности (DFT)[3], которые включают часть точного обмена от теории Хартри-Фока с остальной частью обменно-корреляционной энергии из других источников (неэмпирического или эмпирического). Точный функционал обменной энергии выражается в терминах орбиталей Кона-Шама [1], а не плотности, поэтому он называется неявным функционалом плотности. Наиболее часто для расчетов применяют обменно-корреляционный функционал B3LYP [3], в котором эмпирически «смешаны» различные способы описания обмена и корреляции (формула 3):

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_{xc}^{LSDA} + (1 - a)E_{xc}^{X\Phi} + bE_{xc}^{B88} + (1 - c)E_{xc}^{LSDA} + cE_{xc}^{LYP}. \quad (3)$$

Коэффициенты a , b , c , равные 0,80, 0,72 и 0,81 соответственно, найдены подгонкой к 56 энергиям атомизации, 42 потенциалам ионизации, 8 значениям сродства к протону для широкого круга молекул, а также к энергиям атомов с $Z \leq 10$.

Функционал PBE0 смешивает энергию обмена Пердью-Бурке-Эрзерхов (PBE) [51] и энергию обмена Хартри-Фока в заданном соотношении 3:1 вместе с полной энергией корреляции PBE(формула 4):

$$\sum_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}\sum_x^{HF} + \frac{3}{4}\sum_x^{PBE} + \sum_c^{PBE}, \quad (4)$$

где \sum_x^{HF} является точным обменным функционалом Хартри-Фока, \sum_x^{PBE} функционал обмена PBE, и \sum_c^{PBE} является корреляционным функционалом PBE [4].

Обменно-корреляционный функционал HSE (Хейд-Скасерия-Эрзерхов)[5] (формула 5)использует экранированный кулоновский потенциал для расчета обменной части энергии с целью повышения вычислительной эффективности, особенно для металлических систем.

$$\sum_{xc}^{\omega PBEh} = \alpha \sum_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) \sum_x^{PBE,SR}(\omega) + \sum_x^{PBE,LR}(\omega) + \sum_c^{PBE}, \quad (5)$$

Стандартные значения $\alpha = \frac{1}{4}$ и $\omega = 0,2$.

1.2 Квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) в оценке свойств химических связей

Главным достижением QTAIM является то, что распространение квантово-механического принципа стационарного действия Швингера на открытую подсистему. Путем анализа градиентного поля электронной плотности было показано, что подобное обобщение возможно только в том случае, если для подсистемы выполняется граничное условие – наличие поверхности $S(\Omega, r)$, задающей границу подсистемы, в каждой точке которой градиент функции электронной плотности, нормальный к этой поверхности, обращается в нуль [6, 7, 8](формула 6):

$$\nabla \rho(r) \cdot \mathbf{n}(r) = 0, \forall r \in S(\Omega, \mathbf{r}), \quad (6)$$

где $\mathbf{n}(r)$ – единичный нормальный вектор к поверхности S в каждой точке, задаваемой радиус-вектором

$\mathbf{r}; \Omega$ – область пространства, отвечающая атому.

Было установлено, что молекулу или кристалл можно представить, как совокупность фрагментов, каждый из которых содержит только одно ядро. Бэйдер предложил, что открытые подсистемы многоядерной многоэлектронной системы соответствуют понятию атома в молекуле или кристалле [9]. Значения ожидаемых для подсистемы непосредственно определяют атомные характеристики в молекуле. Заряд атома (q), например, равен (формула 7):

$$q = Z - \int_{\Omega} \rho(r) d\tau, \quad (7)$$

где Z – заряд ядра атома.

Чтобы описать состояние многоэлектронной системы используют одночастичную плотность Лагранжиана, связанную с функцией $\rho(r)$ основного состояния следующим соотношением (формула 8):

$$L(r) = -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r). \quad (8)$$

Интеграл плотности Лагранжиана по всей многоэлектронной системе и для атома Ω равен нулю (формула 9):

$$\int_{\Omega} L(r) d\tau = \oint \nabla \rho(r) \cdot \mathbf{n}(r) dr = 0. \quad (9)$$

Известно, что вириал плотности силы приводит к выражению (формула 10):

$$-L(r) = 2g(r) + v(r), \quad (10)$$

где $g(r)$ и $v(r)$ – локальные плотности кинетической и потенциальной энергии соответственно [10].

Также $v(r)$ определяет среднее эффективное поле, действующее на электрон в многоэлектронной системе.

Из уравнения (8) видно, что Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)$ связан с плотностями локальной кинетической и потенциальной энергии в каждой точке системы (формула 11):

$$L(r) = L(r) = -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) = 2g(r) + v(r). \quad (11)$$

Из анализа знака лапласиана скалярной функции можно выявить области ее концентрации ($\nabla^2 \rho(r) < 0$) и разряжения ($\nabla^2 \rho(r) > 0$).

Интегрирование электронной энергии $h_e(r)$ по атому Ω и последующее суммирование по всем атомам в системе дает общую энергию последней, определяется следующим выражением(формула 12):

$$h_e(r) = v(r) + g(r) = -K(r), \quad (12)$$

где $K(r)$ представляет собой другое определение кинетической энергии на основе матрицы плотности первого порядка $\rho(r, r')$.

Величина $K(r)$ может принимать положительные и отрицательные значения. Кинетические энергии $K(r)$ и $g(r)$ связаны друг с другом выражением(формула 13):

$$K(r) = g(r) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) \quad (13)$$

Приближенное описание плотности кинетической энергии как функции $\rho(r)$ и ее производных получается с помощью градиентного разложения [2](формула 14):

$$g(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla \rho(r)]^2}{\rho(r)} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r) \quad (14)$$

и с учетом локальной теоремы вириала (11) можно получить выражения для плотностей потенциальной(формула 15) и электронной энергии(формула 16):

$$v(r) = -\frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} - \frac{1}{36} \frac{[\nabla \rho(r)]^2}{\rho(r)} - \frac{1}{12} \nabla^2 \rho(r), \quad (15)$$

$$h_e(r) = -\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} - \frac{1}{72} \frac{[\nabla \rho(r)]^2}{\rho(r)} + \frac{1}{12} \nabla^2 \rho(r). \quad (16)$$

В квантовой механике, и в квантовой химии электронная плотность является мерой вероятности в качестве электрона, занимающего бесконечно малый элемент пространства, окружающего любой заданной точке. Электронная плотность $\rho(r)$ — физическая величина, которая имеет значение в каждой точке пространства и образует собой скалярное поле. Топологические характеристики такого поля обычно рассматривают в терминах числа и типа его критических точек [3]. Критические точки (3,-3) отвечают локальным максимумам ЭП, которые совпадают с положениями ядер. Любая межатомная поверхность образуется градиентными траекториями, которые заканчиваются в критической точке связи (3,-1), Собственные векторы, отвечающие двум положительным собственным значениям гессиана, вычисленным в критической точке (3,+1), генерируют поверхность, на которой электронная плотность минимальна именно в этой точке. Точка (3,+3) соответствует локальному минимуму электронная плотность:

собственные векторы, отвечающие трем его положительным собственным значениям, порождают бесконечное число градиентных траекторий, заключенных в области пространства, ограниченной несколькими циклами [8]. Электронные свойства твердых тел сильно зависят от их состава и характера химической связи.

Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ – является второй производной электронной плотности по трем координатам [66](формула 17). Величина $\nabla^2\rho(r)$ определяет, где локально сконцентрирован электронный заряд $\nabla^2\rho(r) < 0$ или обеднен $\nabla^2\rho(r) > 0$. Лапласиан электронной плотности восстанавливает структуру оболочек атома, отображая соответствующее число чередующихся оболочек с концентрацией и истощением заряда. Однородная сфера концентрации заряда, присутствующая в валентной оболочке свободного атома, искажается при химическом взаимодействии, тем самым формируя локальные максимумы и минимумы.

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (17)$$

В 1916 г. Льюис ввел в химию концепцию электронных пар как необходимого элемента описания химической связи. Одним из способов описания химической связи является функция локализации электронов (ELF), которую предложили Бекке и Эджкомб в 1990 году [11]. В квантовой химии функция локализации электронов ELF(r) является мерой вероятности нахождения электрона вблизи пространства эталонного электрона с тем же спином. Бекке и Эджкомб утверждали, что мера локализации электрона обеспечивается(формула 18):

$$\text{ELF}(r) = \left[1 + \left(\frac{D_{\uparrow}(r)}{D_{h\uparrow}(r)} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (18)$$

в которой член(формула 19)

$$D_{h\uparrow}(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_{\uparrow}(r)]^{5/3} \quad (19)$$

описывает плотность кинетической энергии однородного газа электронов со спином «вверх». ELF(r) лежит в диапазоне значений $0 \leq \text{ELF}(r) \leq 1$: в областях пространства, где ELF(r) $\rightarrow 1$, кинетическая энергия электронов уменьшается и наблюдается локализация электронных пар, тогда как ELF(r) = 1/2 соответствует полной электронной делокализации, которая имеет место в однородном электронном газе. Значения ELF(r), близкие к нулю, характерны для областей, разделяющих электронные пары, где локальная плотность кинетической энергии электронов высока [12].

1.3 Функция электронного давления и индикатор концентрации электронного давления

В сферически симметричных свободных атомах каждая электронная подболочка характеризуется парой альтернирующих положительных и отрицательных сферических слоев давления [12]. Первые соответствуют повышению давления внутри электронного континуума при формировании электронных оболочек, а последние характерны для межоболочечных слоевых областей. При образовании молекулы/кристалла сферичность валентных электронных оболочек атомов нарушается. Это ведет к перераспределению давления внутри электронного континуума: в пространстве образуются локальные максимумы и минимумы давления. Максимумы соответствуют локализованным неподеленным электронным парам. Результирующая картина включает в себя все эффекты химического связывания – как внутри-, так и межмолекулярные. Квантовое электронное давление $QEP(r)$ – есть характеристика концентрации и деконцентрации электронного давления в реальном пространстве молекул и кристаллов(формула 20).

$$QEP(r) = \frac{2}{3} g(r) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) - \frac{1}{4} \cdot \frac{3^{1/3}}{\pi^{1/3}} \cdot \rho(r)^{4/3} \quad (20)$$

Физически $QEP(r)$ характеризует изменение внутренней энергии при локальной деформации, которая изменяет бесконечно малый элементарный объем электронного континуума без изменения его формы. В частности, в областях с положительным давлением локальное сжатие приводит к увеличению энергии. Таким образом, эти области можно рассматривать как сопротивляющиеся дальнейшему сжатию. Области отрицательного давления можно рассматривать как сопротивляющиеся растяжению, а их сжатие приводит к уменьшению энергии. Понятно, что квантовое давление $QEP(r)$ несет только часть информации о напряжении электронного континуума. Тем не менее, было обнаружено, что распределение давления воспроизводит представление о химических связях в молекулах и твердых телах, связанное с пространственной структурой электронных оболочек [13].

Для удобства отображения квантового электронного давления полезно использовать индикатор концентрации квантового давления $IQPF(r)$ [14], выявляющий атомные оболочки и химические связи как в области, где давление концентрируется или истощается из-за квантовых эффектов. $IQPF(r)$, в некоторой степени схож известной функцией локализации электронов $ELF(r)$ [12]. $IQPF(r)$ содержит все вклады структуры квантовой электронной оболочки, являющиеся результатом кинетического, обменного и корреляционного эффектов, тогда как общий $ELF(r)$ отражает только кинетическую составляющую для электронной плотности в области связи(формула 21).

$$L(r) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma(r)}{\sqrt{1+\gamma^2(r)}} \right) = \frac{p(r)}{p(r)^{TF}} \quad (21)$$

где, $p(r) = QEP(r)$;

$$p(r)^{TF} = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} p^{\frac{5}{3}}(r) + p^{xc,LDA}$$

Важно подчеркнуть, что IQPF учитывает, как кинетический, так и обменно-корреляционный вклады в локальную электронную структуру. Отметим, что в нашей схеме локальное давление системы отличается от давления Томаса-Ферми только кинетическими вкладками, а обменно-корреляционные вклады LDA идентичны.

1.4 Изменения упругих констант и деформация атомных бассейнов при сжатии

Объемный модуль упругости B вещества является мерой того, насколько устойчиво к сжатию это вещество. Он определяется как отношение увеличения бесконечно малого давления к результирующему относительному уменьшению объема. Для кристаллов объемный модуль и его обратная изотропная сжимаемость [15] являются наиболее известными примерами термодинамических свойств, рассчитанных с использованием QTAIM [16]. Однородная сжимаемость ряда оксидных шпинелей объясняется как следствие доминирующей роли оксид иона, локальный вклад которого может быть перенесен на подобные кристаллы [17, 18]. Недавно сжимаемость ионных кристаллов была проанализирована с точки зрения вкладов остовных и валентных оболочек атома. [19, 20]. До сих пор, однако, не было реализованного способа разделения неизотропных упругих компонент на атомные вклады. Учитывая важность упругих констант при определении стабильности кристаллической фазы, новый аналитический инструмент мог бы помочь улучшить понимание механизма фазовых переходов.

Сжимаемость k и объемный модуль B могут быть разделены на атомные или групповые вклады [21]. Для удобства теоретические расчеты ссылаются на статическое приближение, предполагая, что температура равна нулю (поэтому тепловых эффектов нет. Анализ QTAIM позволяет строго разделить объем ячейки на вклады бассейнов. Следует обратить внимание на формальную эквивалентность между определениями k и $k\Omega$. Например, когда речь идет об оксидных шпинелях, то разбивку используют для обоснования того, почему многие шпинели имеют очень похожие объемные модули, по причине того, что наблюдается доминирование оксидного бассейна, а его локальная сжимаемость подобна и для других шпинелей [28]. Однако в этом правиле существуют исключения, такие как SrO и Li_2O , происходящие экспериментально в деформированной структуре перовскита.

Авторы статьи [22] решили изучить форму высокой симметрии для сравнения с $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Разделение констант упругости c_{ij} и s_{ij} в подходе с бесконечно

малой деформацией c_{ij} и s_{ij} могут быть выражены как производные, где для остальной части расчета важно, чтобы в производных были разные постоянные условия: постоянная деформация в случае c_{ij} , постоянное напряжение в случае s_{ij} . Выяснилось, что вклад атомного бассейна кислорода вносит большой вклад как как в объем ячейки, так и в ее сдвиг. Расчеты показывают, что MgO является довольно ионным кристаллом, где бассейн $\Omega(\text{Mg})$ донирует 1.71 электрона в бассейн кислорода, $\Omega(\text{O})$. Соответственно, оксидный бассейн занимает большую часть объема ячейки, в то время как бассейн $\Omega(\text{Mg})$ сложнее сжимать. Кислородный бассейн $\Omega(\text{O})$ всегда вносит большой вклад в c_{ij} и s_{ij} . Кроме того, рассматривая каждое семейство кристаллов независимо, можно увидеть, что c_{ij} кислорода имеет тенденцию значительно возрасти, когда его ближайший сосед является небольшим катионом и уменьшится, когда катион большой. Один и тот же катион имеет тенденцию проявлять аналогичный вклад, когда он встречается в разных кристаллах. В солевых кристаллах, например: c_{11} кислорода, составляет 216 ГПа (MgO), 155 ГПа (SrO) и 139 ГПа (SrO), и та же тенденция наблюдается при c_{12} (71.36 и 26 ГПа соответственно) и c_{44} (173.67 и 35.00 ГПа соответственно).

Интересно наблюдать, как разные бассейны металлов одного семейства могут по-разному реагировать на приложенные напряжения или деформации, когда это допускает симметрия. Это происходит для кислородного бассейна в перовскитах AMO_3 и для металлического бассейна в семействах купратов M_2O . Например, атомный бассейн O в CaTiO_3 имеет форму подушки, легче деформируется в направлении двух путей связи с четырехвалентным катионом Ti^{4+} , чем в направлении четырех путей связи с двухвалентным катионом Ca^{2+} , соответственно, в этом кристалле имеются два небольших и один большой вклад c_{ij} .

Для проведения исследования химических связей, электронной плотности связанных атомов под воздействием давления, например, для перовскитов. Необходимо произвести оптимизацию при имитированном давлении от 0 до 15 ГПа с использованием расчетов DFT. Молекулярная динамика с переменной ячейкой применяется для оптимизации структур трех перовскитов от -5 ГПа до 30 ГПа. В расчетах модельные структуры и длины связей R (M-O) между атомами металла (M) и атомами кислорода (O) перовскитов необходимо полностью оптимизировать для относительно широкого диапазона заданных давлений. Расчет распределения электронной плотности в критических точках связи $\rho(r_{\text{bcp}})$ для взаимодействий для трех перовскитов с использованием программного обеспечения CRYSTAL14 и TOPOND [23 , 24]. Поскольку гексагональные кристаллы перовскитов изотропны в базисной плоскости, их модули Юнга зависят только от одного направления. Для этого нужно использовать небольшие искажения решетки вблизи равновесной структуры и вычислять энергии деформации. Рассчитать полную энергию (E_{total})(формула 22) для различных напряжений системы и нахождения вторых производных от энергии по отношению к деформации. Упругие константы c_{ij} рассчитывались с использованием уравнения (24). Чтобы найти векторы искаженной решетки, необходимо принять матричную

процедуру Джона и Маркуса [25], которая модифицирует F_{ast} [26], для получения более высокой симметрии в искаженных структурах.

$$E_{total} = \frac{1}{2} V \sum_{ij} c_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (22)$$

Теорема вириала имеет особую роль в развитии молекулярной квантовой механики, поскольку вместе с теоремой Гельмана-Феймана [27] представляет собой связующий инструмент между энергией и классическими концепциями силы. Теорема вириала применяется для изучения общего и макроскопического напряжения. Приложенные силовые воздействия могут быть внутренними, то есть действующими внутри системы или внешними, действующими на поверхность системы. В макроскопических системах, где объемы хорошо определены, принято вводить напряжения на единицу объема с величиной давления. На микроскопическом уровне теория напряжений определяется по аналогии с классической эластичностью.

Поле локального давления – это очень неоднородное поле, которое представляет собой сильные изменения оболочки вблизи остовных атомных областей. Это определение соответствует всем микроскопическим и макроскопическим требованиям. Среднее давление представляет собой независимую величину, в неограниченных системах оно принимает форму поверхностного вириала полного поля напряжений, которое имеет только вклады от взаимодействий, пересекающих границы подсистемы. Разбиение макроскопического давления на атомные или групповые вклады, дало осмысленное представление о микроскопическом происхождении сжимаемости в макроскопическом теле. Заметим также, что атомные давления включают как кинетическую, так и потенциальную части микроскопического поля напряжения. Обычной практикой является представление только кинетического или квантового вкладов в давление при введении новых методологических достижений.

Квантовая теория стресса (QTS)[28, 29] была разработана в контексте теории атомов в молекулах (QTAIM). QTS указывает на то, что полное поле напряжений включает в себя кинетические и потенциальные члены, и они оба необходимы для понимания молекулярных систем, находящихся в «напряжении». Анализ показывает, что существует взаимосвязь между атомным напряжением, атомным давлением и атомным вириалом. Теория QTAIM устанавливает, что вариационная постановка гипервириальной теоремы в конечных областях возможна только тогда, когда подсистема окружена локальным нулевым потоком.

В настоящее время расчеты функционала плотности позволяют вычислить полную энергию, которая необходима для оптимизации геометрии исследуемых структур. После определения равновесной структуры твердого тела имеются дополнительные интересующие свойства, которые тесно связаны с полной энергией, такие как объемный модуль или упругие константы. Еще важнее ситуация, когда энергия как функция объема известна, и необходимо определить

давление. Если известна производная от энергии по параметрам элементарной ячейки, то из этих производных можно вычислить такие свойства как давление, энтальпию и другие. Тензор напряжений [30] тесно связан с производными от полной энергии по параметрам ячейки. В 1983 году был проведен первый расчет тензора напряжений [55]. Реализация опции общего тензора внешних напряжений является возможной почти для любой формы, даже со специальными случаями, такими как гидростатические или одноосные давление. Наиболее важным является вопрос о гидростатическом давлении, где тензор – диагональ.

1.5 Экспериментальные исследования фазовых переходов свойств электронной плотности при внешнем давлении

В 1961 году Балхан и Дрикамер [31] показали, что электрическое сопротивление кристаллического йода заметно уменьшается под приложенным давлением и близко к сопротивлению металлов при ~16 ГПа. Сокращение ширины запрещенной зоны йода также было обнаружено приблизительно около 16 ГПа при измерениях оптического поглощения. Чтобы объяснить переход между диэлектрик-металл были предложены две структурные модели. Одна из них была молекулярной моделью, в которой сохраняется молекулярная структура и происходит перекрывание электронных облаков между соседними молекулами для достижения металлической проводимости. В другой модели йод подвергается фазовому переходу и формирует новую зонную структуру металла. В 1978 году обнаружили, что молекулярная структура сохраняется до 19.8 ГПа. Дальше структурное исследование [32] обнаружило фазовый переход первого рода при 21 ГПа в одноатомной структуре, который сопровождается молекулярной диссоциацией. Поэтому йод меняет свой структурный и электрический характер от молекулярного диэлектрика до молекулярного металла около 16 ГПа, а затем до моноатомного металла после молекулярной диссоциации при 21 ГПа [33]. Теоретически показано, что одноатомное металлическое состояние йода возникает из-за дырочной проводимости элементов VIIA подгруппы.

Для исследования микроскопического механизма металлизации и молекулярной диссоциации необходимо понять поведение валентных $5p$ электронов под давлением. Для этой цели была произведена серия экспериментов по дифракции рентгеновских лучей на синхротронной рентгенограмме в сочетании с методами максимальной энтропии (MEM) [34] для получения прямого наблюдения за распределением электронной плотности. В ходе исследования получили карту электронной плотности йода при 0.6 ГПа с гораздо более высоким разрешением, чем у обычного метода Фурье [35]. Это был первый эксперимент высокого давления для прямого наблюдения электронной плотности. В результате структурного анализа, установили, что внутримолекулярное расстояние в молекуле йода не изменяется с давлением, но межмолекулярные расстояния заметно сокращаются.

1.6 Химическое давление в рамках теории функционала плотности

Химическое давление (CP) индуцируется изменением объема ячеек посредством введения новых химических объектов, таких как атомы или соединения, в кристаллическую решетку. Атомные размеры или отношения радиусов часто упоминаются при обсуждении факторов, стабилизирующих конкретные кристаллические структуры. Кроме того, эмпирическая концепция химического давления используется в качестве основы для понимания соотношений между структурой и свойством [36, 37]. Энергетические условия, соответствующие эффектам атомного размера, трудно извлечь из электронной структуры, но недавно было обнаружено, что их влияние на стабильность может быть эффективно выведено из квантово-механической адаптации концепции химического давления [38, 39].

Основой этого метода является признание того, что требования к размерам атомов наиболее важны, когда межатомное отталкивание при одном контакте в структуре препятствует связыванию в других контактах. Поскольку отталкивание и связывание не могут быть оптимизированы одновременно, локальные напряжения которых, в отличие от самих атомных размеров, могут быть оценены естественным образом с использованием квантовой механики с помощью такого понятия, как плотность напряжений [31, 40]. Анализ химического давления в рамках теории функционала плотности (DFT-CP) предлагает способ изучения этих локальных давлений с использованием результатов стандартных расчетов электронной структуры. Метод использует электронную плотность и потенциальные сетки, определенные в ходе расчета DFT, для создания карт давления в кристаллических структурах, которые выявляют моменты перестройки в этих структурах. Этот подход особенно плодотворен в изучении структурной химии интерметаллических фаз, где данный подход предложил объяснения таких явлений, как создание сложных структур и способности некоторых решеток типа AuCu₃ вмещать атомы гостя [41].

Обнаружили, что существует еще ряд вопросов, ограничивающих диапазон применимости анализа DFT-CP: (1) надлежащее изучение интенсивных давлений, которые рассчитываются вблизи основных областей атомов и (2) лучшая схема интерпретации карт давления в терминах межатомных взаимодействий.

В статье [42] представлены улучшенные решения двух этих проблем. Начиная с расчетов CP на отдельных атомах, выделенных в больших элементарных ячейках, продемонстрировано введение процедуры для коррекции дрейфа элементов объема относительно ядер при расширении и сжатии элементарной ячейки, что может значительно уменьшить высокие давления в областях атомного ядра, полученные в данной процедуре. Включая этот шаг в процедуру генерации CP-карт, DFT-CP позволяет использовать более тонкие настройки вычисления CP-функции. Поскольку распределение CP обычно связано с положительными давлениями вблизи областей ядра и отрицательными давлениями в междоузлиях,

то при оценке общего давления вдоль контакта в процесс включается усреднение по элементарным объемам (вокселям), связанным с этим контактом.

Применяя более сложный подход, основанный на методе поверхностей Хиршфельда для расчета атомных зарядов [43], в котором используются распределения электронной плотности свободных атомов при определении того, какие атомы будут оказывать наибольшее влияние на давление в элементарном объеме. Итогом являются достижения в создании карт химического давления для твердотельных структур с использованием результатов расчетов DFT и интерпретации этих карт с точки зрения межатомных взаимодействий.

Для расчета CP-карт была введена поправка на не сжимаемость атомных ядер, в которой позиции элементарных объемов (вокселей) сохраняли свое положение относительно атома, с которым они связаны. Результатом является значительное уменьшение изотропного давления ядра атома, что являлось камнем преткновения в предыдущих подходах DFT-CP.

Полезность усовершенствованного подхода DFT-CP была проиллюстрирована с использованием нескольких структур, диапазоны устойчивости которых были связаны с эффектами атомного размера: структуры $MgCu_2$ (кубическая фаза Лавеса), $AuBe_5$ и $CaCu_5$. Для типа $CaPd_2 MgCu_2$ полученная CP-схема показала, параллельные особенности со сферическим представлением фаз Лавеса, что таким образом, подтверждает усилия нескольких исследователей по применению и адаптации анализа типа отношения радиуса к этому большому семейству соединений [44,45]. В случае конкуренции между типами $AuBe_5$ и $CaCu_5$ для структур AB_5 анализы подтвердили роль атомного размера при стабилизации одной фазы за счет другой. Предполагается, что атом A среднего размера испытывает положительное давление в типе $AuBe_5$ и отрицательные давления в типе $CaCu_5$. Ожидалось, что относительно большие атомы A предпочтут тип $CaCu_5$, в то время как меньшие атомы A предпочтут тип $AuBe_5$. Оказалось, что относительно большие атомы A предпочтут тип $CaCu_5$, в то время как меньшие атомы A предпочтут тип $AuBe_5$. Эти достижения в методе DFT-CP сделали его использование гораздо более привлекательным для широкого спектра интерметаллических систем.

В статье [46] продемонстрировано применение физической модели Руденберга, которая опирается на разделение энергии на отдельные вклады в кинетическую и потенциальную для анализа когезии между атомами в ковалентной системе. Используются графические аспекты, подходы на основе $ELF(r)$ [12], DFT-CP, которые дают простую формулировку квантово-химической плотности напряжений [31, 47], которая возникла в контексте химии твердого тела. При таком подходе, макроскопическое давление, полученное из теории функционала плотности, рассчитанное на пространственную структуру – преобразовано в локальное давление, межатомные компоненты, силы, требующие расширения и сужения структуры. До сих пор этот подход в основном применяется для объяснения структурных явлений, преобразований в интерметаллических соединениях, для сложных структур [48, 49], но генерируемые карты также богаты

информацией о химической связи. При этом метод химического давления может обеспечить альтернативный путь к визуализации связи, которая фиксирует силы, ведущие к связыванию между атомами, вместо возможности соединения электронов в особенности локализации электронов или электронной плотности.

Метод химического давления DFT-CP может служить основой для визуализации особенностей химических связей. Над серией молекулярных и кристаллических примеров, специфические особенности в картах CP стали связаны с различными типами взаимодействий. Концентрация отрицательных давлений вдоль межатомного контакта (противопоставленное положительными давлениями около ядер) сильно коррелировала с наличием ковалентных связей, в то время как более слабые межмолекулярные взаимодействия, такие как ван-дер-ваальсовое взаимодействие и водородные связи, отразились отрицательными значениями CP. Модель системы для металлической и ионной связи, между тем, показали намного меньше прямых взаимодействий, с главным балансом сил быть между положительным CPs вокруг ионных ядер и фоновым отрицательным давлением, представляющее собой электростатические силы дальнего действия. На этих примерах продемонстрирована способность CP-подхода к одновременной визуализации различных типов взаимодействия, например, ковалентной связи и для более слабых нековалентных взаимодействий в той же самой системе.

В каждой из этих систем, но особенно при ковалентных взаимодействиях, функции CP предоставили изображения, очень похожие на те, которые были получены с помощью другого метода визуализации свойств электронной плотности: функция локализации электронов. Однако с помощью подхода CP эти особенности теперь имеют визуально доступную интерпретацию с точки зрения сил, приводящих к расширению и сжатию структур, которые можно исследовать более подробно, отдельно нанося на график различные энергетические вклады на карту CP, такие как условия кинетической и потенциальной энергии.

1.7 Галогенные связи в структурах молекулярных органических кристаллов

Одно из интересных нековалентных взаимодействий – галогенные связи, которые все еще являются предметом интенсивных исследований [50]. Галогенные связи (ГС) – тип нековалентных взаимодействий, образующихся за счет электростатического взаимодействия между нуклеофильной, обогащенной электронами областью и областью положительного потенциала (σ -дыркой), принадлежащей ковалентно связанному атому галогена. При таких взаимодействиях наблюдается сильная анизотропия электронной плотности атомов галогена.

По определению ИЮПАК [18], ГС представляет собой контакт $R-X\cdots Y$ (X =галоген), идентифицировать которую можно при помощи двух геометрических критериев. Первый критерий основывается на величине расстояния между X и соответствующим нуклеофильным центром Y ($Y = F, O, N, Cl$ и т. д.), которое меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Вторым критерием указывается, что

угол $\angle(R-X\cdots Y)$ близок к 180° . Основными центрами ГС в основном являются, как π -системы, так и различные гетероатомы с неподелённой электронной парой. Согласно более ранним исследованиям [51, 52], существует два различных типа угловых предпочтений для взаимодействий $C-X_1\dots X_2-C$ (X = галоген). Первое расположение (тип I) (рисунок 1.1) возникает, когда $\theta_1 \approx \theta_2$, где θ_1 и θ_2 – углы $C-X_1\dots X_2$ и $X_1\dots X_2-C$ соответственно.

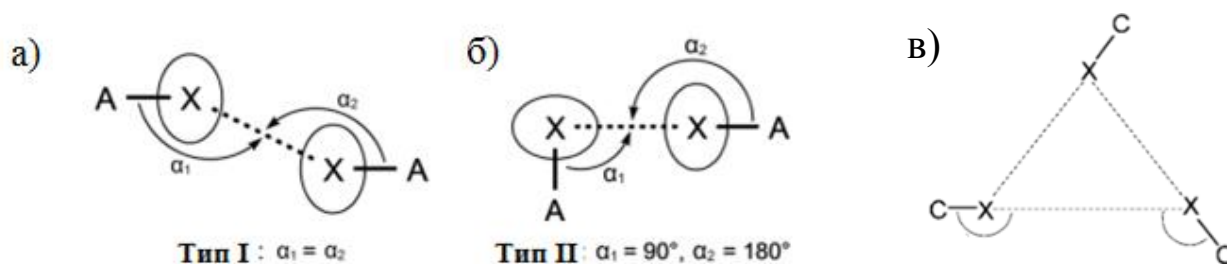


Рисунок 1.1 – типы взаимодействий галоген...галоген в кристаллах: а) ван-дер-ваальсовы (тип I); б) галогенные связи (тип II); в) взаимодействие $X\dots X\dots X$ в Hal_3 -синтонах

Вторая геометрическая ориентация (тип II) возникает, когда $\theta_1 \approx 90^\circ$ и $\theta_2 \approx 180^\circ$. Тип I (рис. 1а) имеет близкие значения углов вокруг атомов галогенов, что можно отнести к эффектам упаковки. Эти взаимодействия относятся к типу Ван-дер-Ваальса, так что самые короткие из них (для $Cl\dots Cl$, короче 3.30 ат.ед.) действительно отталкивают. Взаимодействия типа II (рис. 1б), которые обычно связаны с кристаллографическими винтовыми осями и плоскостями скольжения [53, 54]. Контакты типа II понимаются как взаимодействие электростатического характера $Cl^{\delta+} \dots Cl^{\delta-}$. Например, вероятность возникновения взаимодействий типа II увеличивается при переходе от Cl к I , другими словами, когда атом галогена становится более поляризуемым. Для изучения геометрических характеристик контактов $X\dots X$ пользуются экспериментальными методами, такими как, рентгеноструктурный анализ на монокристаллах (РСА). Если же по какой-то причине РСА не является информативным, то прибегают к использованию не прямых методов исследования – как электронная, ИК, КР [55, 56], люминесцентная [57] и ЯМР [58] спектроскопия. Кроме того, существуют теоретические подходы изучения ГС, например, методы, основанные на изучение электронной плотности и теории атомы в молекулах [8].

Галогенные связи активно изучается и в настоящее время, так как этот тип взаимодействий нашел применение в инженерии кристаллов, супрамолекулярной химии и создании материалов с заданными свойствами [59, 60]. ГС играет важную роль в медицинской химии и биохимии, так как образование ГС является одним из

ключевых процессов в метаболизме ряда иодсодержащих гормонов человека и искусственных галогенсодержащих фармакологических препаратов [61, 62, 63].

Частный геометрический случай взаимодействий галоген...галоген связан со структурными мотивами, образованными ассоциацией трех атомов галогена Hal_3 , называемыми синтонами. Первоначально общий эффект в Hal_3 -синтонах, повышающий силу взаимодействия галоген...галоген, был замечен Дизераджу и сотрудниками в 1998 году [64]. Имеется достаточно доказательств надмолекулярных Cl_3 -синтонов, Br_3 -синтонов и I_3 -синтонов в инженерии кристаллов [65].

Самые ранние модели, которые сформировались для объяснения галоген...галоген взаимодействий были модель Уильямса и модель Ньюбурга. Первая предполагает, что атомы галогена в молекулярных кристаллах слабо связаны (3% от энергии ковалентной связи Cl-Cl), и тогда такое связывание объяснялось из-за наличия кристаллической анизотропии [66], т.е. возникающий из-за различной поляризации. Ньюбург предложил модель, основанную на анизотропии радиусов атомов Cl в кристаллах [67], что, в свою очередь, приводит к эффекту полярного или полюсного сжатия. Соответственно, отличительной чертой между этими двумя моделями является интерпретация эффекта (притягивающего или отталкивающего), вызванного анизотропией поляризуемости или заряда электронов. В этом контексте интересна кристаллическая структура гексахлорбензола C_6Cl_6 , и изоструктурных C_6Br_6 и C_6I_6 . Контакты $\text{X}\dots\text{X}$ в этих кристаллических структурах нельзя строго классифицировать, как только тип I или тип II (рис. 1.1), с использованием геометрических критериев. Несмотря на их слабый характер связывания, направленность $\text{X}\dots\text{X}$ взаимодействий, по-видимому, играет решающую роль в достижении столбчатой сборки уложенных молекул C_6X_6 . В исследовании природы взаимодействий $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ был проведен точный рентгеноструктурный анализ C_6Cl_6 с высоким разрешением [68], в ходе которого установили геометрию надмолекулярных синтонов типа Cl_3 (рис. 1.2).

Из геометрии Hal_3 -синтонов легко предположить, что относительные положения электрофильных и нуклеофильных сайтов в этих структурных мотивах близки к тем, которые образуются при взаимодействиях типа II. Таким образом, полярная область δ^+ одного атома галогена направлена на экваториальную область δ^- соседнего так, что атомы галогенов выступают в роли донора или акцептора, что доказывает модель Уильямса. В результате, картина связывания Hal_3 -синтонов в основном достигается электростатикой [69 , 70 , 71], где совместные вклады увеличивают стабилизацию [72]. Тримеры, основанные на взаимодействиях Hal_3 , ведут себя как структурно-определяющие синтоны во многих исследованных системах, поэтому особенно важно исследовать межмолекулярные взаимодействия Hal_3 -синтонов.

1.8 Кристаллическая структура и свойства C_6Cl_6 и MgB_2 .

Гексахлорбензол – хлорорганическое соединение с формулой C_6Cl_6 , которое использовалось в качестве инсектицида и фунгицида. Также в смеси с другими препаратами применялся для протравливания семян зерновых культур. В отношении гексахлорбензола действует Данное вещество запрещено во всем мире по решению Стокгольмской конвенции о СОЗ.

Кристаллическая структура C_6Cl_6 имеет моноклинную сингонию, при этом половина молекулы принадлежит асимметричной единице, а вторая половина генерируется центром инверсии, расположенным в середине молекулярного бензольного кольца. Одна половина молекулы принадлежит асимметричной единице, вторая половина генерируется центром инверсии, расположенным в середине молекулярного кольца. В кристаллической структуре молекулы C_6Cl_6 складываются в столбцы вдоль направления оси b . Молекулы, лежащие в чередующихся столбцах А и В (рис. 1.3 а) выставляют угол межплоскостных из 130.1° .

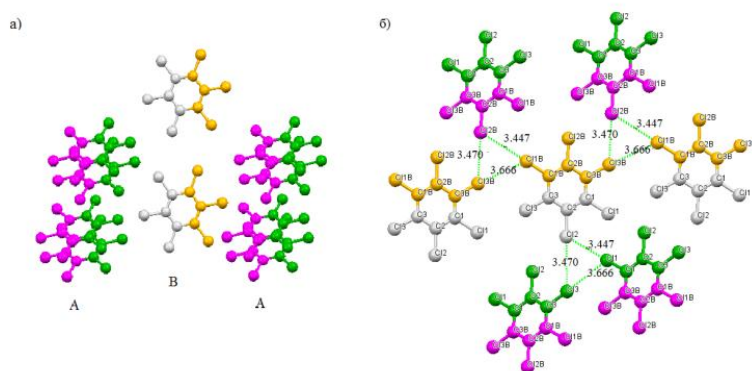


Рисунок 1.3 – а) чередование столбцов в кристаллической структуре C_6Cl_6 ; б) межмолекулярные взаимодействия в кристаллической структуре C_6Cl_6

Колонны чередуются таким образом, что каждый тип столбца окружен шестью другими колоннами, два типа и четыре типа В. Это расположение позволяет для коротких $X...X$ межколоночных взаимодействий. Таким образом, шесть атомов хлора данной молекулы участвуют в связывании с десятью ближайшими атомами хлора, принадлежащие соседним молекулам и связывающиеся при помощи трех галогенных связей – Hal_3 -синтон (рис. 1.3б) [75].

Кристалл MgB_2 (рис.1.4), который представляет собой простое ионное бинарное соединение, являющиеся недорогим сверхпроводящим материалом. Критическая температура $T_{c(MgB_2)}=39K$ ($-234^{\circ}C$) самая высокая среди обычных сверхпроводников.

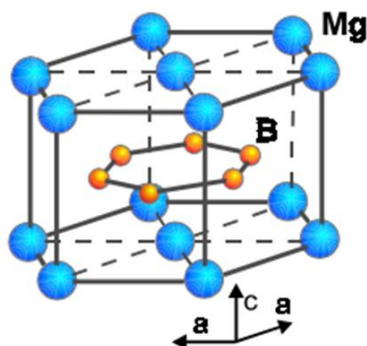


Рисунок 1.4 – Структура слоев MgB_2 , содержащих слои В, разделенные гексагональными плотноупакованными слоями Mg

Кристалл диборида магния, MgB_2 , имеет слоистую структуру: атомы В образуют шестичленные кольца, создавая сетки, параллельные плоскости, между которыми находятся ионы Mg^{2+} .

Диборид магния был впервые синтезирован и его структура была подтверждена в 1953 году [73], но его сверхпроводящие свойства не были обнаружены до 2001 года [74]. MgB_2 обладает простой гексагональной структурой типа AlB_2 (пространственная группа P_6/mmm), которая является общей для боридов. Структура MgB_2 (рис. 1), содержит графитовые слои бора, которые разделены гексагональными плотноупакованными слоями магния. Катионы Mg^{2+} расположены над центром шестиугольника, образованного атомами В. Подобно графиту, MgB_2 проявляет сильную анизотропию в длинах связей В-В и В...В: расстояние между плоскостями бора значительно больше, чем расстояние В-В в плоскости. Обычно наблюдаются анизотропные свойства из-за слоистой структуры. MgB_2 сверхпроводник второго рода, что означает, что при температуре ниже критической способен пропускать магнитный поток в виде квантованных вихрей.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования выступили неорганический кристалл диборида магния MgB_2 и органический кристалл гексахлорбензола C_6Cl_6 . На обработку и анализ были получены файлы с расчетами волновых функций, выполненных с помощью программного пакета CRYSTAL14 для диборида магния (v. 1.0.4, [75]) и CRYSTAL17 (v. 1.0.2 [76]) для гексахлорбензола, с использованием базисных наборов гауссового типа и наложением периодических граничных условий. На первом этапе проводилась полная оптимизация структур (FULLOPT) MgB_2 и C_6Cl_6 , подразумевающая поиск минимума на поверхности потенциальной энергии с изменением координат атомов и параметров ячейки.

Исходные структурные данные для расчёта диборида магния взяты из работ [77]. Кристалл имеет пространственную группу $R\bar{6}/mmm$, параметры элементарной ячейки $a=3.0846 \text{ \AA}$, $c=3.5199 \text{ \AA}$ при комнатной температуре. Используемые параметры сходимости для расчёта: TOLDEG = 0.00001, TOLDEX = 0.00003, TOLDEE = 12, TOLINTEG= 12 12 12 12 20; число k-точек в ячейке Монкхорста (в неприводимой части зоны Бриллюэна) – 270, число k-точек в сетке Жилата – 1734, что соответствует значениям SHRINK 16 32. Исходные структурные данные для расчёта гексахлорбензола взяты из работы [72]. Кристалл имеет пространственную группу $P21/n$, параметры элементарной ячейки $a = 7.9724 \text{ \AA}$, $b = 3.7626 \text{ \AA}$, $c = 14.6851 \text{ \AA}$, $\gamma = 92.456$ при 100K. Используемые параметры сходимости для расчёта: TOLDEG = 0.00001, TOLDEX = 0.00003, TOLDEE = 10, TOLINTEG= 14 14 14 14 24; число k-точек в ячейке Монкхорста (в неприводимой части зоны Бриллюэна) – 170, что соответствует значениям SHRINK 8 16. Для проверки соответствия оптимизированной структуры глобальному минимуму на PES с помощью функции FREQCALC рассчитаны частоты колебаний [78]. Мнимые частоты в структурах отсутствовали.

При расчете кристалла MgB_2 использовали функционал PBE0-1/3 [79] в сочетании с базисными наборами DZP(Mg)/rob-TZVP(B) [80 , 81]. Для более корректного применения базисного набора для атомов магния в кристаллическом приближении с периодическими граничными условиями из набора были удалены диффузные экспоненты со значениями <0.1 . При расчете кристалла C_6Cl_6 использовали функционал PBE0 [82], HSE06 [83], B3LYP [84] в сочетании с базисными наборами DZVP(Cl) [85] и 6-31G**(C) [86]. Для более корректного применения базисного набора для атомов магния в кристаллическом приближении с периодическими граничными условиями из набора были удалены диффузные экспоненты со значениями <0.1 .

Использовалась методика расширения кристаллической ячейки (SUPERCEL). При помощи этой операции, получали волновую функцию изучаемого кристалла для кристаллической ячейки, кратно увеличенную по одной или нескольким трансляциям, из ранее оптимизированных данных.

Поиск необходимых критических точек связи (3,-1) и критических точек ринга (3,+3) проводился при помощи топологического анализа электронной плотности в

программном пакете TOPOND16 [88], и включал в себя несколько стратегий (IAUTO):

1. Применение стратегии IAUTO=3, в которой КТ ищутся с использованием метода грубой силы (поиск по сетке в асимметричной единице кристаллической ячейке). Данная процедура удобна для восстановления всех уникальные КТ в ячейке.
2. Стратегия IAUTO=2 используется в том случае, если IAUTO=3 не вычислил требующуюся КТ. IAUTO=2 основывается на поиске КТ вдоль линий связи, соединяющей ядра А и В.

Построение, сравнение и анализ контурных карт производились для функций квантового электронного $QEP(r)$, лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)$, индикатора концентрации электронного давления IQPF(r) и функции локализации электронов ELF(r). Для построения контурных карт использовались алгоритмы из программы TOPOND16. Построение, сравнение и анализ результатов проводились для функции локального электронного давления внутри неоднородного электронного континуума, описываемого в терминах электронной плотности [9].

Для определения изменений картины электронной плотности и механических характеристик диборида магния и гексахлорбензола под воздействием гидростатического давления использовали полный расчёт всех свойств с идентичными параметрами (оптимизация, частоты колебаний, топологический анализ) на указанных выше уровнях с симуляцией гидростатического давления (функция EXTPRESS): для кристалла MgB_2 – 1.00; 2.94; 10.00; 20.00 ГПа; для кристалла C_6Cl_6 – 1.00, 5.00, 10.00, 20.00 ГПа имплементированному в программные пакеты CRYSTAL14 и CRYSTAL17.

Для построения контурных карт, использовался следующий алгоритм:

В программе TOPOND 16:

1. В файле *.xuz выбрать три атома, которые лежат в одной плоскости, использовать их координаты в а.е. и вставить в файл *.d3.
2. Открыть терминал и найти директорию, в которой находится файл *.d3. Для этого в терминале ввести «ms» и в открывавшемся окне выбрать папку.
3. Далее в терминале выполнить команду `runprop14`, вставить название *.d3 файла и название *.f9 файла.
4. После завершения расчета, в качестве проверки заданной плоскости, необходимо запустить команду `toplot` и выбрать функцию для визуализации произведенного расчета.
5. При положительном результате, полученные файлы
SURFGKIN.DAT,
SURFLAPP.DAT,
SURFRHOO.DAT,

SURFGRHO.DAT нужно переформатировать в файлы с расширением *.xyz. Для этого необходимо запустить программу TOPOND14_to_xyz.exe и произвести форматирование.

6. SURFGKIN.xyz открыть в Excel, использовать все колонки и в этот же файл вставлять последние столбцы из SURFLAPP.xyz, SURFRHOO.xyz, SURFGRHO.xyz. В последующий столбец ввести формулу $QEP(r)(21)$, $IQPF(r)(22)$ и растянуть на всю выборку. Для построения $ELF(r)$ использовать файл SURFELFB.DAT, переформатировать его в SURFELFB.xyz и открыть в программе для визуализации.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Анализ квантового электронного давления в критических точках электронной плотности в кристалле C_6Cl_6 при моделировании внешнего гидростатического сжатия

Данные расчетов, полученные с помощью трех функционалов: B3LYP/6-31G*, HSE06/6-31G*, PBE0/6-31G* представлены в таблицах Б.1, Б.2, Б.3. Во всем кристалле с ростом гидростатического сжатия растет электронная плотность (ЭП) $\rho(r_{\text{вср}})$ (рис.А.1, А.3, А.5). Величина $\rho(r_{\text{вср}})$ для галогенных связей C11...C12, C12...C13, C11...C13 в среднем, мала по абсолютной величине, но с ростом внешнего давления сильно изменяется, увеличиваясь на 77 % (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Значения изменений характеристик относительно 0 ГПа при моделировании внешнего гидростатического сжатия от 0 и 20 ГПа

| $\rho(r_{\text{вср}})$ | B3LYP | HSE06 | PBE0 |
|---|--------------|--------------|--------------|
| Ковалентная C-Cl (3,-1) | 8,10 % | 6,60 % | 6,60 % |
| Ковалентная C-C (3,-1) | 4,50 % | 3,70 % | 3,70 % |
| Галогенная (3,-1) | 77,00 % | 78,40 % | 78,30 % |
| Бензольное кольцо (3,+1) | 10,60 % | 9,80 % | 9,70 % |
| Hal ₃ (3,+1) | 80,70 % | 82,70 % | 82,50 % |
| QEP($r_{\text{вср}}$) | B3LYP | HSE06 | PBE 0 |
| Ковалентная C-Cl(3,-1) | 18,30 % | 14,90 % | 14,60 % |
| Ковалентная C-C (3,-1) | 9,40 % | 7,80 % | 7,80 % |
| Галогенная (3,-1) | 71,40 % | 71,20 % | 71,00 % |
| Бензольное кольцо (3,+1) | 10,90 % | 9,20 % | 9,10 % |
| Hal ₃ (3,+1) | 82,60 % | 83,50 % | 83,30 % |
| расстояние, Å | B3LYP | HSE06 | PBE0 |
| Ковалентная C-Cl (3,-1) | 2,40 % | 2,00 % | 2,00 % |
| Ковалентная C-C (3,-1) | 1,70 % | 1,50 % | 1,50 % |
| Галогенная | 19,10 % | 19,90 % | 19,80 % |
| Бензольное кольцо (3,+1) | 1,90 % | 1,70 % | 1,70 % |
| Hal ₃ (3,+1) | 10,00 % | 11,40 % | 11,20 % |

При этом абсолютный прирост $\rho(r_{\text{бср}})$ здесь лишь немного меньше, чем на ковалентных связях (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Значения изменений (разности) абсолютных характеристик при моделировании внешнего гидростатического сжатия от 0 и 20 ГПа

| $\rho(r_{\text{бср}})$ | V3LYP | HSE06 | PBE0 |
|---|--------------|--------------|-------------|
| Ковалентная C-Cl(3,-1) | 0,018 | 0,015 | 0,015 |
| Ковалентная C-C(3,-1) | 0,014 | 0,012 | 0,012 |
| Галогенная (3,-1) | 0,015 | 0,018 | 0,018 |
| Бензольное кольцо (3,+1) | 0,002 | 0,021 | 0,021 |
| Hal ₃ (3,+1) | 0,008 | 0,01 | 0,01 |
| QEP($r_{\text{бср}}$) | V3LYP | HSE06 | PBE0 |
| Ковалентная C-Cl(3,-1) | 0,019 | 0,017 | 0,017 |
| Ковалентная C-C(3,-1) | 0,023 | 0,019 | 0,019 |
| Галогенная (3,-1) | 0,007 | 0,007 | 0,007 |
| Бензольное кольцо (3,+1) | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| Hal ₃ (3,+1) | 0,005 | 0,006 | 0,006 |

Для галогенных связей характерны отрицательные $QEP(r_{\text{бср}}) < 0$ значения квантового электронного давления и с ростом внешнего сжатия $QEP(r_{\text{бср}})$ уходит в область еще более отрицательных значений (рис. А.2). Это значит, что здесь доминирует квантовое сопротивление расширению, которое существенно усиливается при 20 ГПа на 74,1 % (см. табл. 3.1). Однако изменения $QEP(r_{\text{бср}})$ по абсолютной величине здесь почти втрое меньше, чем на ковалентных связях (см. табл. 3.2).

На ковалентных связях C–Cl положительная величина квантового электронного давления $QEP(r_{\text{бср}}) > 0$ показывает, что квантовые эффекты обеспечивают сопротивление электронному сжатию (рис. А.4). Под внешним гидростатическим сжатием от 0 до 20 ГПа величина $\rho(r_{\text{бср}})$ выросла на 8,1 %, а положительная величина квантового электронного давления возросла на 18,3 % (см. табл. 3.1). Это значит, что на ковалентных связях квантовое сопротивление электронному сжатию усилилось. Абсолютный прирост $\rho(r_{\text{бср}})$ и $QEP(r_{\text{бср}})$ здесь сравнительно высокий (см. табл. 3.2).

Далее обсудим изменения электронной плотности $\rho(r_{\text{бср}})$ и квантового электронного давления $QEP(r_{\text{бср}})$ в КТ (3, +1) для бензольного кольца (C₆) и для трехчленного цикла, образованного тремя галогенными связями (Hal₃). При сжатии ЭП в КТ в большей степени растет для треугольника Hal₃, а именно увеличивается на 80,7 %, а то время как для центра ринга бензольного кольца C₆ относительный рост $\rho(r_{\text{бср}})$ составляет 10,6 % (см. табл. 3.1). Наибольшее квантовое сопротивление расширению наблюдается для центра бензольного кольца, там самые низкие отрицательные $QEP(r_{\text{бср}})$ (см. табл. Б. 1, Б. 2, Б. 3).

Значения $QEP(r_{\text{бср}})$ для $\rho(r_{\text{бср}})$ цикла Hal₃-взаимодействий претерпевают наибольшие изменения при переходе от 0 до 20 ГПа (рис. А.6), которые составляют

83,5 %, в то время как для точки ринга бензольного кольца изменения $QEP(r_{bcp})$ существенно меньшие: 10,9 % (см. табл. 3.1). Это значит, что при внешнем сжатии квантовое электронное давление для КТ (3,+1) сильнее меняется вблизи атомов $ClNa_3$ -синтона, чем для атомов С бензольного кольца, несмотря на то, что $QEP(r_{bcp})$ Na_3 -синтоназначительно меньше изменяется по абсолютной величине (см. табл. 3.2). Квантовое сопротивление расширению при внешнем гидростатическом давлении усиливается, причем, такое усиление (более низкие отрицательные значения $QEP(r)$) характерно именно для галогенных связей $Cl1...Cl2$, $Cl2...Cl3$, $Cl1...Cl3$. Для ковалентных связей С–С, С–Cl характерен значительный рост сопротивления сжатию при внешнем давлении, причем оно намного превосходит рост сопротивления расширению в межмолекулярной электронной среде.

Длины ковалентных связей С–С при гидростатическом сжатии изменяются монотонно, при этом величины межатомных расстояний почти равны во всех трех функционалах (рис. А.7а). Наиболее сильно изменяется длина галогенных связей в среднем на 19,6 %, в то время как С–Cl и С–С изменяются на 2,1 % и 1,6 %, соответственно, в трех функционалах (см. табл. 3.1). Как видно из рисунка А.7б длина межатомных расстояний для связей С–Cl схоже изменяется в функционалах HSE06 и PBE0, в то время как значения для С–Cl из V3LYP принадлежат области более положительных значений. Расстояние же галогенных связей $Cl1...Cl2$ изменяется более резко, в среднем на 10,5 %, в отличие от ковалентных связей С–С и С–Cl, изменения которых соответственно равны 1,6 % и 2,2 % во всех трех функционалах (см. табл. 3.1).

По мере увеличения внешнего давления более сильные изменения расстояний от КТ (3,+1) до ближайшего атома происходят в треугольнике Na_3 по трем функционалам в среднем 10,8 %. При анализе изменений длин от КТ (3,+1) до ближайшего атома в бензольном кольце (рис. А.8а) в функционалах HSE06 и PBE0 имеют одинаковые значения, данные из V3LYP же имеют более высокие значения, а при значения гидростатического давления 20 ГПа все три функционала дают очень близкие значения. Значения расстояний КТ (3,+1) до ближайшего атома в трех функционалах для Na_3 , напротив имеют схожие величины при 0 ГПа, но по мере увеличения внешнего давления V3LYP уходит в диапазон больших значений.

Из полученных данных таблицы 3.1 видно, что наиболее сильным относительным изменениям при внешнем гидростатическом сжатии от 0 и 20 ГПа подверглись галогенные связи $Cl...Cl$ и области внутри цикла Na_3 -синтона. Данный тип взаимодействий является межмолекулярным и носит электростатический характер. Сравнивая изменение (%) топологических характеристик $\rho(r_{bcp})$ и $QEP(r_{bcp})$ видно, что функционалы HSE06 и PBE0 дают близкие результаты. При этом использование V3LYP дает более высокие значения $\rho(r_{bcp})$ и $QEP(r_{bcp})$ для точки ринга в центре бензольного кольца и ковалентной связи С–Cl по сравнению с HSE06 и PBE0. Сравнивая абсолютные изменения этих же величин, (см. табл. 3.2) наблюдаем аналогичные зависимости изменения величин при сжатии.

Сравнивая топологические характеристики электронной плотности (табл.3.3), полученные из теоретических расчетов и эксперимента [72], установили, что наиболее близкие значения к экспериментальным данным воспроизводят функционалы HSE06 и PBE0.

Таблица 3.3 – Сравнение расчетных и экспериментальных локальных характеристик электронной плотности в КТ (3,-1) NaI₃-взаимодействий и квантового давления без внешнего сжатия

| Функционал | (3,-1) | $\rho(r_{\text{вср}})$ | $\nabla^2\rho(r_{\text{вср}})$ | $G(r_{\text{вср}})$ | $V(r_{\text{вср}})$ | QEP($r_{\text{вср}}$) |
|------------|-----------|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| HSE06 | Cl1...Cl2 | 0,0059 | 0,0253 | 0,0048 | -0,003 | -0,003 |
| PBE0 | Cl1...Cl2 | 0,0059 | 0,0251 | 0,0047 | -0,003 | -0,003 |
| B3LYP | Cl1...Cl2 | 0,0054 | 0,0224 | 0,0042 | -0,003 | -0,003 |
| Эксперим. | Cl1...Cl2 | 0,008 | 0,0253 | 0,0051 | -0,004 | -0,003 |
| HSE06 | Cl2...Cl3 | 0,0055 | 0,0239 | 0,0045 | -0,003 | -0,003 |
| PBE0 | Cl2...Cl3 | 0,0055 | 0,024 | 0,0045 | -0,003 | -0,003 |
| B3LYP | Cl2...Cl3 | 0,005 | 0,0212 | 0,0039 | -0,003 | -0,003 |
| Эксперим. | Cl2...Cl3 | 0,007 | 0,0242 | 0,0048 | -0,004 | -0,003 |
| HSE06 | Cl1...Cl3 | 0,0036 | 0,0153 | 0,0028 | -0,002 | -0,002 |
| PBE0 | Cl1...Cl3 | 0,0037 | 0,0157 | 0,0029 | -0,002 | -0,002 |
| B3LYP | Cl1...Cl3 | 0,0036 | 0,0152 | 0,0028 | -0,002 | -0,002 |
| Эксперим. | Cl1...Cl3 | 0,0049 | 0,0166 | 0,0032 | -0,002 | -0,002 |

Также видно, что теоретический расчет, в общем, дает более низкие значения электронной плотности в КТ, нежели эксперимент, но локальные значения QEP($r_{\text{вср}}$) хорошо совпадают.

Произвели расчет и оценку среднеквадратичных отклонений атомных позиций при 0, 1, 5, 10, 20 ГПа в трех функционалах (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Сравнение среднеквадратичных отклонений атомных позиций (RMSD) для трех функционалов

| p , ГПа | Сорт атомов | RMSD | | |
|-----------|------------------|-------|-------|-------|
| | | HSE06 | PBE0 | B3LYP |
| От 0 до 1 | C | 0,138 | 0,136 | 0,108 |
| | Cl | 0,143 | 0,140 | 0,112 |
| | Все атомы ячейки | 0,142 | 0,139 | 0,111 |

Окончание таблицы 3.4

| | | | | |
|-------------|------------------|-------|-------|-------|
| От 1 до 5 | C | 0,250 | 0,246 | 0,230 |
| | Cl | 0,255 | 0,251 | 0,235 |
| | Все атомы ячейки | 0,254 | 0,250 | 0,234 |
| От 5 до 10 | C | 0,160 | 0,158 | 0,165 |
| | Cl | 0,161 | 0,160 | 0,163 |
| | Все атомы ячейки | 0,161 | 0,160 | 0,165 |
| От 10 до 20 | C | 0,190 | 0,188 | 0,204 |
| | Cl | 0,190 | 0,189 | 0,199 |
| | Все атомы ячейки | 0,190 | 0,189 | 0,202 |

Сравнив данные среднеквадратичных отклонений атомных позиций (RMSD), видно, что изменение расстояния между атомами сильнее всего происходит при переходе от 1 до 5 ГПа.

3.2 Сравнение поведения электронных характеристик кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6 при моделировании гидростатического сжатия

Кристалл диборида магния MgB_2 имеет слоистую структуру: атомы В образуют шестичленные кольца, создавая сетки, параллельные плоскости, между которыми находятся ионы Mg^{2+} .

Анализ полученных топологических характеристик ЭП в КТ связей (3,-1) (табл. Б. 5) показывает, что наблюдается закономерный рост значений $\rho(r_{bcp})$ по мере увеличения гидростатического давления.

Сравнивая между собой изменения ЭП для кристалла MgB_2 и кристалла C_6Cl_6 (PBE0/6-31*G) при воздействии гидростатического давления для ковалентно связанных атомов В-В, образующих шестичленные циклы, ЭП претерпевает в два раза большие изменения, нежели ЭП С-С, но имеет близкие значения с трансформациями С-Cl связи (табл. Б.5); аналогичные закономерности наблюдается и для величин $QEP(r_{bcp})$. Электронная плотность критических точек ринга (3,+1) бензольного кольца изменяется в полтора раза меньше, чем ЭП шестичленного цикла B_6 , но величины $QEP(r_{bcp})$ для B_6 и C_6 примерно равны. Наиболее сильные изменения для величины $QEP(r_{bcp})$ происходят во взаимодействии $Mg...B - 21,5 \%$.

Сравнивая относительные изменения $\rho(r_{bcp})$ и $QEP(r_{bcp})$ внутрислоевых контактов $Cl1...Cl2$ галогенной связи и ковалентной связи В-В видно, что более сильно топология меняется для галогенной связи, примерно на 70 %, тогда как контакт В-В изменяется всего на 18 %. Аналогичные изменения наблюдается и для межслоевых контактов $Cl2...Cl3$ и $B...B$ (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Значения изменений характеристик относительно 0 ГПа при моделировании внешнего гидростатического сжатия от 0 и 20 ГПа для кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6

| C_6Cl_6 | $\rho(r_{bcp})$ | QEP(r_{bcp}) |
|--------------------------------|-----------------|------------------|
| Ковалентная $C-Cl(3,-1)$ | 6,60 % | 14,6 % |
| Ковалентная $C-C(3,-1)$ | 3,70 % | 7,80 % |
| Галогенная (3, -1) | 78,3 % | 71,0 % |
| Бензольное кольцо $C_6(3,+1)$ | 7,20 % | 12,5 % |
| Межслоевая $Cl_2...Cl_3(3,-1)$ | 71,3 % | 69,0 % |
| $Na_3(3,+1)$ | 82,5 % | 83,3 % |
| MgB_2 | $\rho(r_{bcp})$ | QEP(r_{bcp}) |
| Ковалентная $B-B(3,-1)$ | 7,23 % | 12,5 % |
| Ионная $Mg-B(3,-1)$ | 14,2 % | 21,5 % |
| Шестичленный цикл $B_6(3,+1)$ | 15,3 % | 9,79 % |
| Межслоевая $B...B(3,-1)$ | 15,2 % | 10,3 % |

В таблице 3.6 представлены абсолютные изменения ЭП и квантового электронного давления для двух кристаллов. Наблюдается наибольшее изменение абсолютных значений QEP(r_{bcp}) для ковалентных связей в обоих кристаллах.

Таблица 3.6 – Значения изменений (разности) абсолютных характеристик относительно 0 ГПа при моделировании внешнего гидростатического сжатия от 0 и 20 ГПа для кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6

| C_6Cl_6 | $\rho(r_{bcp})$ | QEP(r_{bcp}) |
|-------------------------------|-----------------|------------------|
| Ковалентная $C-Cl(3,-1)$ | 0,0150 | 0,0170 |
| Ковалентная $C-C(3,-1)$ | 0,0120 | 0,0190 |
| Галогенная (3, -1) | 0,0180 | 0,0070 |
| Бензольное кольцо $C_6(3,+1)$ | 0,0210 | 0,0020 |
| Межслоевая $Cl...Cl(3,-1)$ | 0,0110 | 0,0050 |
| $Na_3(3,+1)$ | 0,0100 | 0,0060 |
| MgB_2 | $\rho(r_{bcp})$ | QEP(r_{bcp}) |
| Ковалентная $B-B(3,-1)$ | 0,0100 | 0,0700 |
| Ионная $Mg-B(3,-1)$ | 0,0400 | 0,0200 |

Окончание таблицы 3,6

| | | |
|--------------------------------|--------|--------|
| Шестичленный цикл B_6 (3,+1) | 0,0300 | 0,0100 |
| Межслоевая $B...B$ (3, -1) | 0,0030 | 0,0001 |

Сравнивая величины ЭП и $QEP(r_{bcp})$ галогенной $Cl1...Cl2$ и ковалентной связи $B-B$ (рис. А.9а, А.10а) отметили, что значения для $Cl1...Cl2$ имеют меньшие значения, а также, их изменение носит нелинейный характер, в то время как, кривая изменений для $B-B$ линейна. Та же тенденция наблюдается и для межслоевых контактов $B...B$ и $Cl2...Cl3$ (рис. А.9б, А.10б). Сопоставляя характеры кривых изменений ЭП и $QEP(r_{bcp})$ для галогенной $Cl1...Cl2$ и межслоевого контакта $Cl2...Cl3$, видно, что значение $\rho(r_{bcp})$ и $QEP(r_{bcp})$ при 0 ГПа весьма близки, но уже при 5 ГПа значения $\rho(r_{bcp})$ $Cl1...Cl2$ значительно больше, а $QEP(r_{bcp})$ $Cl1...Cl2$ меньше, чем для $Cl2...Cl3$ (рис. А.11а, б). Галогенная связь $Cl1...Cl2$ в большей мере проявляет сопротивление расширению галогенное связывание $Cl1...Cl2$, так как имеет более отрицательные значения в сравнении с межслоевым контактом $Cl2...Cl3$.

Большие значения величины электронной плотности $\rho(r_{bcp})$ и $QEP(r_{bcp})$ характерна для КТ (3, +1) бензольного кольца в сравнение с шестичленным циклом B_6 (рис. А.12). В целом, исходя из данных таблиц Б. 5 и Б. 6 наблюдается некая закономерность: наиболее сильные изменения относительных и абсолютных характеристик претерпевают значения ЭП критических точек ринга B_6 и C_6 (рис. А.12). Значения $QEP(r_{bcp})$ изменяются сильнее всего в ковалентных связях $C-C$ и $B-B$ и имеют положительные значения $QEP(r_{bcp})$ (табл. 2.3, 2.4), что свидетельствует о том, что в этих областях наблюдается сопротивление сжатию (упругость электронной среды в области ковалентных связей), в тоже время $QEP(r_{bcp})$ для точек ринга (3, +1) изменяется в меньше степени, но при этом имеет $QEP(r_{bcp}) < 0$, что указывает на регионы сопротивления расширению (растягивание электронов к ядрам разных молекул) не противоречит сохраняющейся способности электронной среды сжиматься при внешнем воздействии (гидростатическом давлении).

Сравнивая величины $QEP(r_{bcp})$ ковалентных связей $C-C$ и $C-Cl$ (таблица 3.7) в кристалле C_6Cl_6 видно, что для $C-C$ контакта характерно более высокое значение $QEP(r_{bcp})$, это указывает на то, что связь $C-C$ оказывает более сильное сопротивление сжатию, нежели $C-Cl$ контакт. Оценивая $QEP(r_{bcp})$ для ковалентной связи $B-B$ и ионной связи $Mg-B$ в кристалле MgB_2 хочется отметить разный знак $QEP(r_{bcp})$, что означает, что $B-B$ является областью сопротивления сжатию, а области $Mg-B$ присуще сопротивление расширению.

Рассматривая же различие между схожими взаимодействиями в двух кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2 обнаружили, что для ковалентной связи $C-C$ характерны значения $QEP(r_{bcp})$ в 4 раза выше, в сравнении в $B-B$, что означает то, что области

со связью С–С в большей степени испытывают сопротивление к сжатию. Сравнивая межслоевые контакты Cl...Cl и B...B отметили, что атомы бора испытывают сопротивление сжатию в меньшей степени.

Таблица 3.7 – Сравнение $\rho(r_{\text{бср}})$ и $QEP(r_{\text{бср}})$ разных типов взаимодействий в кристаллах C_6Cl_6 и MgB_2

| Параметр | ρ , ГПа | C_6Cl_6 | | | |
|-----------------------------|--------------|-----------|---------|---------|---------|
| Сорт связи | | C-C | C-Cl | Cl_Cl2 | Cl...Cl |
| $\rho(r_{\text{бср}})$ | 0 | 0,3081 | 0,2101 | 0,0059 | 0,0044 |
| | 20 | 0,3198 | 0,2249 | 0,0239 | 0,0154 |
| MgB_2 | | | | | |
| Сорт связи | | B-B | Mg-B | B-B | B...B |
| $\rho(r_{\text{бср}})$ | 0 | 0,1269 | 0,0247 | 0,1269 | 0,0174 |
| | 20 | 0,1368 | 0,0288 | 0,1368 | 0,0205 |
| C_6Cl_6 | | | | | |
| Сорт связи | | C-C | C-Cl | Cl_Cl2 | Cl...Cl |
| $QEP(r_{\text{бср}})$ | 0 | 0,2221 | 0,0963 | -0,0034 | -0,0021 |
| | 20 | 0,2409 | 0,1132 | -0,0103 | -0,0067 |
| MgB_2 | | | | | |
| Сорт связи | | B-B | Mg-B | B-B | B...B |
| $QEP(r_{\text{бср}})$ | 0 | 0,0512 | -0,0084 | 0,0512 | -0,0011 |
| | 20 | 0,0585 | -0,0107 | 0,0585 | -0,0013 |

3.3 Сравнение сжимаемости кристаллов C_6Cl_6 и MgB_2

Объемные модули упругости B для двух разных кристаллов сравнивали с изменениями квантового электронного давления представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Сравнение объемных модулей упругости кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6

| ρ , ГПа | B_{MgB_2} , ГПа | ρ , ГПа | $B_{C_6Cl_6}$, ГПа |
|--------------|-------------------|--------------|---------------------|
| 0 | 159,37 | 0 | 11,340 |
| 1 | 162,19 | 1 | 18,980 |
| 3 | 167,44 | 5 | 41,740 |
| 10 | 184,71 | 10 | 65,800 |
| 20 | 210,60 | 20 | 106,29 |

Оценивая полученные величины объемных модулей упругости, очевидно, что кристалл MgB_2 обладает более упругими свойствами, нежели кристалла C_6Cl_6 . Также данное наблюдение подтверждают значения B по мере увеличения гидростатического сжатия, а именно величина B для гексахлорбензола увеличивается почти в 10 раз при переходе от 0 к 20 ГПа, в то время как диборид магния испытывает изменения только в 1,3 раза.

Анализируя таблицу 3.9 видна корреляция между объемным модулем B и функцией квантового электронного давления $QEP(r_{bcp})$ для ковалентных связей в обоих кристаллах; $QEP(r_{bcp})$ между C_6 , Hal_3 , B_6 , $Cl_2...Cl_3$ межслоевой, $B...B$ межслоевой, $Mg...B$ и $Cl_1...Cl_2$ галогенной связью; $QEP(r_{bcp})$ для ковалентных связей $C-C$, $C-Cl$ и $B-B$.

Таблица 3.9 – Сопоставление $QEP(r_{bcp})$, B и p

| p, ГПа | $B_{C_6Cl_6}$, ГПа | $QEP(r_{bcp})$ | | | | | |
|--------|---------------------|----------------|---|------------------|----------------|---------|---|
| | | C-C | Cl ₁ ...Cl ₂ галогенная связь | Hal ₃ | C ₆ | C-Cl | Cl ₂ ...Cl ₃ межслоевая |
| 0 | 11,0300 | 0,2221 | -0,0034 | -0,0012 | -0,0195 | 0,0963 | -0,0021 |
| 1 | 18,4800 | 0,2234 | -0,0045 | -0,0018 | -0,0197 | 0,0975 | -0,0026 |
| 5 | 41,7400 | 0,2278 | -0,0067 | -0,0034 | -0,0201 | 0,1015 | -0,0040 |
| 10 | 65,8000 | 0,2325 | -0,0083 | -0,0048 | -0,0206 | 0,1057 | -0,0051 |
| 20 | 106,290 | 0,2409 | -0,0103 | -0,0070 | -0,0215 | 0,1132 | -0,0067 |
| p, ГПа | B_{MgB_2} , ГПа | B-B | B-B | B ₆ | B ₆ | Mg...B | B...B межслоевая |
| 0 | 159,3700 | 0,0512 | 0,0512 | -0,0055 | -0,0055 | -0,0084 | -0,00113 |
| 1 | 162,1900 | 0,0516 | 0,0516 | -0,0056 | -0,0056 | -0,0085 | -0,00113 |
| 3 | 167,4400 | 0,0523 | 0,0523 | -0,0056 | -0,0056 | -0,0087 | -0,00114 |
| 10 | 184,7100 | 0,0550 | 0,0550 | -0,0058 | -0,0058 | -0,0096 | -0,00120 |
| 20 | 210,6000 | 0,0585 | 0,0585 | -0,0061 | -0,0061 | -0,0107 | -0,00126 |

3.4 Анализ контурных карт

При визуальном анализе контурных карт Cl_3 -синтона (рис. В.1) отмечается хорошая иллюстративность галогенных взаимодействий в Cl_3 -синтона, полученных с помощью функций квантового электронного давления QEP , лапласиана электронной плотности, функции локализации электронов $ELF(r)$, а именно четко отображение направленности нуклеофильности области на электрофильную между атомами хлора, связанных галогенной связью.

Функция QEP (рис. В.1а, В.2а, В.3а, В.4а, В.5а) с ростом давления указывает на то, что в межатомном пространстве Hal_3 -синтона нарастает отрицательное квантовое давление, что означает, что данная область все сильнее сопротивляется расширению. Поведение IQPF иллюстрирует (рис. В.1в, В.2в, В.3в, В.4в, В.5в) то,

что в треугольник NaI_3 -синтона – область квантового растяжения электронного газа (деконцентрации ЭП) и при переходе от 0 до 20 ГПа данная область начинает уменьшаться и как видно на рисунке В.5в в межатомном пространстве NaI_3 -синтона величина $\text{IQPF}(r)$ выросла, в сравнении с рисунком В.1в. Данные явления подтверждают карты (рис. В.1б, г, В.2б, г, В.3б, г, В.4 б, г, В.б, г) лапласиана электронной плотности и функции локализации электронов $\text{ELF}(r)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе данной работы были выполнены расчеты топологических характеристик электронной плотности для органического и неорганического кристаллов MgB_2 и C_6Cl_6 при условиях моделирования внешнего гидростатического сжатия 0, 1, 5, 10, 20 ГПа и 0, 1, 3, 10, 20 ГПа, соответственно.

Проведенные исследования позволили установить следующее:

1. Смена функционала не влияет на характер поведения функции квантового электронного давления при моделировании гидростатического сжатия в кристалле C_6Cl_6 . Кроме того, функционалы HSE06 и PBE0 дают близкие по величине значения и наилучшим образом воспроизводят экспериментальные данные электронной плотности.
2. С ростом внешнего гидростатического сжатия, положительные величины $QEP(r_{cp})$ в критических точках электронной плотности ковалентных связей возрастают в обоих исследуемых кристаллах, что указывает на увеличение сопротивления сжатию; для галогенных связей и межслоевых контактов, а также в центре циклов значения квантового электронного давления становятся более отрицательными, что свидетельствует об уменьшении сопротивления сжатию или росте сопротивления расширению.
3. Относительное изменение квантового электронного давления для нековалентных взаимодействий всегда больше, чем для ковалентных связей, но абсолютные изменения в большей степени происходят для ковалентных связей. При внешнем сжатии наибольшие изменения происходят в центре NaI_3 -синтона, нежели в центре бензольного кольца или цикла B_6 .
4. Изменения объемных упругих модулей в относительно мягком кристалле C_6Cl_6 с ростом гидростатического сжатия в 7,5 раз больше, чем в более жестком неорганическом кристалле MgB_2 . Наблюдается линейная взаимосвязь между положительными значениями квантового электронного давления на ковалентных связях и величинами объемных упругих модулей. Взаимосвязь между отрицательными значениями квантового электронного давления для галогенных связей и межслоевых взаимодействий носит нелинейный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучаемая функция квантового электронного давления может быть полезна для оценки сравнения жестких и мягких кристаллов, их эластических свойств и позволяет устанавливать, какие области кристалла подвержены сжатию, а какие сопротивляются сжатию в наибольшей степени.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Kohn, W. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – P. 1133–1138.
- 2 Цирельсон, В.Г. Квантовая Химия Молекулы, Молекулярные Системы и Твердые Тела: учебное пособие / В.Г. Цирельсон. – 3-е изд., испр. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495с.
- 3 Kim, K. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer / K. Kim, K. D. Jordan // *J. Phys. Chem.* 1994. – V. 98 (40). – P. 10089–10094.
- 4 Perdew, John P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / John P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *J. Physical Review Letters*. 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
- 5 Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, Gustavo, E. Scuseria, M. Ernzerhof // *J. Chem. Phys.* 2003. – V. 118. – P. 8207–8211.
- 6 Bader, R.F.W. A topological theory of molecular structure / R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal // *ReptProg. Phys.* – 1981. – V. 44. – P. 893–948.
- 7 Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 893–928.
- 8 Bader, R.F.W. Can there be more than a single definition of an atom in a molecule? / R.F.W. Bader // *Can. J. Chem.* – 1999. – V. 77. – P. 86–93.
- 9 Бейдер, Р. АТОМЫ В МОЛЕКУЛАХ. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
- 10 Bader, R.F.W. The kinetic energy of molecular charge distributions and molecular stability / R.F.W. Bader, H.J.T. Preston // *Int. J. Quant. Chem.* – 1969. – V. 3. – P. 327–347.
- 11 Becke, A.D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A.D. Becke, K.E. Edgecombe // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92. – P. 5397–5408.
- 12 Tao, J. Quantum Stress Focusing in Descriptive Chemistry / J. Tao, G. Vignale, I. V. Tokatly // *J. Phys. Rev. Lett.* 2008. – V. 100. – P. 206405–206410.
- 13 Tao, J. Erratum: Quantum Stress Focusing in Descriptive Chemistry / J. Tao, G. Vignale, I. V. Tokatly // *J. Phys. Rev. Lett.* 2008. – V. 115. – P. 209901–206405.
- 14 Tsirelson, V. G. Quantum pressure focusing in solids: a reconstruction from experimental electron density / V. G. Tsirelson, A. I. Stash, I. V. Tokatly // *Acta Cryst.* 2019. – V. 75. – P. 201–209.
- 15 Pendas, A.M. Local compressibilities in crystals / A. M. Pendas, A. Costales, M. A. Blanco et al. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 13970–13978.
- 16 Bader, R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader // Oxford, Oxford University Press, England, 1990. – P. 532.
- 17 Recio, J. M. Theoretical explanation of the uniform compressibility behavior observed in oxide spinels / J. M. Recio, R. Franco, A. M. Pendas et al. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 184101–184117.

- 18 Taravillo, M. Universal compressibility behaviour of ions in ionic crystals / M. Taravillo, E. del Corro, J. Contreras-García // *High Pressure Research*. – 2009. – V. 29. – P. 97–102.
- 19 Contreras-García, J. Computation of Local and Global Properties of the Electron Localization Function Topology in Crystals / J. Contreras-García, A.M Pendas, B. Silvi, J. M. Recio // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – V. 113. – P. 1068–1073.
- 20 Otero-de-la Roza, Topological Characterization of the Electron Density Laplacian in Crystals. The Case of the Group IV Elements / A.Otero-de-la Roza, V. Luana // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. –V. 6. – P. 3761–3779.
- 21 Pendas, A. M. First principles study of polyatomic clusters of AlN, GaN, and InN. 2. Chemical bonding Costales / A. M. Pendas, A.Blanco, M. A.Recio, J. M.Luana // *J. Phys. Rev. B*. –2000. – V. 62. – P. 13970–13978.
- 22 Otero-de-la-Roza A. Topological Partition of the Elastic Constants of Crystals / A. Otero-de-la-Roza, V. Luana // *J. Phys. Chem. A* – 2011. –V. 115.–P. 12953–12961.
- 23 Pisani, C. Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems / C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti // *Lecture Notes in Chemistry* – 1988. – V. 48. – P. 150–157.
- 24 CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman // *Int. J. Quant. Chem.* 2014. – V. 114. – P. 1287–1317.
- 25 Jona, F. Hexagonal and tetragonal states of magnesium by first principle / F. Jona, P.M. Marcus // *J. Phys. Rev. B*. 2002. – V. 66. – P. 094104.
- 26 Fast, L. Elastic constants of hexagonal transition metals / L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson // *J. Theory. Phys. Rev. B*. 1995. – V. 51. – P. 17431.
- 27 Deb, B. M. The Force Concept in Chemistry Van Nostrand Reinhold / B. M. Deb // *J. Rev. Mod. Phys.* 1973. – V. 45. – P. 22–30.
- 28 Nielsen, O. H. Quantum-mechanical theory of stress and force // O. H. Nielsen, R. M. Martin // *J. Phys. Rev. B*. 1985. – V. 32. – P. 3780–3790.
- 29 Ziesche, P. Quantum-mechanical stress and a generalized virial theorem for clusters and solids / P. Ziesche, J. Gräfenstein, O. H. Nielsen // *J. Phys. Rev. B*. 1988. – V. 37. – P. 8167–8175.
- 30 Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals* / J. F. Nye // Oxford, University Press, – 1957. – P. 352.
- 31 Balchan, A. S. Temperature Coefficient of Resistance of Iodine and Selenium at High Pressure / A. S. Balchan, H. G. Drickamer // *J. Chem. Phys.* 1961. –V. 37. – P. 446–451.
32. Structure analysis of high-pressure metallic state of iodine / C. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, et. al. // *Phys. Rev. B*. – 1978. – V. 18. – P. 715–721.
33. FujiiK, Y. Pressure-induced monatomic tetragonal phase of metallic iodine / Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, N. Hamaya, A.Onodera // *J. Solid State Commun.* – 1986. – V. 59. – P. 85–89. 60

34 Narayan, R. Maximum Entropy Image Restoration in Astronomy / R. Narayan, R. Nityananda // *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 1986. – V. 24. – P. 127–170.

35 Fujihisa, H. X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure / H. Y. Fujihisa, Fuji, M. Sakata, M. Takata, Y. Kubota, K. Takemura, O. Shimomura // *Recent Trends in High Pressure Research* 1992. – V. 45. – P. 10123–10126.

36 Yzambart, G. Anisotropic chemical pressure effects in single-component molecular metals based on radical dithiolene and diselenolene gold complexes / G. Yzambart, N. Bellec, G. Nasser, O. Jeannin, T. Roisnel, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, J. Íñiguez, E. Canadell, D. Lorcy, // *J Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 17138–17148.

29 Demirel, S. Enhanced thermoelectric properties induced by chemical pressure in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / S. Demirel, S. Avci, E. Altin, S. Altin, M. E. Yakinci // *Ceram. Int.* 2014. – V. 40. – P. 5217–5222.

38 Fredrickson, D. C. In Search of Chemical Frustration in the Ca-Cu-Cd System: Chemical Pressure Relief in the Crystal Structures of $\text{Ca}_5\text{Cu}_2\text{Cd}$ and $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Cd}_9$ / D.C. Fredrickson, N.B. Harris, A. B. Hadler // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. – V. 133. – P. 10070–10073.

39 Engelkemier, J. First-Principles Elucidation of Atomic Size Effects Using DFT-Chemical Pressure Analysis: Origins of $\text{Ca}_{36}\text{Sn}_{23}$'s Long-Period Superstructure / Engelkemier, J., V.M. Berns, D. C. Fredrickson // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. – V. 9. – P. 3170–3180.

40 Rogers, C. L. Geometric theory of stress fields for quantum systems at finite temperature / C. L. Rogers, A. M. Rappe // *Phys. Rev. B* – 2002. – V. 65. – P. 224117.

41 Müller, U. // *Inorganic structural chemistry* 2007. – P. 45–50.

42 Berns, V. M. Progress in Visualizing Atomic Size Effects with DFT-Chemical Pressure Analysis: From Isolated Atoms to Trends in AB₅ Intermetallics / V. M. Berns, J. Engelkemier, Y. Guo, B. J. Kilduff, D. C. Fredrickson // *J. Chem. Theory Comput.*, 2014. – V. 10. – P. 3380–3392.

43 Hirshfeld, F. L. Charge Deformation and Vibrational Smearing / Hirshfeld, F. L. // *J. Theoret. Chim. Acta B.* – 1977. – V. 44. – P. 129–138.

44 Pearson, W. B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / Pearson, W. B. // *J. Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1968. – V. 24. – P. 7–9.

45 Dwight, A. E. / High Temperature Mossbauer Study of RFe₂ Laves Phases / *Trans. Am. Soc. Met.* – 1961. – V. 53. – P. 479–500.

46 Chemical Pressure Maps of Molecules and Materials: Merging the Visual and Physical in Bonding Analysis / H.H. Osman, M. A. Salvadó, P. Pertierra, J. et. al. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2018. – V. 14. – P. 104–114.

47 Rogers, C. L. Geometric Formulation of Quantum Stress Fields / C. L. Rogers, A. M. Rappe // *Phys. Rev. B* 2002. – V. 65. – P. 224117–224125. 61

48 Berns, V. M. Problem Solving with Pentagons: Tsai-Type Quasicrystal as a Structural Response to Chemical Pressure / V. M. Berns, D. C. Fredrickson // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 12875–12877.

49 Berns, V.M. Structural Plasticity: How Intermetallics Deform Themselves in Response to Chemical Pressure, and the Complex Structures That Result / V.M. Berns, D.C. Fredrickson // *Inorg. Chem.* 2014. – V. 53. – P. 10762–10771.

50 Metrangolo, P. Halogen Bonding: Fundamentals and Applications / P. Metrangolo, G. Resnati – Berlin // publishing Springer-Verlag. – 2008. – P. 230.

51a) Sakurai, T. Likelihood of atom–atom contacts in crystal structures of halogenated organic compounds / T. Sakurai, M.Sundaralingam, G. A. Jeffrey // *Acta Crystallogr.* 1963. – V. 16. – P. 354–363; (b) Ramasubbu, N. Intermolecular interactions of the carbon-fluorine bond: the crystallographic environment of fluorinated carboxylic acids and related structures / N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray- Rust // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 4308–4314; (c) Desiraju, G. R. The nature of halogen...halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? / G. R. Desiraju, R. Pathasarathy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 8725–8726.

52 Pedireddi, V. R. The nature of halogen ... halogen interactions and the crystal structure of 1,3,5,7-tetraiodoadamantane / V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Rae, G.R. Desiraju // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1994. – V. 11. – P. 2353–2360.

53 Mukherjee, A. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different / A. Mukherjee, S.Tothadi, G.R. Desiraju // *Accounts Chem. Res.* – 2014 – V. 47, N 8. – P. 2514–2524.

54 Awwadi, F.F. The nature of halogen...halogen synthons: Crystallographic and theoretical studies / F. F. Awwadi, R. D.Willett, K. A.Peterson, B. Twamley // *Chem.-Eur. J.* – 2006 – V. 12, N 35. – P. 8952–8960.

55 Rosokha , S. V. Experimental and Computational Probes of the Nature of Halogen Bonding: Complexes of Bromine-Containing Molecules with Bromide Anions / S.V.Rosokha , C.L.Stern, J.T. Ritzert // *Chem.-Eur. J.* – 2013 – V. 19, N 27. – P. 8774–8788.

56 Bahnick, D. A. A spectroscopic study of some CBr₄ complexes / D. A Bahnick., W. E A Bennett., W. B.Person // *J. Phys. Chem.* – 1969 – V. 73, N 7. – P. 2309-2316.

57 Wang, H. The phosphorescent cocrystals of 1,4-diiodotetrafluorobenzene and bent 3-ring-N-heterocyclic hydrocarbons by C–I...N and C–I... π halogen bonds / H. Wang , R.X. Hu, X. Pang, et. al. // *Crystengcomm.* – 2014 – V. 16, N 34. – P. 7942–7948.

58 Lohr, H.G. 3-Dimensional linkage by electron donor–acceptor interactions – complexes of organic ammonium halides with triiodomethane / H. G. Lohr , A. Engel, H.P. Josel et. al. // *J. Org. Chem.* – 1984 – V. 49, N 9. – P. 1621–1627. 62

- 59 Halogen Bonding: Fundamentals and Applications / Karpfen A., Legon A. C., Pennington W. T. et. al. // Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2008. – V. 221. – P. 121–131.
- 60 Bertani, R. Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks / R. Bertani, P.Sgarbossa, A.Venzo, F.Lelj, M.Amati, G.Resnati, T.Pilati, P., Metrangolo, G.Terraneo // *Coord. Chem. Rev.* – 2010 – V. 254. – P. 677–695.
- 61 Persch, E Molecular Recognition in Chemical and Biological Systems / E. Persch, O.Dumele, F.Diederich // *Angew. Chem.-Int. Edit.* – 2015 – V. 54, N 11. – P. 3290–3327.
- 62 Auffinger, P Halogen bonds in biological molecules / P. Auffinger, F.A.Hays, E.Westhof // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2004. – V. 101, N 48. – P. 16789–16794.
- 63 Ho, P.S. Biomolecular Halogen Bonds / P. S. Ho // *Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences.* – Berlin: Springer-Verlag Berlin. – 2015. – P. 241–276.
- 64 Anthony, A.Crystal Engineering: Some Further Strategies / A.Anthony, G. R. Desiraju, S.S. Kuduva et. al. // *J. Cryst. Eng.* – 1998. – V. 1. – P. 1–18.
- 65 Saha, B. K.Directed synthesis of a halogen-bonded open porphyrin network / B.K.Saha, R.K.R. Jetti, L.S. Reddy, S. Aitipamula, A. Nangia // *J. Cryst. Growth Des.* 2005. – V. 5. – P. 887–899.
- 66 D. E. Williams, Study of halogen bonding Hal...X (X= halogen or Lewis base) from high resolution of X-ray diffraction measurements / D. E. Williams, L. Y. Hsu // *J. Acta Crystallogr. Sect. A* 1985. – V. 41. – P. 296–301.
- 67 Nyburg, S.C. Potential energy interactions in solid dichlorine / S.C. Nyburg, W.Wong-Ng // *J. Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – P. 2790–2791.
- 68 Thai Thanh Thu Bui, Halogen Interactions The Nature of Halogen•••Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis //Thai Thanh Thu Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju, E. Espinosa // *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. – V. 48. – P. 3838–3841.
- 69 Saha, B.K. Halogen Trimer-Mediated Hexagonal Host Framework of 2,4,6-Tris(4-halophenoxy)-1,3,5-triazine. Supramolecular Isomerism from Hexagonal Channel (X = Cl, Br) to Cage Structure (X = I) / B. K. Saha, R. K. R. Jetti, L. S. Reddy et. al. // *J. Cryst. Growth Des.* 2005. – V. 5. – P. 887–899.
- 70 Hathwar, V.R. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis // V.R. Hathwar, T.N. Guru Row // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 13434–13441.
- 71 Brezgunova, M.E. Charge Density Analysis and Topological Properties of Hal₃-Synthons and Their Comparison with Competing Hydrogen Bonds / M.E. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebe gue, C. Jelsch, J. G. Angyan, E. Espinosa // *J. Crystal Growth Des.* 2012. – V. 12. – P. 5373–5386.
- 72 Solimannejad, M. Cooperative and Diminutive Unusual Weak Bonding In F3CX...HMgH...Y and F3CX...Y...HMgH Trimers (X = Cl, Br; Y = HCN, and HNC) / M. Solimannejad, M. Malekani, I. Alkorta // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 12106–12111.

73 Jones, Morton E. The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB₂ / Jones, Morton E. Richard E. Marsh // *Journal of the American Chemical Society* – 1954. – V. 76. – P. 1434–1450.

74 Nagamatsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride / J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka; Y. Zenitani, J. Akimitsu // *J. Nature* 2001. – V. 410. – P. 6824.

75 CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba et. al. // *Int. J. Quant. Chem.* – 2014. – V. 114. – P. 1287–1317.

76 CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba et. al. // *J. WIREs Comput Mol Sci.* – 2018. – V. 8. – P. e1360–e1369.

77 Tsirelson, V. Grin Features of the electron density in magnesium diboride: reconstruction from X-ray diffraction data and comparison with TB-LMTO and FPLO calculations / V. Tsirelson, A. Stash, M. Kohout, H. Rosner, H. Mori, S. Sato, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajimaf, Yu. // *J. Acta Cryst. B: Struct. Sci.* – 2003. – V. 59. – P. 575–583.

78 Pascale, F. The Calculation of the Vibration Frequencies of Crystalline Compounds and its Implementation in the CRYSTAL Code / F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi // *J. Comput. Chem.* – 2004. – V. 25. – P. 888–897.

79 Guido, C. A. Communication: One third: A new recipe for the PBE0 paradigm / C.A. Guido, E. Brémond, C. Adamo, P. Cortona // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – P. 021104–0021110.

80 Canal Neto, A. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms / A. Canal Neto, E.P. Muniz, R. Centoducatte, F.E. Jorge // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2005. – V. 718. – P. 219–224.

81 Peintinger, M. F. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow // *J. Comp. Chem.* – 2013. – V. 34. – P. 451–459.

82 Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158–6164.

83 Perdew, John P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / John P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *J. Physical Review Letters.* 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.

84 Kim, K. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer / K. Kim, K. D. Jordan // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98 (40). – P. 10089–10094. 64

85 Godbout, N. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation / N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70. – P. 560–571.

86 Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements / M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre et. al. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – P. 3654–3660.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

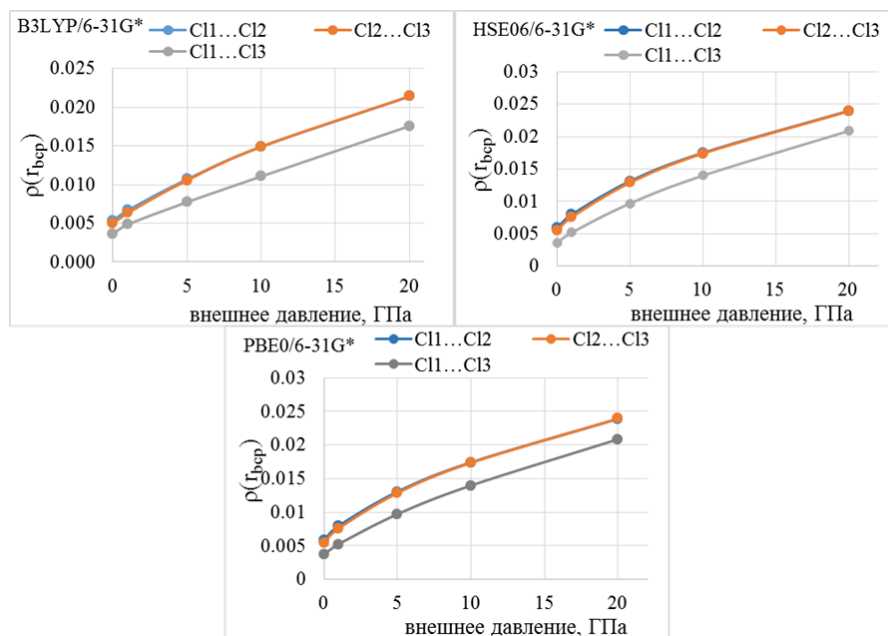


Рисунок А.1 –Изменение ЭП $\rho(r_{bcp})$ для неэквивалентных атомов хлора при гидростатическом сжатии в КТ (3, -1)

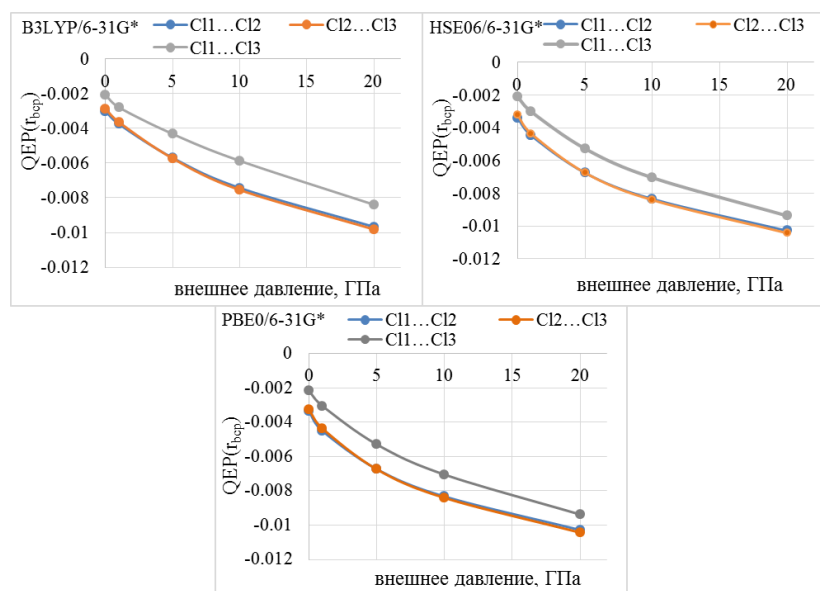


Рисунок А.2 – Изменение функции квантового электронного давления $QEP(r_{bcp})$ для неэквивалентных атомов хлора при гидростатическом сжатии в КТ (3, -1)

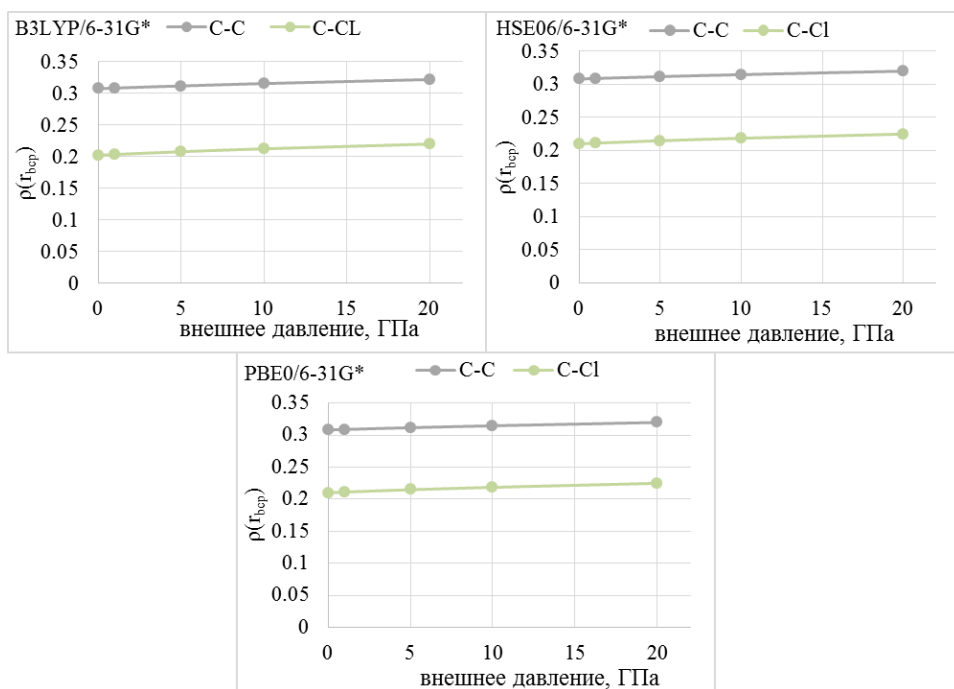


Рисунок А.3 – Изменение ЭП $\rho(r_{bcp})$ для ковалентных связей при гидростатическом сжатии в КТ (3, -1)

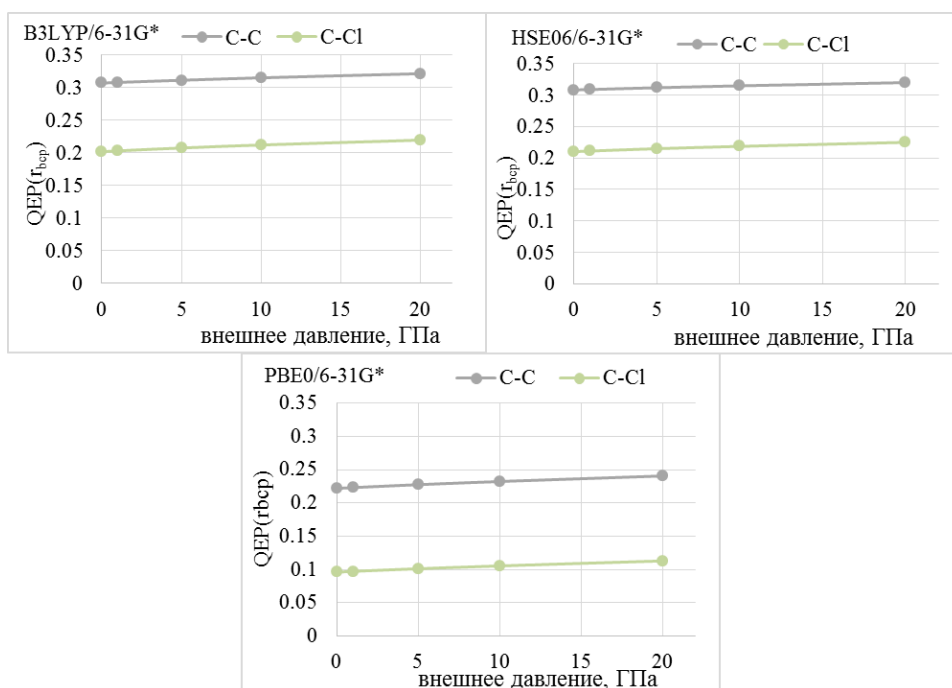


Рисунок А.4 – Изменение функции квантового электронного давления $QEP(r_{bcp})$ для ковалентных связей в КТ (3, -1)

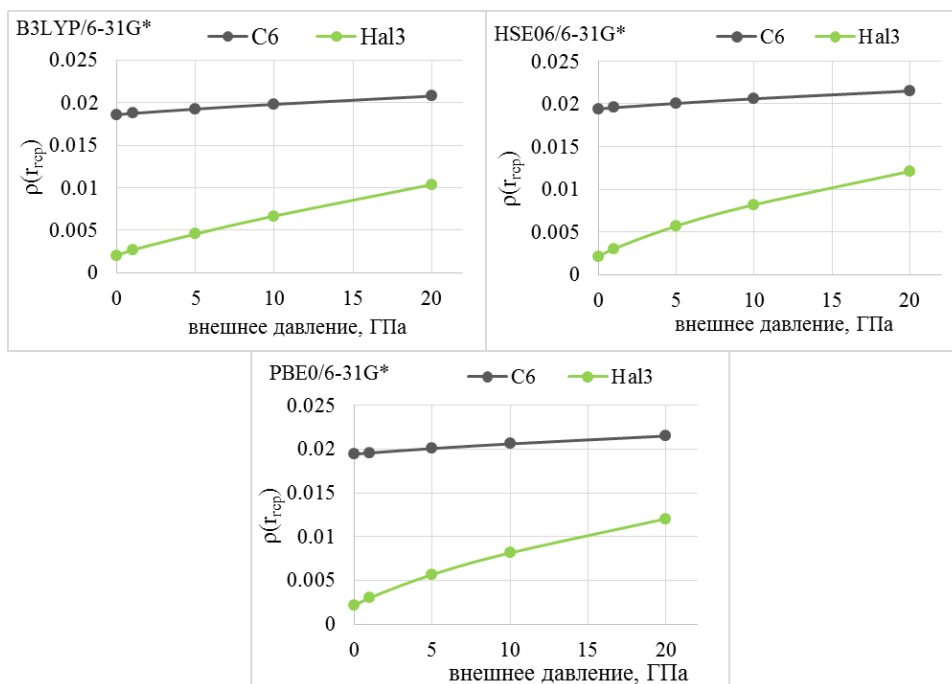


Рисунок А.5 – Изменение ЭП $\rho(r_{bcp})$ для бензольного кольца и C13-синтона при гидростатическом сжатии для КТ (3, +1)

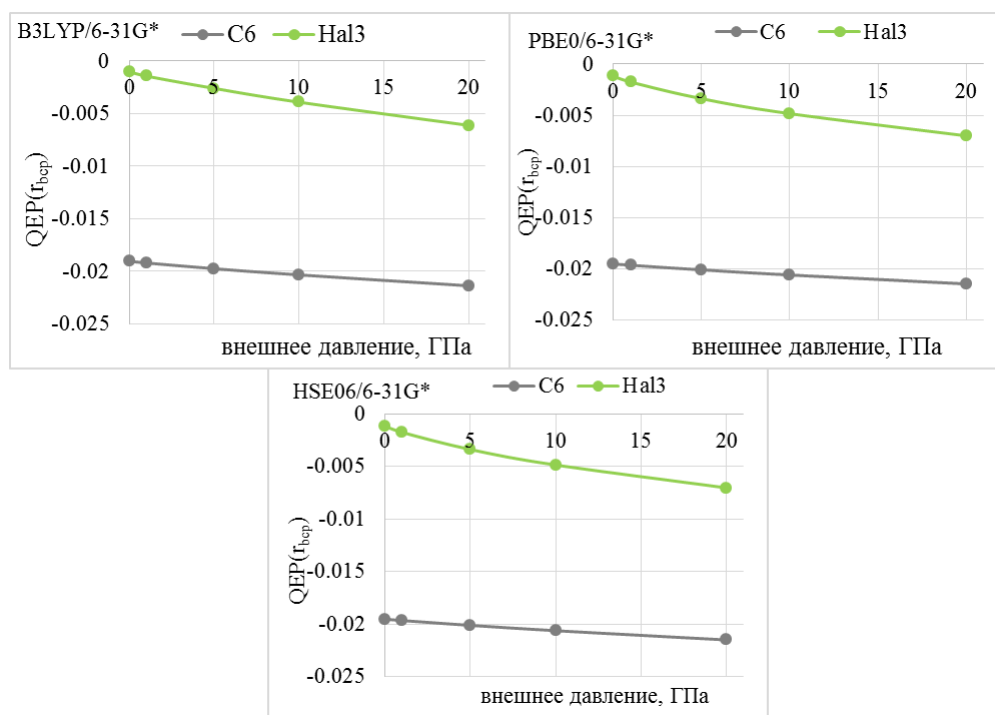


Рисунок А.6 – Изменение функции квантового электронного давления $QEP(r_{bcp})$ для бензольного кольца и C13-Синтона при гидростатическом сжатии для КТ (3, +1)

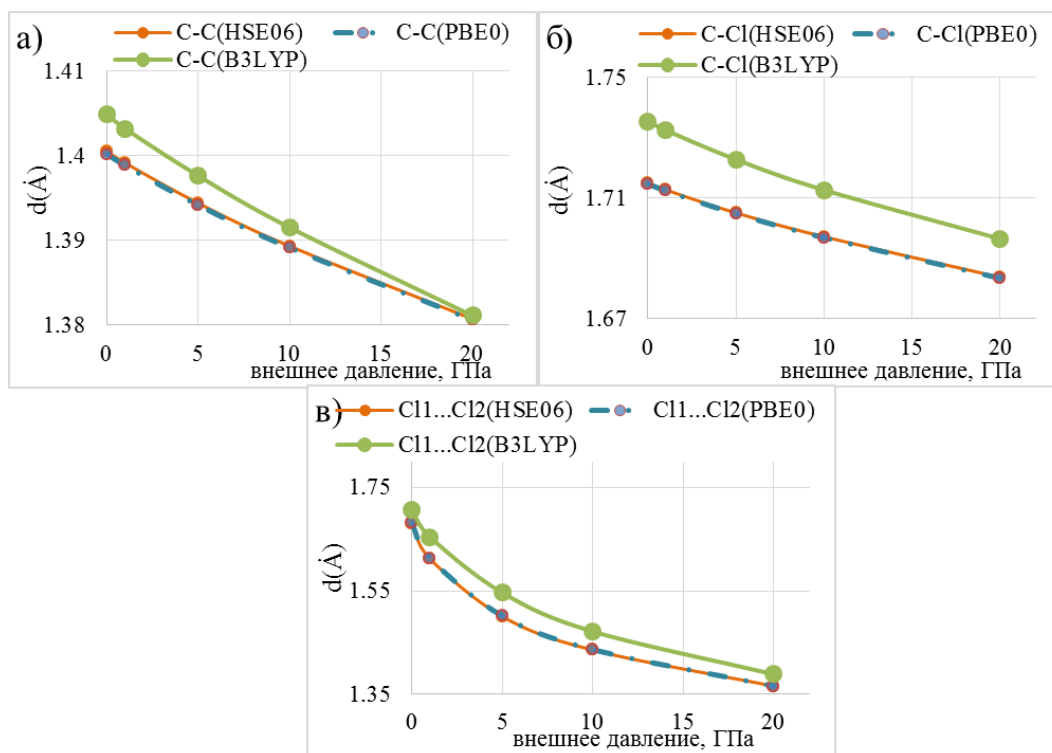


Рисунок А.7 – Изменение длин ковалентных связей а) C-C; б) C-Cl; в) галогенных связей C11...C12 при гидростатическом сжатии

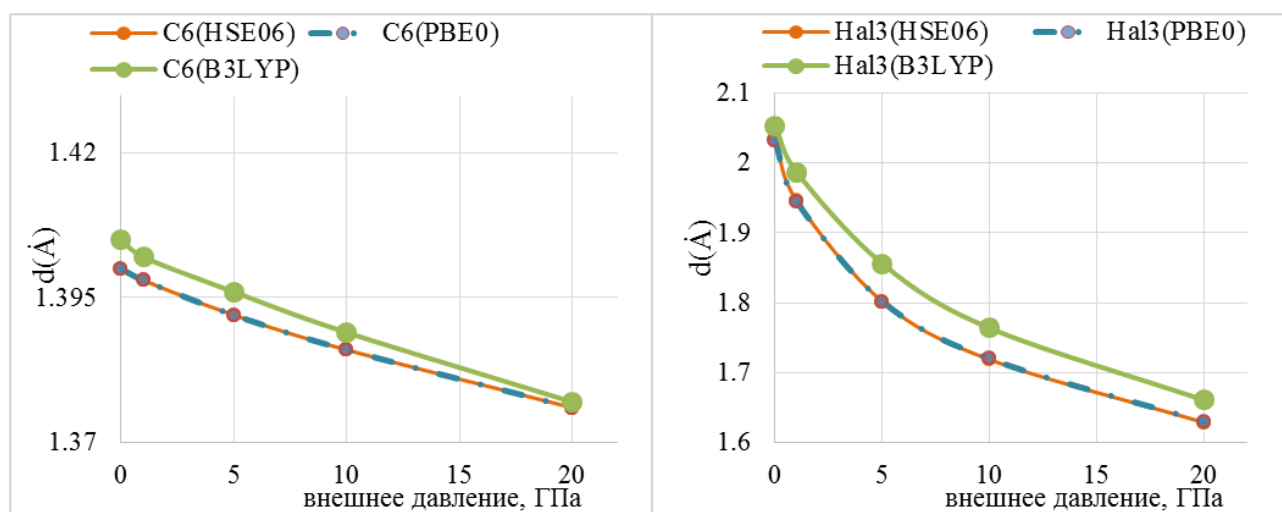


Рисунок А.8 – Изменение расстояний от точки ринга КТ (3,+1) до ближайшего атома а) бензольное кольцо б) треугольник галогенной связи Hal3

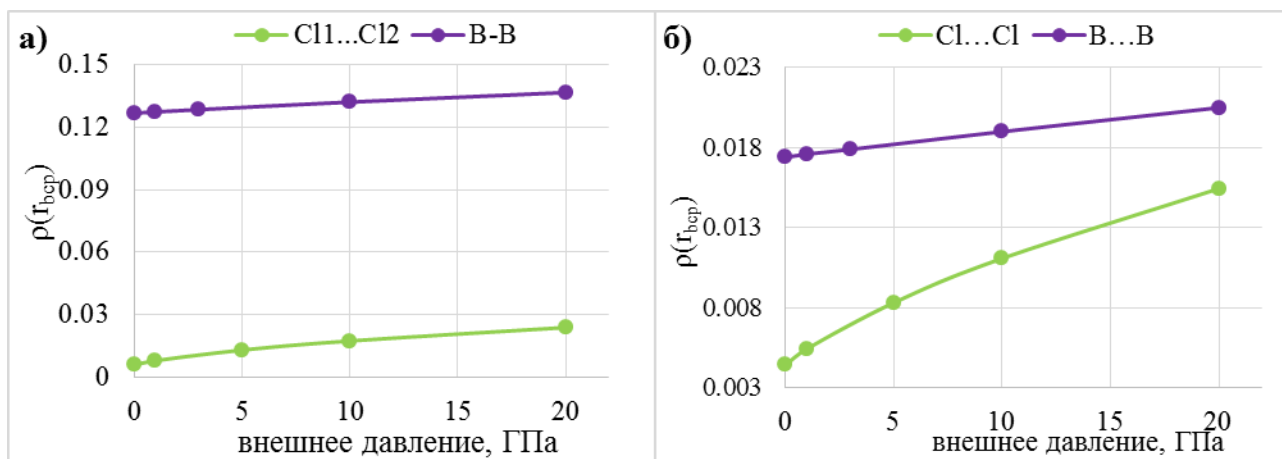


Рисунок А.9 – Изменение ЭП $\rho(r_{ср})$ а) внутрислоевых контактов C11...C12 галогенной связи; В-В ковалентной связи в КТ (3, -1) б) межслоевых контактов C12...C13 и В...Вв КТ (3, -1)

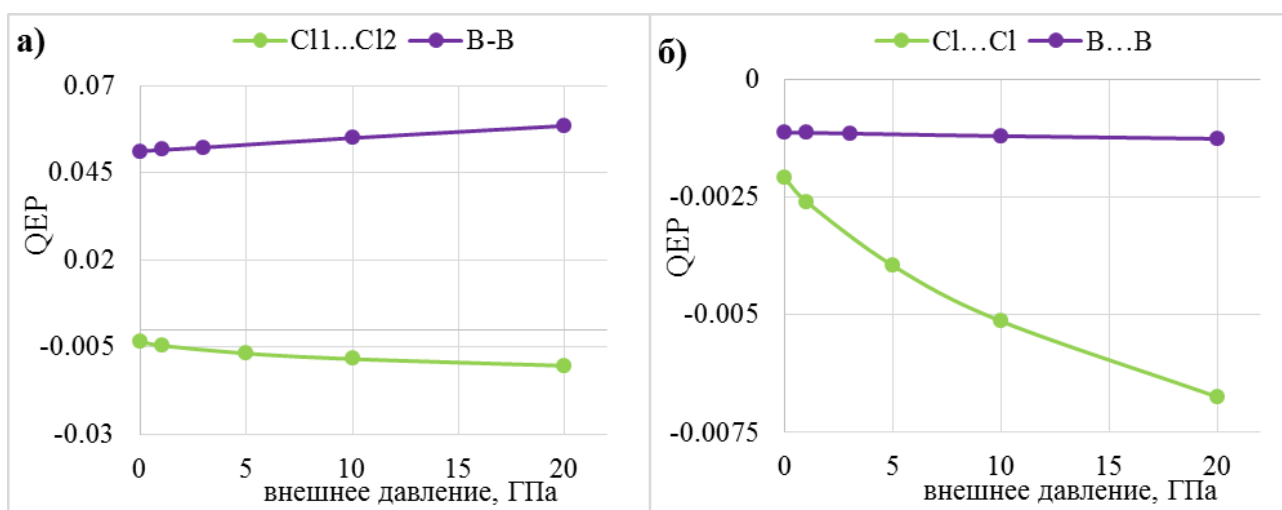


Рисунок А.10 – Изменение $QEP(r_{ср})$ а) внутрислоевых контактов C11...C12 галогенной связи; В-В ковалентной связи в КТ (3, -1) б) межслоевых контактов C12...C13 и В...Вв КТ (3, -1)

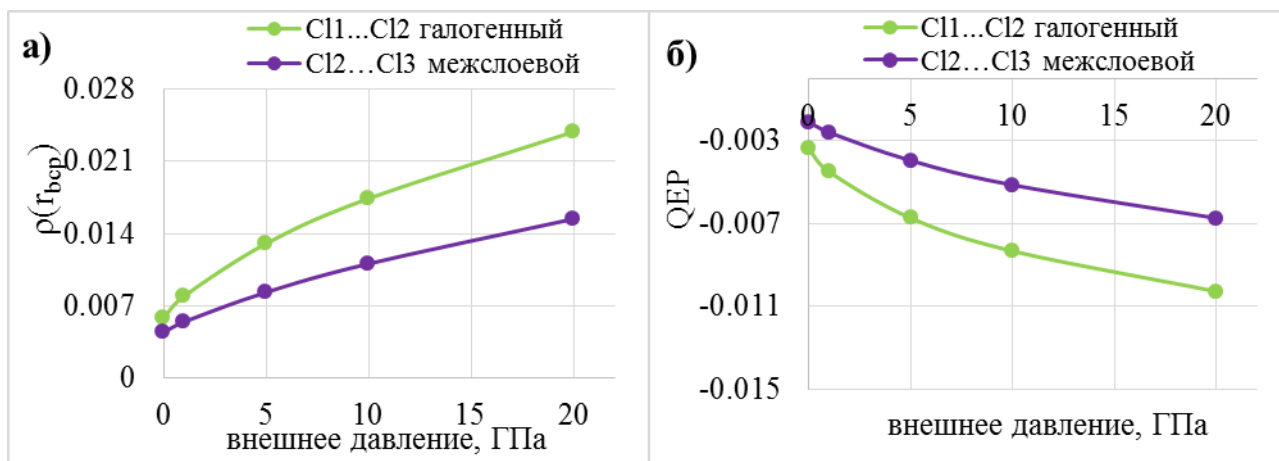


Рисунок А.11 – Изменение а) ЭП $\rho(r_{\text{вср}})$ внутрислоевых контактов C11...C12 галогенной связи и межслоевых контактов C12...C13 в КТ (3, -1); б) $QEP(r_{\text{вср}})$ внутрислоевых контактов C11...C12 галогенной связи и межслоевых контактов C12...C13 в КТ (3, -1)

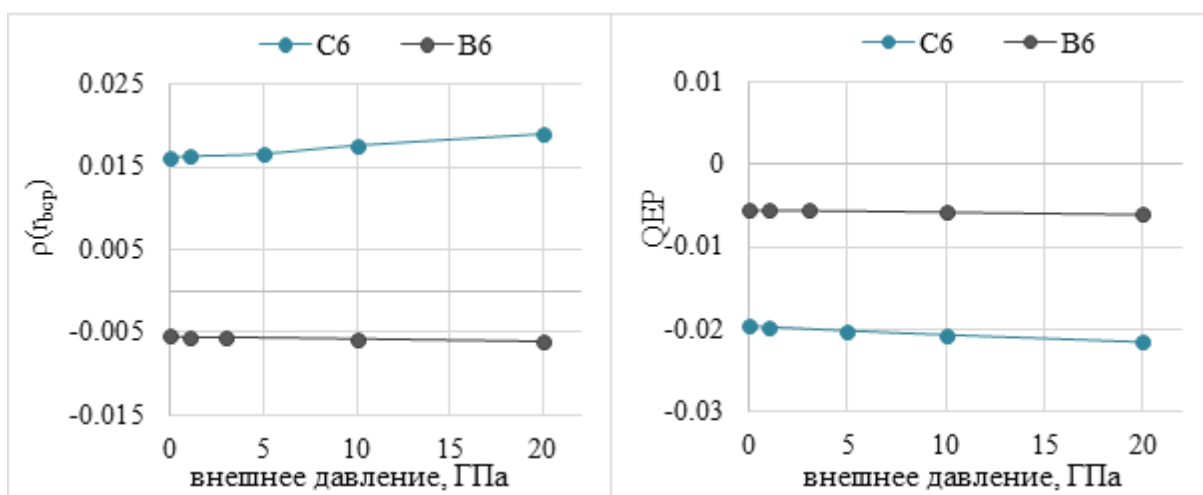


Рисунок А.12 – Изменение электронной плотности $\rho(r_{\text{вср}})$ и функции квантового электронного давления $QEP(r_{\text{вср}})$ для бензольного кольца C₆ и шестичленного цикла B₆ при гидростатическом сжатии для КТ (3, +1)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б. 1 – Расчетные характеристики (B3LYP/6-31G*) электронной плотности в КТ и квантового давления для кристалла C₆Cl₆

| (3,-1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
|---------|----------|-----------|-------------------|--------|---------|-------------|-------------|-------------|---------|
| C11_C12 | 0 | 0,0054 | 0,0224 | 0,0042 | -0,0028 | -0,0033 | -0,0030 | 0,0287 | -0,0030 |
| | 1 | 0,0067 | 0,0282 | 0,0054 | -0,0037 | -0,0043 | -0,0040 | 0,0364 | -0,0038 |
| | 5 | 0,0107 | 0,0448 | 0,0091 | -0,0070 | -0,0074 | -0,0069 | 0,0591 | -0,0057 |
| | 10 | 0,0149 | 0,0610 | 0,0131 | -0,0109 | -0,0109 | -0,0102 | 0,0820 | -0,0074 |
| | 20 | 0,0214 | 0,0839 | 0,0192 | -0,0174 | -0,0167 | -0,0155 | 0,1162 | -0,0097 |
| C12_C13 | 0 | 0,0050 | 0,0212 | 0,0039 | -0,0026 | -0,0029 | -0,0027 | 0,0268 | -0,0029 |
| | 1 | 0,0063 | 0,0274 | 0,0052 | -0,0036 | -0,0039 | -0,0037 | 0,0349 | -0,0037 |
| | 5 | 0,0106 | 0,0451 | 0,0091 | -0,0070 | -0,0072 | -0,0068 | 0,0591 | -0,0057 |
| | 10 | 0,0149 | 0,0620 | 0,0133 | -0,0111 | -0,0109 | -0,0102 | 0,0831 | -0,0076 |
| | 20 | 0,0214 | 0,0853 | 0,0195 | -0,0176 | -0,0168 | -0,0157 | 0,1178 | -0,0098 |
| C11_C13 | 0 | 0,0036 | 0,0152 | 0,0028 | -0,0017 | -0,0019 | -0,0018 | 0,0189 | -0,0021 |
| | 1 | 0,0049 | 0,0206 | 0,0038 | -0,0025 | -0,0027 | -0,0027 | 0,0259 | -0,0028 |
| | 5 | 0,0077 | 0,0329 | 0,0064 | -0,0046 | -0,0048 | -0,0047 | 0,0425 | -0,0043 |
| | 10 | 0,0111 | 0,0464 | 0,0095 | -0,0074 | -0,0075 | -0,0072 | 0,0611 | -0,0059 |
| | 20 | 0,0176 | 0,0708 | 0,0157 | -0,0136 | -0,0131 | -0,0124 | 0,0963 | -0,0084 |
| C1_C11 | 0 | 0,2019 | -0,2783 | 0,0687 | -0,2070 | -0,3266 | -0,3083 | 0,3566 | 0,0862 |
| | 1 | 0,2032 | -0,2830 | 0,0693 | -0,2094 | -0,3292 | -0,3106 | 0,3568 | 0,0876 |
| | 5 | 0,2075 | -0,2992 | 0,0714 | -0,2176 | -0,3381 | -0,3188 | 0,3577 | 0,0921 |
| | 10 | 0,2121 | -0,3168 | 0,0736 | -0,2264 | -0,3476 | -0,3276 | 0,3585 | 0,0971 |
| | 20 | 0,2196 | -0,3467 | 0,0773 | -0,2413 | -0,3634 | -0,3423 | 0,3590 | 0,1056 |
| C_C | 0 | 0,3071 | -0,8184 | 0,0987 | -0,4020 | -0,6441 | -0,5002 | 0,3259 | 0,2194 |
| | 1 | 0,3081 | -0,8238 | 0,0993 | -0,4045 | -0,6466 | -0,5023 | 0,3252 | 0,2209 |

Окончание таблицы Б. 1

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| | 5 | 0,3114 | -0,8421 | 0,1013 | -0,4131 | -0,6554 | -0,5094 | 0,3226 | 0,2261 |
| | 10 | 0,3151 | -0,8628 | 0,1035 | -0,4228 | -0,6651 | -0,5173 | 0,3195 | 0,2319 |
| | 20 | 0,3215 | -0,8990 | 0,1075 | -0,4398 | -0,6819 | -0,5307 | 0,3136 | 0,2422 |
| (3,+1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
| C13 | 0 | 0,0020 | 0,0077 | 0,0014 | -0,0008 | -0,0009 | 0,0036 | 0,0049 | -0,0011 |
| | 1 | 0,0027 | 0,0106 | 0,0019 | -0,0012 | -0,0012 | 0,0051 | 0,0066 | -0,0015 |
| | 5 | 0,0046 | 0,0193 | 0,0036 | -0,0023 | -0,0023 | 0,0092 | 0,0124 | -0,0026 |
| | 10 | 0,0067 | 0,0296 | 0,0057 | -0,0039 | -0,0036 | 0,0143 | 0,0190 | -0,0039 |
| | 20 | 0,0104 | 0,0482 | 0,0097 | -0,0073 | -0,0062 | 0,0246 | 0,0299 | -0,0061 |
| C6 | 0 | 0,0186 | 0,1454 | 0,0278 | -0,0192 | -0,0131 | 0,0789 | 0,0795 | -0,0190 |
| | 1 | 0,0187 | 0,1467 | 0,0281 | -0,0194 | -0,0132 | 0,0795 | 0,0804 | -0,0192 |
| | 5 | 0,0193 | 0,1513 | 0,0290 | -0,0202 | -0,0137 | 0,0818 | 0,0832 | -0,0198 |
| | 10 | 0,0198 | 0,1563 | 0,0301 | -0,0211 | -0,0143 | 0,0844 | 0,0861 | -0,0203 |
| | 20 | 0,0208 | 0,1652 | 0,0320 | -0,0227 | -0,0153 | 0,0887 | 0,0917 | -0,0214 |

Таблица Б. 2 – Расчетные характеристики (HSE06/6-31G*) электронной плотности в КТ и квантового давления для кристалла C_6Cl_6

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| (3,-1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
| C11_C12 | 0 | 0,0059 | 0,0253 | 0,0048 | -0,0032 | -0,0037 | -0,0034 | 0,0324 | -0,0034 |
| | 1 | 0,0080 | 0,0341 | 0,0067 | -0,0048 | -0,0053 | -0,0049 | 0,0442 | -0,0045 |
| | 5 | 0,0131 | 0,0545 | 0,0115 | -0,0093 | -0,0094 | -0,0087 | 0,0726 | -0,0068 |
| | 10 | 0,0175 | 0,0703 | 0,0155 | -0,0135 | -0,0131 | -0,0122 | 0,0956 | -0,0084 |
| | 20 | 0,0240 | 0,0916 | 0,0214 | -0,0200 | -0,0190 | -0,0176 | 0,1281 | -0,0103 |

Продолжение таблицы Б. 2

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| C12_C13 | 0 | 0,0055 | 0,0239 | 0,0045 | -0,0030 | -0,0033 | -0,0031 | 0,0303 | -0,0032 |
| | 1 | 0,0076 | 0,0331 | 0,0064 | -0,0046 | -0,0049 | -0,0046 | 0,0426 | -0,0044 |
| | 5 | 0,0129 | 0,0544 | 0,0114 | -0,0092 | -0,0092 | -0,0085 | 0,0721 | -0,0068 |
| | 10 | 0,0174 | 0,0709 | 0,0156 | -0,0135 | -0,0130 | -0,0121 | 0,0961 | -0,0084 |
| | 20 | 0,0239 | 0,0929 | 0,0217 | -0,0202 | -0,0191 | -0,0177 | 0,1298 | -0,0104 |
| C11_C13 | 0 | 0,0036 | 0,0153 | 0,0028 | -0,0017 | -0,0019 | -0,0018 | 0,0190 | -0,0021 |
| | 1 | 0,0052 | 0,0222 | 0,0041 | -0,0027 | -0,0029 | -0,0029 | 0,0280 | -0,0030 |
| | 5 | 0,0097 | 0,0411 | 0,0083 | -0,0063 | -0,0063 | -0,0061 | 0,0536 | -0,0053 |
| | 10 | 0,0140 | 0,0576 | 0,0123 | -0,0101 | -0,0099 | -0,0094 | 0,0769 | -0,0071 |
| C1_C11 | 0 | 0,2099 | -0,3127 | 0,0728 | -0,2238 | -0,3396 | -0,3209 | 0,3479 | 0,0960 |
| | 1 | 0,2110 | -0,3169 | 0,0733 | -0,2259 | -0,3419 | -0,3230 | 0,3480 | 0,0972 |
| | 5 | 0,2146 | -0,3310 | 0,0751 | -0,2330 | -0,3493 | -0,3299 | 0,3482 | 0,1012 |
| | 10 | 0,2184 | -0,3458 | 0,0770 | -0,2405 | -0,3570 | -0,3370 | 0,3482 | 0,1054 |
| | 20 | 0,2248 | -0,3719 | 0,0804 | -0,2537 | -0,3702 | -0,3493 | 0,3476 | 0,1129 |
| C_C | 0 | 0,3079 | -0,8253 | 0,1000 | -0,4063 | -0,6417 | -0,4991 | 0,3155 | 0,2218 |
| | 1 | 0,3087 | -0,8299 | 0,1005 | -0,4085 | -0,6437 | -0,5009 | 0,3147 | 0,2231 |
| | 5 | 0,3115 | -0,8454 | 0,1022 | -0,4158 | -0,6506 | -0,5069 | 0,3121 | 0,2275 |
| | 10 | 0,3145 | -0,8623 | 0,1041 | -0,4238 | -0,6582 | -0,5133 | 0,3091 | 0,2323 |
| | 20 | 0,3197 | -0,8920 | 0,1074 | -0,4378 | -0,6713 | -0,5244 | 0,3037 | 0,2408 |
| | 0 | 0,3079 | -0,8253 | 0,1000 | -0,4063 | -0,6417 | -0,4991 | 0,3155 | 0,2218 |
| (3,+1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
| C13 | 0 | 0,0021 | 0,0083 | 0,0015 | -0,0009 | -0,0009 | 0,0038 | 0,0055 | -0,0012 |
| | 1 | 0,0030 | 0,0126 | 0,0023 | -0,0014 | -0,0014 | 0,0058 | 0,0082 | -0,0017 |
| | 5 | 0,0057 | 0,0251 | 0,0047 | -0,0032 | -0,0030 | 0,0122 | 0,0160 | -0,0034 |
| | 10 | 0,0082 | 0,0372 | 0,0073 | -0,0053 | -0,0046 | 0,0187 | 0,0232 | -0,0048 |
| | 20 | 0,0121 | 0,0563 | 0,0116 | -0,0091 | -0,0074 | 0,0296 | 0,0342 | -0,0070 |
| | | | | | | | | | |

Окончание таблицы Б. 2

| | | | | | | | | | |
|----|----|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|
| C6 | 0 | 0,0194 | 0,1504 | 0,0290 | -0,0205 | -0,0136 | 0,0817 | 0,0823 | -0,0195 |
| | 1 | 0,0196 | 0,1515 | 0,0293 | -0,0207 | -0,0137 | 0,0822 | 0,0830 | -0,0196 |
| | 5 | 0,0201 | 0,1555 | 0,0302 | -0,0214 | -0,0141 | 0,0841 | 0,0856 | -0,0201 |
| | 10 | 0,0206 | 0,1599 | 0,0311 | -0,0223 | -0,0146 | 0,0861 | 0,0884 | -0,0206 |
| | 20 | 0,0215 | 0,1675 | 0,0328 | -0,0237 | -0,0155 | 0,0898 | 0,0932 | -0,0215 |

Таблица Б. 3 – Расчетные характеристики (PBE0/6-31G*) электронной плотности в КТ и квантового давления для кристалла C₆Cl₆

| (3,-1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
|---------|----------|-----------|-------------------|--------|---------|-------------|-------------|-------------|---------|
| C11_C12 | 0 | 0,0059 | 0,0251 | 0,0047 | -0,0032 | -0,0037 | -0,0034 | 0,0322 | -0,0034 |
| | 1 | 0,0080 | 0,0341 | 0,0066 | -0,0048 | -0,0053 | -0,0049 | 0,0441 | -0,0045 |
| | 5 | 0,0130 | 0,0543 | 0,0114 | -0,0092 | -0,0093 | -0,0087 | 0,0723 | -0,0068 |
| | 10 | 0,0174 | 0,0701 | 0,0155 | -0,0134 | -0,0130 | -0,0121 | 0,0952 | -0,0084 |
| | 20 | 0,0239 | 0,0914 | 0,0214 | -0,0200 | -0,0189 | -0,0175 | 0,1278 | -0,0103 |
| C12_C13 | 0 | 0,0055 | 0,0240 | 0,0045 | -0,0030 | -0,0033 | -0,0031 | 0,0304 | -0,0032 |
| | 1 | 0,0076 | 0,0332 | 0,0064 | -0,0046 | -0,0049 | -0,0046 | 0,0426 | -0,0044 |
| | 5 | 0,0129 | 0,0544 | 0,0114 | -0,0092 | -0,0091 | -0,0085 | 0,0720 | -0,0068 |
| | 10 | 0,0174 | 0,0708 | 0,0156 | -0,0135 | -0,0130 | -0,0121 | 0,0959 | -0,0084 |
| | 20 | 0,0239 | 0,0929 | 0,0217 | -0,0202 | -0,0191 | -0,0177 | 0,1297 | -0,0104 |
| C11_C13 | 0 | 0,0037 | 0,0157 | 0,0029 | -0,0018 | -0,0019 | -0,0018 | 0,0195 | -0,0021 |
| | 1 | 0,0052 | 0,0226 | 0,0042 | -0,0028 | -0,0030 | -0,0029 | 0,0285 | -0,0030 |
| | 5 | 0,0097 | 0,0412 | 0,0083 | -0,0063 | -0,0064 | -0,0061 | 0,0537 | -0,0053 |

Окончание таблицы Б. 3

| | | | | | | | | | |
|-----------|----------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | 10 | 0,0082 | 0,0371 | 0,0073 | -0,0053 | -0,0046 | 0,0187 | 0,0231 | -0,0048 |
| | 20 | 0,0121 | 0,0563 | 0,0116 | -0,0091 | -0,0074 | 0,0295 | 0,0341 | -0,0070 |
| C6 | 0 | 0,0194 | 0,1507 | 0,0291 | -0,0206 | -0,0136 | 0,0818 | 0,0824 | -0,0195 |
| | 1 | 0,0196 | 0,1518 | 0,0294 | -0,0208 | -0,0137 | 0,0823 | 0,0832 | -0,0196 |
| | 5 | 0,0201 | 0,1558 | 0,0302 | -0,0215 | -0,0142 | 0,0842 | 0,0857 | -0,0201 |
| | 10 | 0,0206 | 0,1601 | 0,0312 | -0,0223 | -0,0146 | 0,0863 | 0,0885 | -0,0206 |
| | 20 | 0,0215 | 0,1677 | 0,0328 | -0,0238 | -0,0155 | 0,0899 | 0,0932 | -0,0215 |

Таблица Б. 4 – Расчетные характеристики (PBE0/6-31G*) электронной плотности в КТ и квантового давления для кристалла MgB₂

| (3,-1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
|---------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| B-B | 0 | 0,1269 | -0,2029 | 0,0242 | -0,0992 | -0,14 | -0,1268 | 0,0639 | 0,0512 |
| | 1 | 0,1275 | -0,2043 | 0,0244 | -0,1 | -0,1407 | -0,1275 | 0,0639 | 0,0516 |
| | 3 | 0,1286 | -0,207 | 0,0249 | -0,1015 | -0,1422 | -0,1287 | 0,0639 | 0,0523 |
| | 10 | 0,1322 | -0,2162 | 0,0263 | -0,1066 | -0,1472 | -0,133 | 0,064 | 0,055 |
| | 20 | 0,1368 | -0,2281 | 0,0283 | -0,1136 | -0,1535 | -0,1384 | 0,0638 | 0,0585 |
| Mg...B | 0 | 0,0247 | 0,0874 | 0,0229 | -0,0239 | -0,0168 | -0,0008 | 0,105 | -0,0084 |
| | 1 | 0,0249 | 0,0887 | 0,0232 | -0,0242 | -0,0171 | -0,0008 | 0,1066 | -0,0085 |
| | 3 | 0,0253 | 0,0912 | 0,0238 | -0,0249 | -0,0175 | -0,0008 | 0,1095 | -0,0087 |
| | 10 | 0,0268 | 0,0999 | 0,0261 | -0,0272 | -0,0191 | -0,0007 | 0,1197 | -0,0096 |
| | 20 | 0,0288 | 0,1116 | 0,0291 | -0,0303 | -0,0212 | -0,0005 | 0,1334 | -0,0107 |
| B...B | 0 | 0,0174 | 0,0166 | 0,0062 | -0,0083 | -0,0017 | -0,0017 | 0,02 | -0,0011 |
| | 1 | 0,0176 | 0,0168 | 0,0063 | -0,0084 | -0,0018 | -0,0018 | 0,0204 | -0,0011 |

Окончание таблицы Б. 4

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| | 3 | 0,0179 | 0,0173 | 0,0065 | -0,0087 | -0,0019 | -0,0019 | 0,0211 | -0,0011 |
| | 10 | 0,019 | 0,019 | 0,0072 | -0,0096 | -0,0023 | -0,0023 | 0,0236 | -0,0012 |
| | 20 | 0,0205 | 0,0211 | 0,0081 | -0,0109 | -0,0029 | -0,0029 | 0,0269 | -0,0013 |
| (3,+1) | давление | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | G | V | λ_1 | λ_2 | λ_3 | QEP |
| B6 | 0 | 0,0161 | 0,0497 | 0,0119 | -0,0113 | -0,0012 | 0,0255 | 0,0255 | -0,0055 |
| | 1 | 0,0163 | 0,0502 | 0,012 | -0,0115 | -0,0013 | 0,0258 | 0,0258 | -0,0056 |
| | 3 | 0,0166 | 0,0511 | 0,0123 | -0,0118 | -0,0015 | 0,0263 | 0,0263 | -0,0056 |
| | 10 | 0,0176 | 0,0543 | 0,0133 | -0,0130 | -0,0024 | 0,0283 | 0,0283 | -0,0058 |
| | 20 | 0,0190 | 0,0585 | 0,0146 | -0,0146 | -0,0035 | 0,0310 | 0,0310 | -0,0061 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В

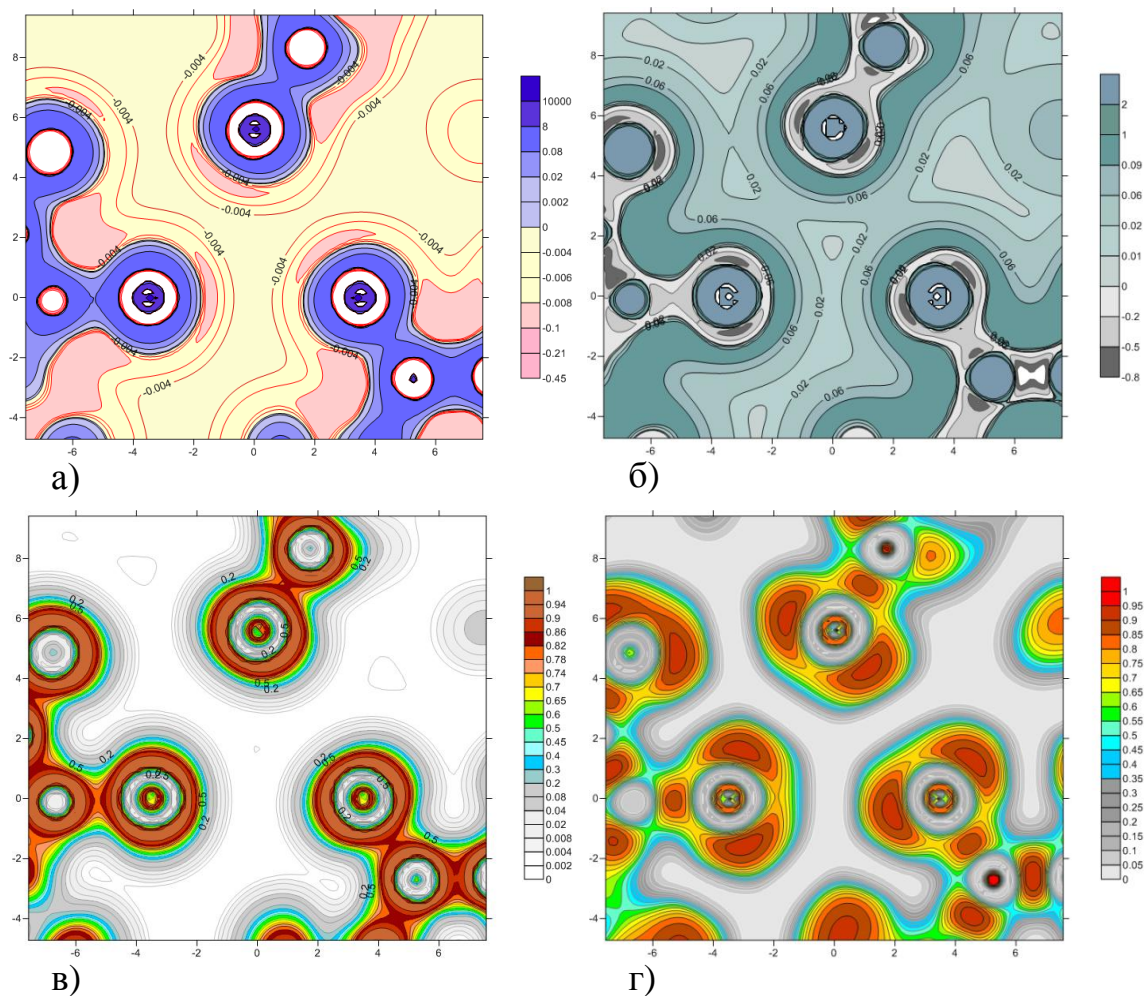


Рисунок В.1 – Контурные карты а) квантового электронного давления (QEP); б) лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$); в) индикатора фокусировки квантового давления (IQPF); г) функции локализации электронов (ELF) при значении внешнего гидростатического давления равному 0 ГПа в кристалле C_6Cl_6

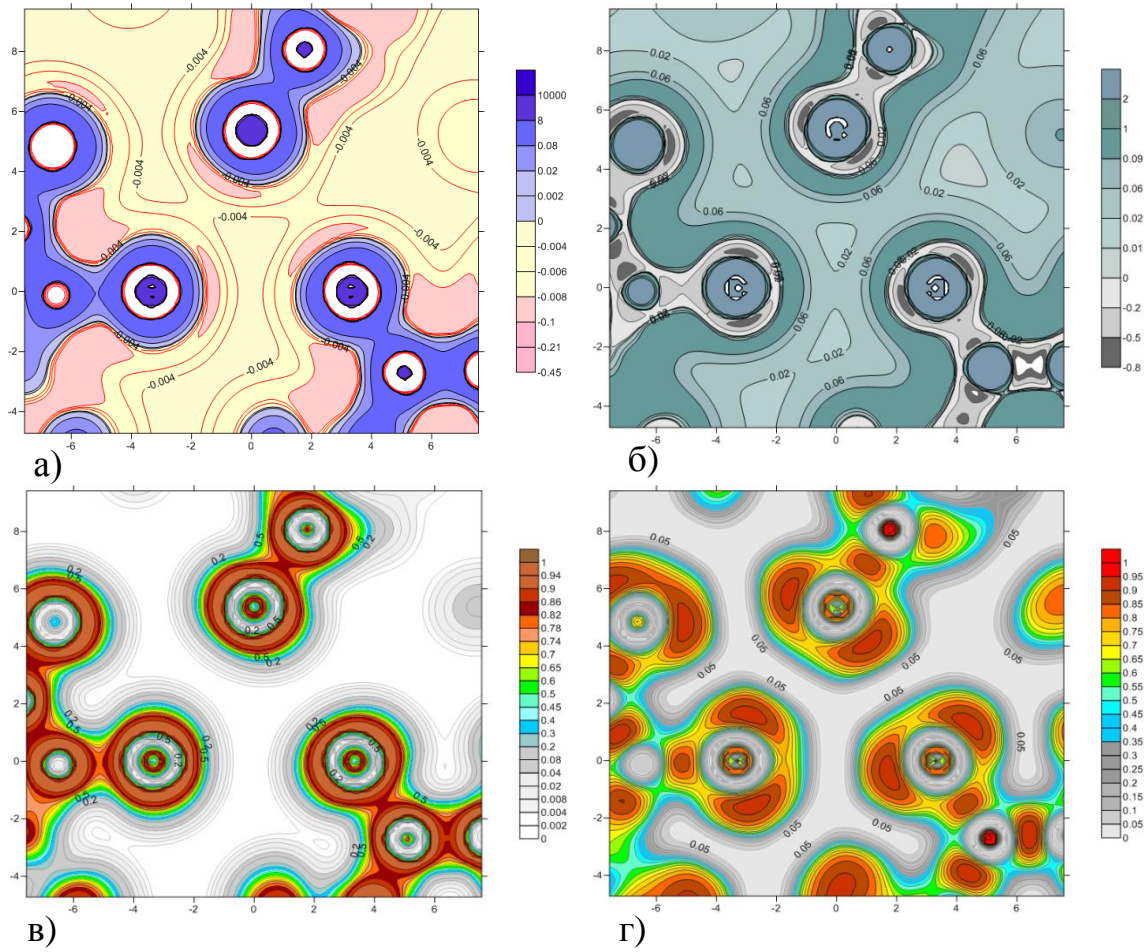


Рисунок В.2 – Контурные карты а) квантового электронного давления (QEP); б) лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$); в) индикатора фокусировки квантового давления (IQPF); г) функции локализации электронов (ELF) при значении внешнего гидростатического давления равному 1 ГПа в кристалле C_6Cl_6

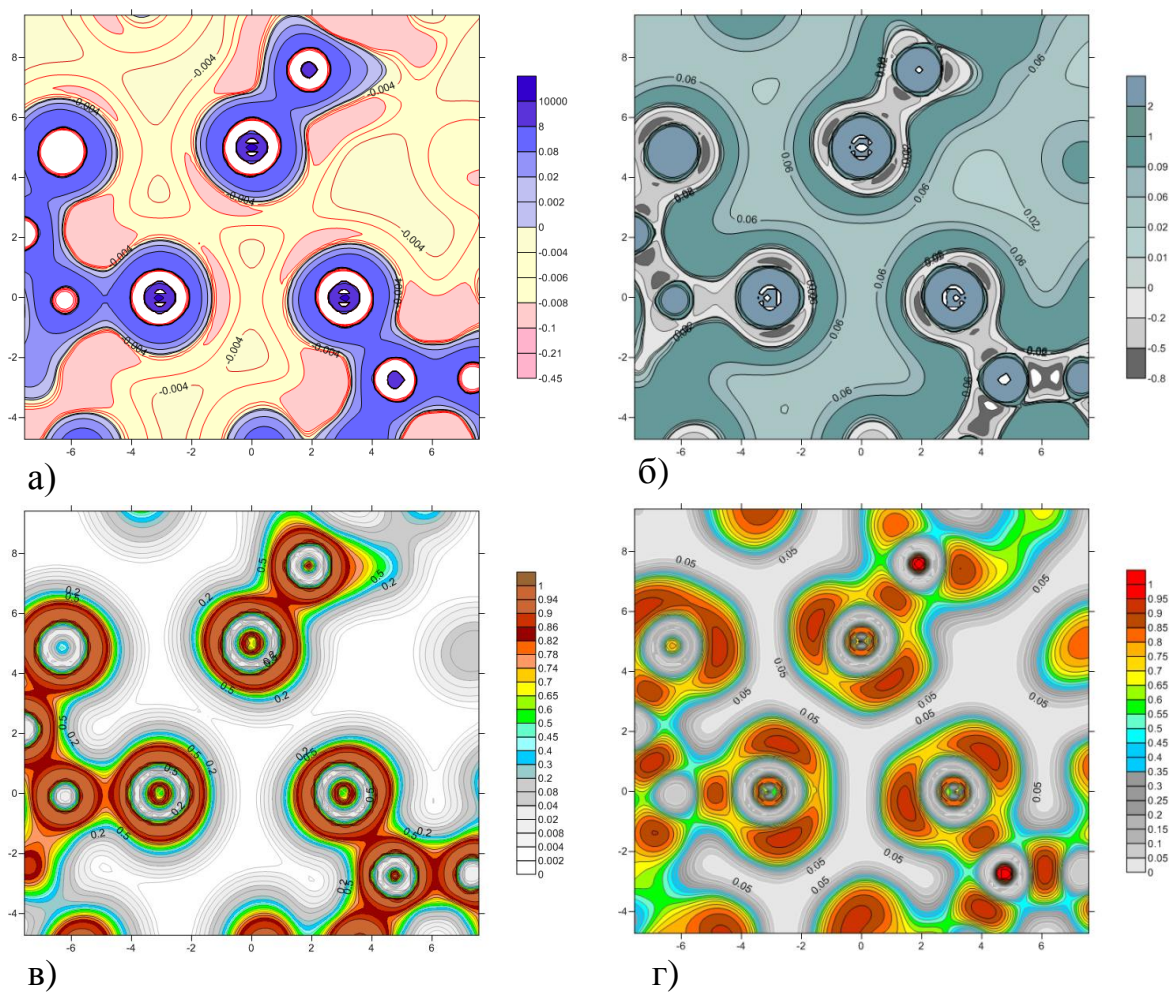


Рисунок В.3 – Контурные карты а) квантового электронного давления (QEP); б) лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$); в) индикатора фокусировки квантового давления (IQPF); г) функции локализации электронов (ELF) при значении внешнего гидростатического давления равному 5 ГПа в кристалле C_6Cl_6

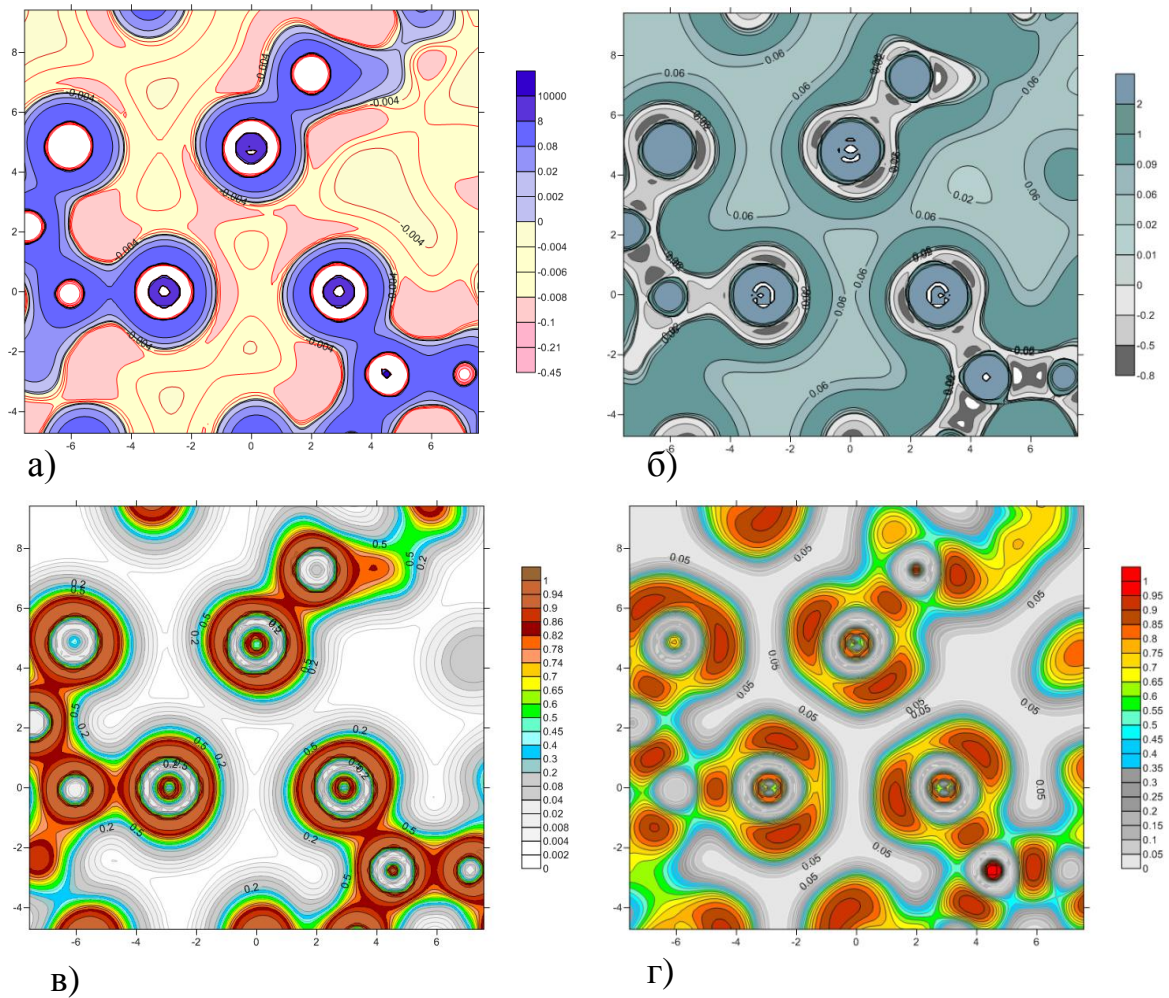


Рисунок В.4 – Контурные карты а) квантового электронного давления (QEP); б) лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$); в) индикатора фокусировки квантового давления (IQPF); г) функции локализации электронов (ELF) при значении внешнего гидростатического давления равному 10 ГПа в кристалле C_6Cl_6

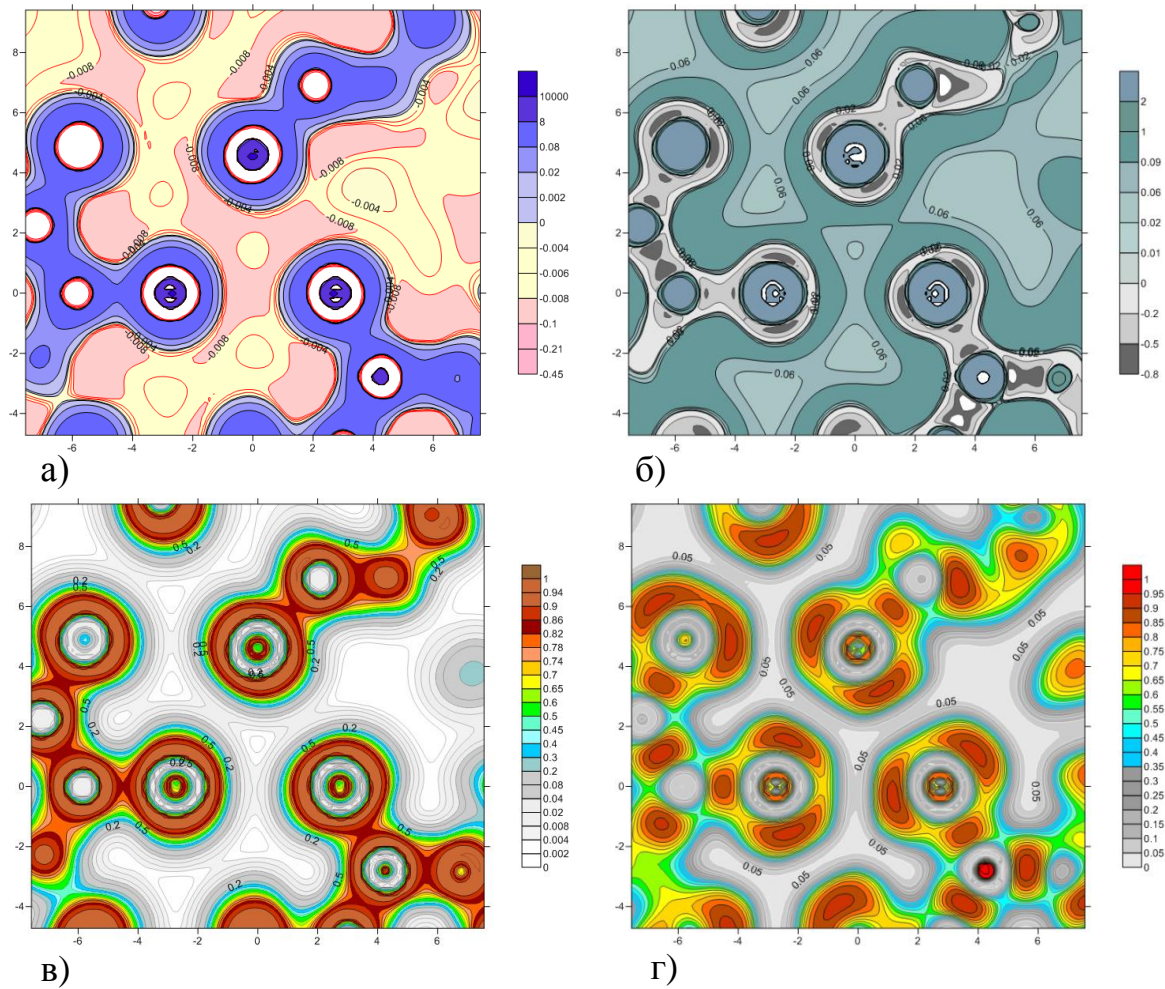


Рисунок В.5 – Контурные карты а) квантового электронного давления (QEP); б) лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$); в) индикатора фокусировки квантового давления (IQPF); г) функции локализации электронов (ELF) при значении внешнего гидростатического давления равному 20 ГПа в кристалле C_6Cl_6

