

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

На правах рукописи

Анисимов
Алексей Альбертович

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Однако помимо сложностей с выделением «химических связей» в системе, каждая из вышеупомянутых моделей неизбежно сталкивается с еще одной глобальной проблемой, которая возникает при последующем анализе свойств полученных объектов. Причина заключается в необходимости учитывать квантовые эффекты, неинтерпретируемые на классическом химическом языке, но играющие крайне важную роль в корректном описании природы соответствующих межатомных взаимодействий. В частности, к наиболее востребованным свойствам, которые просто необходимы при решении большинства задач химии и материаловедения, следует отнести энергию и производные от нее величины. Они зависят не

только от классической электростатики, но и от чисто квантовых вкладов, преимущественно отвечающих взаимодействиям между фермионами, – обмена и корреляции. Именно обменно-корреляционные эффекты часто объясняют образование межатомных взаимодействий с точки зрения классических, упрощенных моделей «химической связи». Однако учет этих эффектов является как весьма сложным при наглядном описании «химических связей», так и во многих случаях попросту ресурсозатратным. Причина в том, что, хотя обменная энергия всей системы и может быть выражена явно через представление общей волновой функции в виде детерминанта Слейтера, нахождение обменного вклада в энергию межатомных взаимодействий требует проведения дополнительных вычислений, связанных с выделением взаимодействия между интересующими фрагментами. Еще более значительных вычислительных затрат требует анализ вкладов корреляционной энергии. Здесь важно отметить и прикладной аспект учета таких эффектов: например, хотя электронная корреляция и вносит весьма малый вклад в общую энергию системы (~1%), она оказывается критически важной при моделировании структуры и свойств как простейших молекулярных систем и супрамолекулярных ассоциатов, так и практически значимых органических, неорганических и гибридных материалов. Особую роль неклассические эффекты играют для объяснения природы межмолекулярных взаимодействий и, в частности, дисперсионных сил Лондона, которые, как считается, объясняют способность геккона легко прилипать к гладким поверхностям, таким как стекло.

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

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

IQA была неоднократно подтверждена в ходе решения самых разных задач, начиная с простого анализа взаимодействий в системе и заканчивая изучением протекания реакций и каталитических процессов. Помимо чисто прикладных задач связка этих методов была использована и в фундаментальных исследованиях в рамках самих концепций.

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

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

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

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

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

1. Изучение явления топологического связывания с точки зрения внутренней структуры квантовых атомов;

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

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

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

Разработана параметрическая модель, позволяющая с достаточно высокой точностью и сравнительной простотой получать обменно-корреляционную компоненту в случае двухатомных систем, а также обменно-корреляционную компоненту и энергию деформации в случае межмолекулярных энергий взаимодействия в невалентно связанных системах.

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

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

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

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

Практическая значимость диссертационного исследования обусловлена в первую очередь разработанным подходом к получению всех вкладов в энергию связывания для невалентных

взаимодействий, основанном на комбинации параметрической модели и мультипольного разложения. Новый метод предоставляет эффективную и существенно менее ресурсозатратную альтернативу стандартным алгоритмам подхода Взаимодействующие Квантовые Атомы. Более того, отсутствие необходимости в двухчастичной матрице плотности делает возможным применение разработанного метода к экспериментальной электронной плотности, восстановленной по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения. Также, немалую практическую ценность представляет разработанный в рамках диссертационного исследования новый алгоритм для генерации межатомных поверхностей, позволяющий значительно повысить точность нахождения численных поверхностных интегралов, что крайне востребовано для слабых и ненаправленных нековалентных взаимодействий.

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту.

- вывод и обоснование выражения для оценки меры прочности топологического связывания;
- функция (де)локализации электронов, ее свойства для изолированных и связанных атомов;

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

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

Апробация работы. Результаты работы изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 4 тезисах докладов. Они также представлялись на всероссийской конференции с международным участием «IX Национальная кристаллохимическая конференция» (Суздаль, Россия, 2018) и конференциях-аттестациях «Веснянка-2021» (Москва, Россия, 2021), «Веснянка-2022» (Москва, Россия, 2022) и «Веснянка-2023» (Москва, Россия, 2023).

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы.

В **литературном обзоре** проведен анализ литературы, посвященной различным моделям химической связи, используемых в рамках вычислительной химии, а также методы анализа их прочности, основанные на аппарате квантовой механики. Особое внимание уделено основам квантово-топологической теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» и основанном на ней подходе

«Взаимодействующие квантовые атомы», выделены основные преимущества и недостатки использования связки этих теоретических моделей для анализа межатомных взаимодействий.

Обсуждение результатов состоит из шести разделов, в которых изложены основные результаты диссертационной работы.

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

Открытая квантовая система, которой является атом в рамках теории «Атомы в Молекулах», позволяет на основании теоремы Гаусса-Остроградского связать эволюцию для атомного свойства с плотностью его тока через межатомную поверхность. Как следствие, можно продемонстрировать, что связь между атомами в ее топологическом смысле (далее – топологическая связь) может быть измерена в любой системе не только качественно, выявив два противоположных режима – ее наличие и отсутствие посредством поиска критических точек (3;-1) и соответствующих связевых путей, но и количественно, путем анализа непрерывных изменений межатомной поверхности и ее свойств.

Соответствующее перераспределение $\rho(r)$, происходящее между атомным бассейном и его границей при образовании топологической связи, можно оценить. Для этих целей в качестве анализируемого атомного свойства можно рассмотреть первый момент распределения плотности, который измеряет искажение градиентного векторного поля бассейна Ω относительно его радиального распределения в случае несвязанного состояния:

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

Первый интеграл в левой части равенства (1) является средним числом электронов в бассейне Ω атома и обычно обозначается как $N(\Omega)$. Второй интеграл представляет собой иной способ подсчета электронов в атоме. Так как в случае изолированного атома поверхностный интеграл в правой части выражения (1) обращается в нуль, поскольку граница находится на бесконечности, интеграл скалярного произведения вектора градиента электронной плотности на антипараллельный ему вектор \mathbf{r}_{Ω} будет давать $-3N(\Omega)$. Однако, в случае связанного атома эти два вектора больше не антипараллельны ввиду искаженного поля $\nabla \rho(\mathbf{r}_{\Omega})$, и величина интеграла их скалярного произведения становится меньше (по модулю) $3N(\Omega)$. Поверхностный интеграл, который также перестает быть равным нулю для связанного атома, является оценкой этого уменьшения и, как следствие, может использоваться для количественного измерения топологической связи.

Для рассмотрения топологической связи между двумя атомами (рис. 1), а не степени связности только одного бассейна, можно учесть суммарное искажение градиентного поля в обоих

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

$$\begin{aligned} \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) + \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}_{\Omega'}) \rho(\mathbf{r}_{\Omega'}) \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega'}) = \\ = \oint_{IAS} dS(\mathbf{r}_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \end{aligned} \quad (2)$$

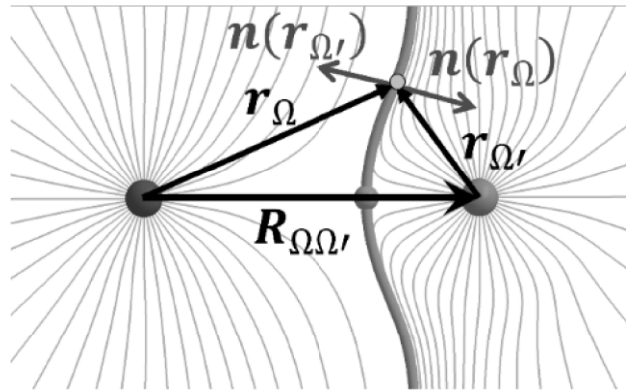


Рисунок 1. Градиентные траектории в гетероатомной молекуле в плоском сечении. Красная и серая сферы обозначают ядра, зелёная точка и зелёная кривая отвечают за критическую точку (3; -1) и межатомную поверхность.

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

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

$$N(\Omega) = \lambda(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta(\Omega, \Omega') \quad (3)$$

С другой стороны, опираясь на выражение (1), заселенность можно представить через объёмный интеграл градиента и соответствующий поверхностный интеграл:

$$\begin{aligned} N(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho(\mathbf{r}_\Omega) = \left\{ -\frac{1}{3} \int_{\Omega} d\tau \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega) \cdot \mathbf{r}_\Omega \right\} + \\ + \left\{ \frac{1}{3} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega) \mathbf{r}_\Omega \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_\Omega) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

Первый член в фигурных скобках в выражении (3), по сути, описывает распределение векторного поля градиента электронной плотности в бассейне, численно совпадая с заселенностью при радиальном ее распределении, т.е. в случае изолированного состояния. При этом, поверхностный интеграл, равно как и DI зануляются, а LI становится линейно связан с общей заселенностью бассейна. В свою очередь, делокализационный индекс, деленный на межатомное расстояние, является членом главного порядка (монополь-монопольным) в мультипольном разложении межатомной обменно-корреляционной энергии $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$.

Предположив о существовании попарного соответствия членов выражений (3) и (4), можно рассматривать ненулевые значения поверхностных интегралов типа (1) как следствие делокализации электронов между двумя топологическими фрагментами – атомными бассейнами. Как следствие, на основании выражения (4) можно сформулировать скалярную функцию $f_\delta(\mathbf{r}_\Omega)$, в дальнейшем именуемую как «делокализационная плотность электронов в бассейне Ω » или просто «делокализационная плотность», с помощью которой можно исследовать явление (де)локализации в атомных бассейнах:

$$f_\delta(\mathbf{r}_\Omega) = \rho(\mathbf{r}_\Omega) + \frac{1}{3} \mathbf{r}_\Omega \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}_\Omega), \forall \mathbf{r}_\Omega \in \Omega \quad (5)$$

Изучение свойств данной функции показало, что она работает аналогично другим функциям-метрикам (де)локализации электронов в реальном пространстве, при этом не опираясь на орбитальные концепции, высшие производные $\rho(r)$ или различные приближения кинетической энергии.

3.3. Поверхностные интегралы и обменное взаимодействие между атомами.

Соответствие между делокализационным индексом и поверхностным интегралом из выражения (1) позволяет предположить о наличии способности последнего служить метрикой межатомной обменно-корреляционной энергии.

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

$$v_{eeX}(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{4/3} \quad (6)$$

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

$$\nabla(v_{eeX}(r)) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \nabla\rho(r) \quad (7)$$

Искажение градиентного поля $\nabla(v_{eeX}(r))$ в бассейне Ω при образовании межатомной поверхности может быть измерено по аналогии с выражением (1) и, суммарно для двух атомов, аналогично выражению (2):

$$3 \int_{\Omega} d\tau v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) + \int_{\Omega} d\tau \nabla(v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega})) \cdot \mathbf{r}_{\Omega} = \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega}) \mathbf{r}_{\Omega} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + \oint_{IAS} dS v_{eeX}(\mathbf{r}_{\Omega'}) \mathbf{r}_{\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega'}) = \\ & = \alpha \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{4/3} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}); \quad \alpha \approx -3/4 (3/\pi)^{1/3} \end{aligned} \quad (9)$$

Очевидно, что учет перераспределения обменно-корреляционной плотности энергии v_{eeX} между бассейнами и поверхностями значительно усложняется в случае учета нелокального характера обменной и корреляционной энергии. Поскольку нет простого способа напрямую аналитически выразить двумерные поверхностные интегралы из шестимерных интегралов, используемых для получения $V_{eeX}^{\Omega\Omega'}$, на основании выражений (2) и (9) была разработана параметрическая модель (10), призванная численно продемонстрировать взаимосвязь между значениями $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и количественной мерой топологической связи в реальном пространстве – распределением функции электронной плотности $\rho(r)$ по поверхности нулевого потока.

$$V_{xc}^{\Omega\Omega'} = \frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + b \quad (10)$$

где p_1 и p_2 – это параметры, которые оптимизировались посредством алгоритма Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS) с целью найти статистически наилучшую функцию для описания вклада $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, а k и b – коэффициенты, получаемые на каждом шаге оптимизации p_1 и p_2 с помощью метода наименьших квадратов. В дальнейшем, первый член в правой части выражения (85) в дальнейшем для удобства будет называться просто «интеграл» или *Integral*.

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

Для уточнения параметров модели (10) и проверки ее работоспособности на внутримолекулярных межатомных взаимодействиях был рассчитан набор **AA** (Atom-Atom), состоящий из 38 двухатомных молекул с различными по характеру связями, **AF** (Atom-Fragment) и **FF** (Fragment-Fragment), содержащие малые многоатомные молекулы и представляющие 40 различных взаимодействий между атомом и молекулярным фрагментом и 21 взаимодействие между двумя молекулярными фрагментами соответственно. Данные по оптимизации для равновесных систем набора **AA** приведены в табл. 1. Опираясь на результаты оптимизации, можно

заметить, что правая часть выражения (1) отлично согласуется с вкладом $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$, полученным из разных приближений (HF, MP2, MP4SDQ, CCSD), при этом конечные параметры $p_1 \in [1; 1,5] \cap p_2 \in [1; 1,5]$, коэффициент детерминации R^2 выше 0.98.

Таблица 1. Результаты уточнения модели (10) для двухатомных систем (набора AA), рассчитанных с использованием различных уровней теории.

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

Следует отдельно отметить, что линейные зависимости, построенные на post-HF данных, статистически лучше, чем зависимость, полученная с помощью метода Хартри-Фока (см. рис. 2). Но при этом, явных различий в качестве получаемых регрессий между приведенными post-HF схемами нет.

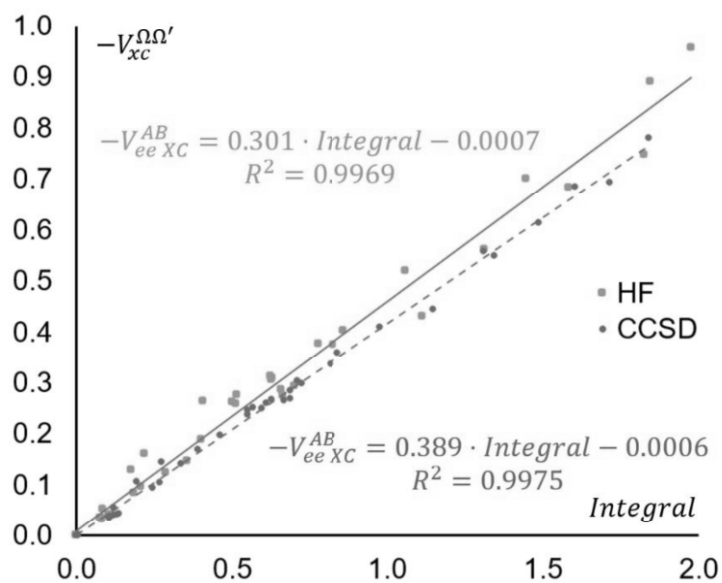


Рисунок 2. Линейные зависимости между $-V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ и интегралом для набора AA (обе величины в а.е.), рассчитанного с помощью методов HF и CCSD. Параметры p_1 и p_2 взяты из независимого уточнения.

Также для того, чтобы протестировать влияние приближения Мюллера, повсеместно используемого для получения $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ вместо полноценной редуцированной матрицы плотности второго порядка (далее – 2-RDM), для части систем набора AA была получена полная нерелаксированная 2-RDM, с помощью которой были рассчитаны энергии $V_{xc}^{\Omega\Omega'}$ (в дальнейшем – набор AAS – Atom-Atom Shortened set). Результаты оптимизации ($p_1 = 1.079$; $p_2 = 1.024$; $k = -0.357$; $b = 0.002$; $R^2 = 0.9935$) для этого набора также демонстрируют хорошее соответствие с

ранее приведенными данными, как следствие, использование приближения Мюллера вполне оправдано и практически не влияет на качество наблюдаемых зависимостей.

Таким образом, представленная параметрическая модель служит отличным инструментом для получения межатомной обменно-корреляционной энергии в случае двухатомных систем.

Переход к внутримолекулярным взаимодействиям в многоатомных системах затрудняется из-за того, что происходящие искажения электронной плотности затрагивают целые многоатомные фрагменты, состоящие из совокупности бассейнов. Как следствие, возникает неопределенность – какая именно часть обменно-корреляционной энергии взаимодействия может быть восстановлена посредством вышеобозначенной модели – полноценная фрагмент-фрагментная, включающая в себя совокупность межатомных вкладов, или же только один вклад для конкретных атомов, между которыми образуется новая поверхность нулевого потока. Для разрешения этой неопределённости во внимание было принято два соответствующих варианта уточнения модели (10):

$$\frac{k}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_{\Omega})^{p_1} \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\Omega}) + b = \begin{cases} \sum_{\substack{\Omega = fragm1 \\ \Omega' \in fragm2}} V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} \\ V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} (\Omega' - \text{связан с } \Omega) \end{cases} \quad (11)$$

В случае набора **AF** для каждой системы в качестве одного из фрагментов выступает атом, а другого – остальная часть молекулы. Для систем набора **FF** оба фрагмента являются полноценными многоатомными частями соответствующих молекул.

Результирующие p_1 , p_2 , k , b и R^2 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты уточнений выражения (11) для систем набора **AA** и **FF**, рассчитанных с использованием различных уровней теории.

Набор AF						Набор FF					
Метод	p_1	p_2	k	b	R^2	Метод	p_1	p_2	k	b	R^2
Уточнение относительно $\sum_{\substack{\Omega = atom \\ \Omega' \in fragm}} V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$						Уточнение относительно $\sum_{\substack{\Omega \in fragm1 \\ \Omega' \in fragm2}} V_{eeXC}^{\Omega\Omega'}$					
HF	1.318	0.942	-0.517	-0.003	0.9495	HF	4.155	-6.552	1E-04	-0.244	0.3614
MP2	1.259	0.829	-0.418	-0.008	0.9878	MP2	1.225	0.137	-0.242	0.078	0.9428
CCSD	1.266	0.838	-0.418	-0.011	0.988	CCSD	1.223	0.134	-0.241	0.081	0.9117
Уточнение относительно $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} (\Omega' - \text{"связан" с } \Omega)$						Уточнение относительно $V_{eeXC}^{\Omega\Omega'} (\Omega' - \text{"связан" с } \Omega)$					
HF	1.753	0.153	-0.465	-0.02	0.9034	HF	0.594	5.089	1.462	-0.38	0.2988
MP2	1.421	0.783	-0.508	-0.001	0.9444	MP2	2.207	-2.301	-0.055	-0.125	0.5598
CCSD	1.42	0.74	-0.475	-0.004	0.9439	CCSD	2.16	-2.333	-0.05	-0.12	0.5433

Для двух наборов наблюдаются более высокие значения R^2 в случае оптимизации относительно суммарной обменно-корреляционной энергии межфрагментного взаимодействия, тем не менее, финальные тренды характеризуются достаточно низкими коэффициентами детерминации, а результирующие параметры значительно отличаются от таковых, полученных для двухатомных систем в предыдущем разделе. В качестве объяснения подобного контринтуитивного поведения параметров при оптимизации может являться недоучет предложенной моделью перестроек электронной плотности, происходящих в бассейнах, несвязанных топологически. По этой причине было решено обратить внимание на такой класс взаимодействий, при образовании которых искажение внутри взаимодействующих фрагментов будут невелики и по большей части будут определяться непосредственно парой топологически связанных атомов. Именно такими свойствами чаще всего обладают невалентные межмолекулярные взаимодействия.

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

Получение необходимых для параметрической модели интегралов в случае межмолекулярных взаимодействий затруднено из-за проблем, возникающих при описании поверхностей посредством готовых и доступных алгоритмов. Наиболее распространенный подход базируется на описании поверхности посредством генерации набора градиентных траекторий (т.н. «скелетных лучей») путем применения явных методов численного решения дифференциальных уравнений – методов Рунге-Кутты различного порядка. Однако, этот алгоритм неидеален для данной задачи и, как следствие, обладает рядом проблем. Одна из них заключается в том, что получаемый с помощью метода Рунге-Кутта набор градиентных траекторий для некоторых систем связи имеет тенденцию неравномерно распределяться по поверхности нулевого потока, что приводит к появлению «пустых» областей и, очевидно, отрицательно сказывается на качестве итоговой сетки интегрирования. Еще одна проблема возникает при наличии нескольких смежных поверхностей нулевого потока: на их границе происходит «концентрация» градиентных траекторий, что требует дополнительных действий на этапе построения сетки интегрирования.

Как следствие, было решено воспользоваться другим способом генерации лучей – бисекцией. Смысл такого подхода состоит в итеративном делении пополам отрезка, на котором находятся искомая точка, принадлежащая поверхности, вплоть до желаемой точности.

Алгоритм состоит из следующих шагов (см. рис. 3):

- 1) Получение плоскости, образуемой собственными векторами гессиана функции электронной плотности в критической точке связи (т.н. *eigenplane*), образуемой собственными векторами гессиана функции электронной плотности в критической точке связи.

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

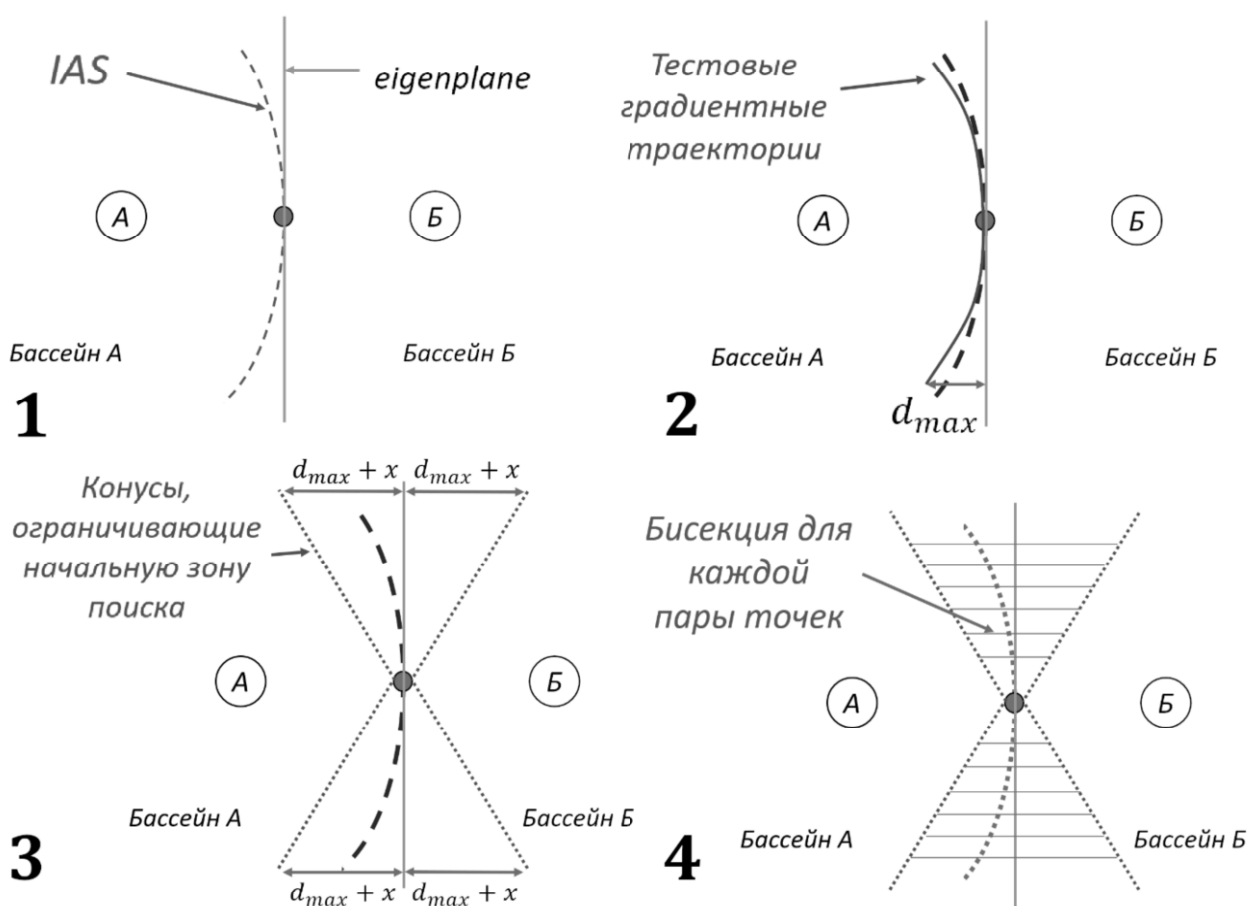


Рисунок 3. Наглядная схема, иллюстрирующая алгоритм генерации точек «скелетных лучей», описывающих поверхность.

Разработанный алгоритм был написан на языке Fortran и имплементирован в программный код Multiwfn. Этап генерации тестовых градиентных траекторий и нахождения точек поверхности

методом бисекции распараллеливается с использованием технологии OpenMP. Безусловно, вычислительная сложность предложенного метода значительно превосходит оригинальный алгоритм из Multiwfn ввиду необходимости для каждой точки «скелетных лучей» сходиться к β -сфере атома посредством градиентного спуска на каждом шаге бисекции. Однако, тем не менее, следует отметить, что результирующий набор точек гораздо лучше описывает межатомные поверхности для невалентно связанных систем, чем оригинальный алгоритм из Multiwfn, не обладая указанными выше недостатками.

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

- 0) Первый узел сетки интегрирования для данного сектора является центром треугольника, вершинами которого являются критическая точка связи и первые точки двух лучей
- 1) Далее пространство между выбранными «скелетными лучами» разбивается на треугольники таким образом, чтобы добавленный отрезок между точками обладал минимальной длиной.
- 2) Для каждого такого треугольника в случае, если добавленный отрезок превышает расстояние между точками в «скелетных траекториях» с целью получить более частое распределение точек сетки интегрирования производится дополнительное разбиение, приводящее к объектам с меньшей площадью – четырехугольникам и треугольникам, центры которых и являются сеткой интегрирования. Таким образом, для каждого центра ставится в соответствие площадь объекта, а также вычисляется нормаль, необходимая для расчета поверхностного интеграла вида (10) и (12).

Установления оптимальных параметров «скелетных лучей» (их числа, а также количества точек и расстояние между ними - т.н. «шага») производилось путем их варьирования с последующим анализом сходимости полученных интегралов вида $\oint_{IAS} dS \rho(\mathbf{r}_\Omega)$ для систем набора AA относительно таких же интегралов, выдаваемых сторонней программой AIMAll.

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

Для изучения применимости предложенного подхода к компонентам энергии слабых межмолекулярных взаимодействий был рассчитан набор DS (Dimers Set) (см. табл. 3), включающий бимолекулярные ассоциаты, CS (Clusters Set) (см. рис. 4), в состав которого вошли кластеры молекул, взятые непосредственно из кристаллических упаковок, и VS (Verification set) (см. табл. 3) – составной набор, призванный подтвердить полученные результаты. При расчете

наборов **CS** и **VS** было решено ограничиться только методом PBE0 ввиду его наибольшей распространенности для данных систем.

Таблица 3. Используемые в наборах **DS** и **VS** бимолекулярные ассоциаты.

DS – 53 системы	VS – 23 системы
$\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_4\dots\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{F}\dots\text{CH}_3\text{F}$, $\text{CF}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{CCl}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{HF}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{HCl}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{HBr}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{F}$, $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$ (O-H...O), $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_2\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$ (N-H...O), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3\dots\text{H}_2\text{O}$ (N-H...O), $\text{H}_2\text{O}\dots$ пиридин, $\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\dots\text{NH}_3$, $\text{CCl}_4\dots\text{Cl}_2$, $\text{CCl}_4\dots\text{F}_2$, $\text{CF}_3\text{H}\dots\text{Cl}_2$, $\text{CF}_4\dots\text{Cl}_2$, $\text{CF}_4\dots\text{F}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\dots\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\dots\text{F}_2$, $\text{CH}_2\text{F}_2\dots\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{F}_2\dots\text{F}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{Cl}\dots\text{F}_2$, $\text{CH}_3\text{F}\dots\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{F}\dots\text{F}_2$, $\text{CH}_4\dots\text{CH}_4$, $\text{CHCl}_3\dots\text{CHCl}_3$, $\text{CHCl}_3\dots\text{Cl}_2$, $\text{CHCl}_3\dots\text{F}_2$, $\text{CHF}_3\dots\text{F}_2$, $\text{F}_2\dots\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{CO}\dots\text{CH}_4$, $\text{HNO}_2\dots\text{HNO}_2$, $\text{Ar}\dots\text{Ar}$, $\text{Ar}\dots\text{He}$, $\text{Ar}\dots\text{Kr}$, $\text{Ar}\dots\text{Ne}$, $\text{He}\dots\text{He}$, $\text{He}\dots\text{Kr}$, $\text{He}\dots\text{Ne}$, $\text{Kr}\dots\text{Ne}$, $\text{Ne}\dots\text{Ne}$, тетрацианоэтилен...HCl	$\text{CH}_3\text{SH}\dots\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{NO}_2\dots\text{CH}_3\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, нафталин...H ₂ , $\text{PH}_3\dots\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CCH}\dots\text{C}_2\text{H}_6$, толуол...C ₆ H ₆ , $(\text{CH}_3)_2\text{O}\dots$ 1,3,5- триазин, $\text{Cl}_2\dots$ пиридин-N-оксид, диметиламин...ацетальдегид, азидоводород...дифосфен, $\text{CH}_3\text{OH}\dots$ метилцианат, 1,3,5-третиан...гексафторбензол, диметиламин...анилин, бутадиин...криптон, метиламин...диметилсульфид, фторфосфин...фуран, $\text{CH}_4\dots$ фенол, перфтордиметилцианоарсин...триметиламин, кластер ацетамида (11 молекул), кластер ацетона (13 молекул), кластер нитрометана (13 молекул).

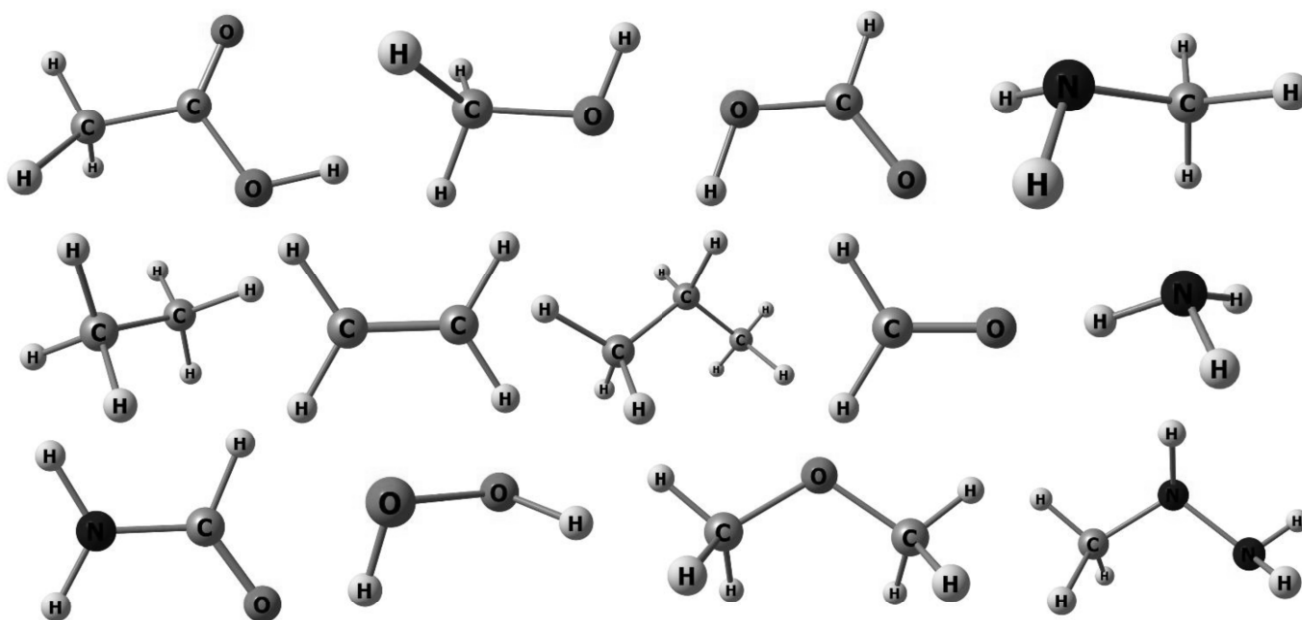


Рисунок 4. Центральная молекула из каждого кластера для набора **CS**.

С целью подтвердить, что переход от post-HF методов к формализму теории функционала плотности является правомерным и равнозначным, системы набора **DS** были рассчитаны с применением PBE0 и MP2 (далее – **DS/MP2**). Также, для проверки влияния приближения

Мюллера часть систем из **DS** были дополнительно рассчитаны посредством CCSD с целью получения IQA-вкладов исходя из нерелаксированной 2-RDM (в дальнейшем эта группа будет обозначаться как **SS** – Shortened Set). Ввиду того, что значительная часть систем в перечисленных наборах характеризуются наличием нескольких межмолекулярных поверхностей, модель (10) была модифицирована:

$$V_{xc}^{AB} = \sum_{\substack{\Omega \in A \\ \Omega' \in B}} V_{ee\,xc}^{\Omega\Omega'} \cong b + k \left(\sum_{s(\Omega|\Omega')} \frac{1}{|\mathbf{R}_{\Omega\Omega'}|^{p_2}} \oint_{s(\Omega|\Omega')} ds(r) \mathbf{R}_{\Omega\Omega'} \cdot \mathbf{n}(r_\Omega) \rho(\mathbf{r}_\Omega)^{p_1} \right) \quad (12)$$

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

Оптимизация параметров p_1 и p_2 модели (12) для систем **DS/MP2**, **DS**, **SS** и **CS** приводит к регрессиям с высокими коэффициентами детерминации и низкими средними абсолютными ошибками (MAE), что отражено в таблице 4.

Таблица 4. Результаты уточнения модели (12) для систем с невалентными взаимодействиями.

Набор	p_1	p_2	k	b	R^2	MAE, ккал/моль
DS/MP2	1.114	1.064	-0.376	0.0004	0.9970	0.36
SS	1.078	1.028	-0.301	0.0007	0.9969	0.35
DS	1.137	1.053	-0.389	0.0006	0.9975	0.35
CS	1.195	1.013	-0.430	-0.0105	0.9945	1.66

В случае бимолекулярных ассоциатов оптимизация сходится к крайне схожим итоговым параметрам p_1, p_2 и коэффициентам k, b вне зависимости от того, какой метод использовался – PBE0 (набор **DS**) или MP2 (набор **DS/MP2**). Это служит подтверждением того, что наблюдаемые для невалентных взаимодействий зависимости являются не частным случаем, характерным только для методов теории функционала плотности, но общим трендом. Также, рассмотрение набора **DS/MP2** позволяет сравнить его итоговые параметры ($p_1 = 1.114$ и $p_2 = 1.064$ при $k = -0.376$ и $b = 0.0004$) с полученными при уточнении модели для двухатомных систем набора **AA**, рассчитанных в том же методе ($p_1 = 1.103$ и $p_2 = 1.078$ при $k = -0.415$ и $b = 0.002$). Результирующие параметры оказываются крайне близки, но коэффициент k различается достаточно существенно. Аналогичные тенденции наблюдаются и при сравнении параметров набора **SS** ($p_1 = 1.078$ и $p_2 = 1.028$ при $k = -0.301$ и $b = 0.0007$) и **AAS** ($p_1 = 1.079$ и $p_2 = 1.024$ при $k = -0.357$ и $b = 0.002$). Подобные различия могут быть объяснены влиянием недоучета моделью (12) процессов, происходящих в несвязанных топологически атомных бассейнах. Тем не менее, в данном случае недоучет не влияет на качество получаемых регрессий, т.е. для практической цели разработки методики восстановления обменно-корреляционной энергии межмолекулярных взаимодействий

различие в коэффициенте k не играет особой роли. Высокая эффективность наблюдаемых трендов для всех наблюдаемых наборов как с точки зрения R^2 , так и средней абсолютной ошибки наряду с их качественным сходством с зависимостями для двухатомных молекул демонстрируют надежность модели (12) для расчетов V_{xc}^{AB} в случае межмолекулярных взаимодействий.

Как следствие, для установления параметров модели (12), способных работать как в случае бимолекулярных ассоциатов, так и для кластеров молекул, была произведена оптимизация для комбинированного набора **DS+CS**, которая привела к параметрам $p_1 = 1.171$ и $p_2 = 1.044$ при значении MAE, равном 0.82 ккал/моль (см. рис. 5А). Далее, эти параметры были использованы для верификация предложенной методики восстановления обменно-корреляционной межмолекулярной энергии. Для этого, модель (12) с зафиксированными параметрами была применена к системам набора **VS**, при этом наблюдалось сохранение ее работоспособности: наблюдаемые коэффициенты линейной регрессии близки к полученным ранее, R^2 сохраняет высокое значение, и MAE остается на удовлетворительном уровне - 1.27 ккал/моль (см. рис. 5Б).

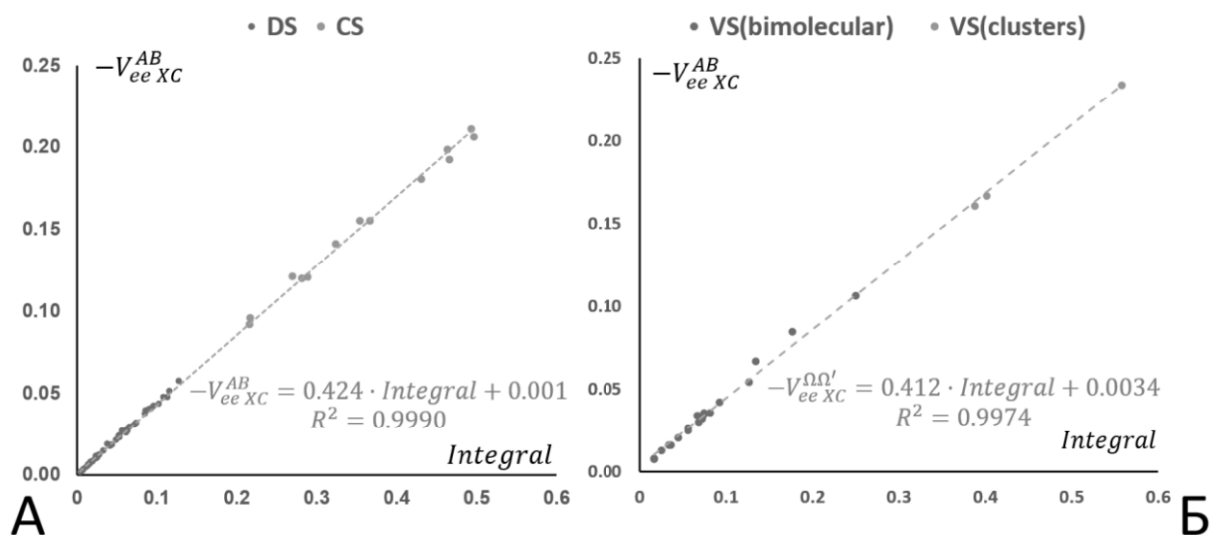


Рисунок 5. Полученные линейные тренды между отрицательной межмолекулярной обменно-корреляционной энергией $-V_{xc}^{AB}$ и интегралом для: А) комбинированного набора **DS+CS** в результате оптимизации параметров p_1 и p_2 ; Б) набора **VS** с использованием фиксированный параметров p_1 и p_2 из оптимизации для **DS+CS**. Все значения – в а.е.

3.6.2. Энергия деформации.

Переход к невалентным взаимодействиям открывает новые возможности для использования предложенной параметрической модели в задаче восстановления компонент энергии связывания E_{bind} . В рамках формализма IQA, эта энергия разбивается на межфрагментный кулоновский (V_{cl}^{AB}) и обменно-корреляционный (V_{xc}^{AB}) вклады, и энергию деформации (E_{def}), учитывающую перестройку электронной структуры бассейнов при образовании взаимодействия. Однако,

согласно уравнению (3), при сохранении электронной заселенности локализация электронов внутри бассейна связана простым выражением с делокализацией между ними. Условие сохранения заселенности электронных бассейнов крайне характерно для невалентных межмолекулярных взаимодействий, что, вкупе с наличием связи между обменно-корреляционным вкладом и делокализационным индексом через мультипольное разложение, даёт основание предполагать о возможности использования модель (12) для восстановления энергии деформации E_{def} . Косвенно, это подтверждается наличием в литературе упоминаний о существовании зависимости между V_{xc}^{AB} и E_{def} .

И действительно, оптимизация модели (12) относительно E_{def} приводит к линейным регрессиям с достаточно высокими значениями R^2 (табл. 5) и малыми средними абсолютными ошибками: 0.52, 0.48, 1.1, 0.94 и 0.42 ккал/моль для наборов **DS/MP2**, **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS** соответственно

Таблица 5. Данные для линейных зависимостей полученных при дополнительной оптимизации параметров p_1 и p_2 для модели (12) относительно E_{def} .

Набор	p_1	p_2	k	b	R2	MAE, ккал/моль
DS/MP2	1.041	1.467	0.415	-0.0003	0.9933	0.52
DS	1.136	1.069	0.402	-0.0009	0.9951	0.48
CS	1.289	0.620	0.452	-0.0009	0.9912	1.1
SS	1.115	1.039	0.354	-0.0007	0.9949	0.94
DS+CS	1.191	1.045	0.507	-0.0006	0.9982	0.42

При этом, для наборов **DS**, **SS** и **DS+CS** полученные параметры, R^2 и MAE лишь незначительно отличаются от тех, которые были получены при оптимизации относительно V_{xc}^{AB} . В случае систем **DS/MP2** наблюдается некоторое отклонение параметров от таковых, наблюдаемых в случае V_{xc}^{AB} , что вкупе с сохранением паромеров для набора **SS**, в теории может быть объяснено ошибкой приближения Мюллера, используемого для восстановления 2-RDM при использовании метода MP2. Для систем из **CS** также наблюдается несоответствие параметров, полученных из оптимизаций относительно V_{xc}^{AB} и E_{def} , но, несмотря на это, данные, полученные для комбинированного набора **DS+CS**, являются достаточно качественными, что позволяет использовать полученные параметры для оценки деформационных вкладов в E_{bind} на уровне, сопоставимым по точности с методами теории функционала плотности.

Верификация оптимизации модели (12) на системах набора **VS** показала, что она сохраняет свою работоспособность (теперь уже для оценок энергии деформации) при использовании параметров **DS+CS**: наблюдается хорошее согласие между наблюдаемыми и ранее полученными

коэффициентами k и b , при этом значение R^2 остается высоким, а MAE ниже 1 ккал/моль (см. рис. 6).

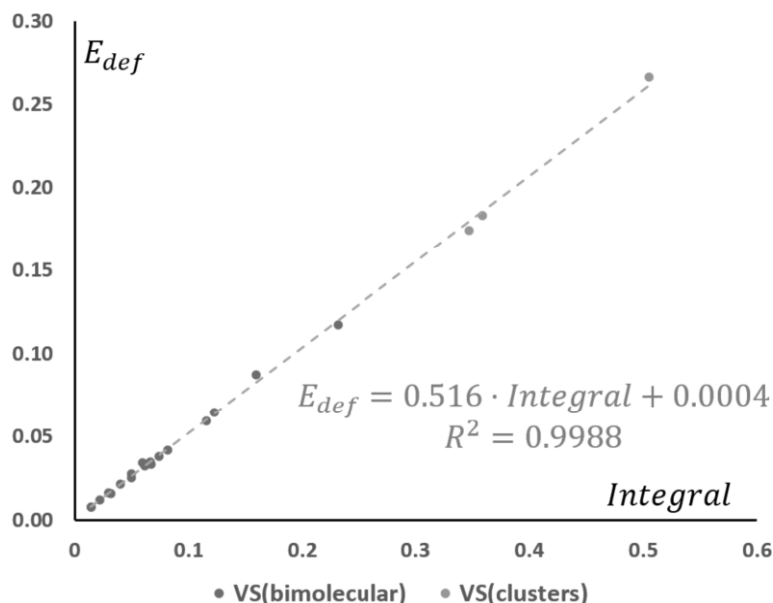


Рисунок 6. Полученный линейный тренд между энергией деформации E_{def} и интегралом для набора VS с использованием фиксированных параметров DS+CS. Все величины – в а.е.

3.6.3. Электростатический вклад в межмолекулярную энергию in-situ.

Для получения полноценного разложения межмолекулярной энергии связывания E_{bind} на компоненты, определенные в рамках подхода IQA, не опираясь на ресурсоемкие шестимерные интегралы, осталось разработать процедуру для восстановления кулоновского вклада V_{cl}^{AB} . Следует отметить, что оптимизация модели (12) относительно этого члена дает неудовлетворительные результаты с низкими значениями R^2 и высокой дисперсией (табл. 6).

Таблица 6. Данные для линейных зависимостей полученных при дополнительно оптимизации параметров p_1 и p_2 для модели (90) относительно V_{cl}^{AB} .

Набор	p_1	p_2	k	b	R2
DS	0.189	4.121	-0.029	0.0016	0.9467
CS	1.617	0.639	-0.688	0.0007	0.9627
SS	1.585	0.495	-0.523	0.0197	0.840
DS+CS	1.818	0.641	-1.243	0.0004	0.9100

Другой известной альтернативой является мультипольное разложение, которое было апробировано в рамках данной работы на системах с невалентными взаимодействиями:

$$V_{cl}^{\Omega\Omega'} = \iint \frac{[\rho(r_1) - \delta(r_1 - R_\Omega)Z_\Omega] \cdot [\rho(r_2) - \delta(r_2 - R_{\Omega'})Z_{\Omega'}]}{|R_{\Omega\Omega'} - (r_1 - r_2)|^{-1}} dr_1 dr_2 =$$

$$\begin{aligned}
&= Tq^\Omega q^{\Omega'} + T_\alpha(q^\Omega \mu_\alpha^{\Omega'} - q^{\Omega'} \mu_\alpha^\Omega) + T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^\Omega \Theta_{\alpha\beta}^{\Omega'} + \frac{1}{3} q^{\Omega'} \Theta_{\alpha\beta}^\Omega - \mu_\alpha^\Omega \mu_\beta^{\Omega'} \right) + \\
&+ T_{\alpha\beta\gamma} \left(\frac{1}{15} q^\Omega \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\Omega'} - \frac{1}{15} q^{\Omega'} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^\Omega - \frac{1}{3} \mu_\alpha^\Omega \Theta_{\beta\gamma}^{\Omega'} + \frac{1}{3} \mu_\alpha^{\Omega'} \Theta_{\beta\gamma}^\Omega \right); \\
&T_{\alpha\beta\gamma\delta\dots} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \nabla_\delta \dots R_{\Omega\Omega'}^{-1}
\end{aligned} \tag{13}$$

Полученные с использованием такого подхода тренды для наборов **DS**, **CS**, **DS+CS** и **SS** обладают хорошим качеством (табл. 7), что позволяет использовать приближение (13) для целей восстановления $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$.

Таблица 7. Данные для линейных зависимостей, полученных при аппроксимации $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$ посредством мультипольного разложения, усеченного до членов $1/R_{\Omega\Omega'}^{-7}$.

Набор	k	b	R^2	MAE, ккал/моль
DS	0.9306	-0.0003	0.9885	0.3
CS	0.9401	-0.0016	0.9787	2.1
DS+CS	0.962	-0.0003	0.9900	0.6
SS	1.042	-0.0001	0.9843	0.3

3.6.4. Полная энергия связывания межмолекулярного взаимодействия.

Учитывая продемонстрированную возможность восстановления всех основных составляющих E_{bind} , была предпринята попытка восстановить эту энергию путем суммирования ее аппроксимированных частей, что, однако, продемонстрировало достаточно посредственные результаты: сумма отрицательного $E_{in-situ}$ ($= V_{cl}^{AB} + V_{xc}^{AB}$) и положительного E_{def} членов, больших по абсолютной величине, приводит к сложению ошибок, возникающих при восстановлении каждой из компонент. Как следствие, это приводит к шумным линейным трендам с достаточно низкими значениями R^2 , не превышающих 0.976. Более того, полученные тренды даже могут ошибаться в знаке величины энергии связывания в случае наиболее слабых взаимодействий.

С целью установить, какая из энергетических компонент вносит наибольший вклад в ухудшение корреляции, было решено почленно заменять компоненты, полученные посредством представленных выше аппроксимаций на значения, полученные из обычной процедуры IQA и сравнивать результирующие линейные регрессии. Такой подход показал, что использование модели (12) для вычисления членов V_{xc}^{AB} (даже если известна точная 2-RDM) не оказывает выраженного положительного влияния на точность оценок E_{bind} . Аналогичная ситуация наблюдается и при замене приближенных членов E_{def} на честные, полученные из стандартного разностного подхода. В качестве наиболее важного в данном случае можно назвать приближение

для V_{cl}^{AB} : использование шестимерных интегралов плотностей атомных зарядов вместо мультипольного разложения (см. уравнение (13)) снижает значения MAE (менее 1 ккал/моль для набора **DS+CS**) и делает тренды заметно менее шумными (рис. 7). Такой значительный вклад аппроксимации в качество получаемых зависимостей хорошо согласуется с ролью электростатических сил как движущей силы межмолекулярных взаимодействий. Вполне вероятно, что для повышения точности восстановления кулоновской составляющей E_{bind} нужно включать члены мультипольного разложения более высокого порядка для $V_{cl}^{\Omega\Omega'}$.

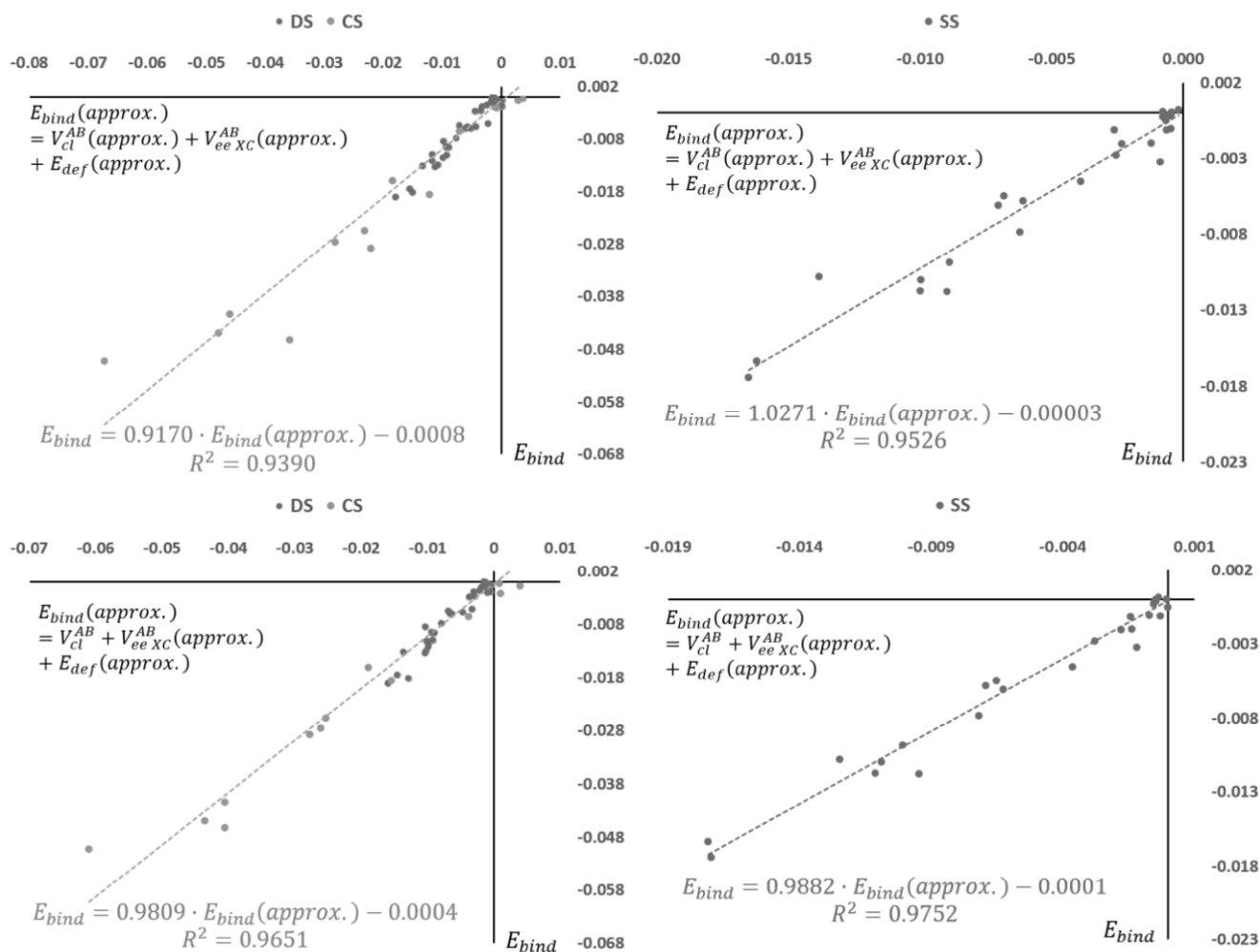


Рисунок 7. Линейные регрессии E_{bind} на сумму ее аппроксимированных компонент (верхний ряд) и на сумму аппроксимированных через сумму восстановленных компонент (за исключением вклада V_C^{AB}), и честной E_{bind} для наборов **DS+CS** и **SS**.

В главе **расчетная часть** описаны анализируемые наборы, обоснован выбор систем, приведены детали квантово-химических расчетов электронной структуры, топологического анализа функции электронной плотности и предложенной функции «делокализационной плотности», а также анализа в рамках подхода IQA.

Приложение содержит некоторые табличные данные для зависимостей и графики линейных регрессий, обсуждаемые в диссертационной работе.

Список сокращений и условных обозначений содержит расшифровку аббревиатур и обозначений, используемых в работе.

ВЫВОДЫ

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

Перспективы дальнейшей разработки темы.

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

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах

1. **Anisimov A.A.** Interatomic exchange-correlation interaction energy from a measure of quantum theory of atoms in molecules topological bonding: A diatomic case / **Anisimov A.A.**, Ananyev I.V. // Journal of Computational Chemistry – 2020. – Т. 41 – № 25 – С.2213–2222.
2. **Анисимов А.А.** Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы / **Анисимов А.А.**, Ананьев И.В. // Известия Академии наук. Серия химическая – 2021. – Т. 70 – № 8 – С.1429–1437.
3. **Anisimov A.A.** On the relationship between the strength of bonding between topological atoms and the exchange-correlation energy / Anisimov A.A., Ananyev I.V. // International Journal of Quantum Chemistry – 2023. – Т. 123 – № 9 – С.e27082.
4. **Anisimov A.A.** Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy / **Anisimov A.A.**, Ananyev I.V. // The Journal of Chemical Physics – 2023. – Т. 159 – № 12 – С.124113.

Тезисы докладов

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