

Энергия атомов в теории «атомы в молекулах» и ее использование для решения химических задач

И.С.Бушмаринов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499)135–5085*

Рассмотрены теоретические и практические аспекты использования энергии атомов в теории Р.Бейдера «атомы в молекулах» для решения задач физической и структурной химии.

Библиография — 148 ссылок.

Оглавление

I. Введение	307
II. Энергия атома в теории «атомы в молекулах»	308
III. Концепция переносимости	311
IV. Примеры использования энергий атомов в структурной химии	312
V. Расчет энергий атомов по экспериментальным данным	320
VI. Атомные электронные моменты	322
VII. Практические аспекты расчета интегральных свойств атомов	323

I. Введение

В большинстве традиционных экспериментальных и расчетных методов исследования молекул последние рассматриваются как единое целое, поскольку ряд ключевых характеристик молекулы (в частности, энергия, заряд и дипольный момент) могут быть точно рассчитаны только для молекулы, а не для отдельных ее частей. При этом целый ряд важнейших химических понятий (например, химическая связь, атом, функциональная группа, электроотрицательность, заряд, поляризация, химическая реакция и др.) по своей сути относятся к локальным характеристикам.¹ Поэтому схемы, позволяющие разложить свойства молекулы на вклады отдельных фрагментов, всегда вызвали интерес у химиков. Так появились понятия атомных зарядов, связевых диполей, впоследствии — метод анализа натуральных орбиталей (NBO) и др. Особняком стоят методы разбиения молекулы на фрагменты в реальном пространстве,

причем теоретические основы этих методов могут быть весьма различными. Определенное признание получили метод полиэдров Вороного–Дирихле² и метод поверхностей Хиршфельда,³ однако по распространенности и спектру применений их существенно превосходит теория Бейдера «атомы в молекулах» (Atoms in Molecules, AIM).⁴ В отличие от других методов данная теория предлагает универсальную схему разбиения функции электронной плотности молекулы $\rho(\mathbf{r})$ на фрагменты, для которых выполняется принцип стационарного действия Швингера; следовательно, для этих фрагментов могут быть корректно с физической точки зрения рассчитаны любые свойства, характерные для молекулы в целом.⁴

Теория AIM основана на топологическом анализе функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$; при этом не имеет значения «происхождение» функции $\rho(\mathbf{r})$: она может быть получена как с помощью квантово-химических расчетов, так и на основании данных прецизионных рентгенодифракционных исследований.^{5,6} Хотя полученная экспериментальным путем функция $\rho(\mathbf{r})$ является, по определению, приближенной, показано, что ее точность достаточна для получения функции плотности потенциальной энергии^{7,8} и даже для определения энергии кристаллической решетки.^{9–12} Последнее обстоятельство представляет особый интерес, так как позволяет напрямую связать результаты расчетов методов теории AIM с экспериментальными данными.

Темой данного обзора является, в первую очередь, анализ примеров разложения молекулярных характеристик на вклады отдельных фрагментов методами теории Бейдера. Из свойств молекул химиков, как правило, более всего интересует энергия, поскольку именно ее изменение определяет направление протекания большинства химических реакций. Поэтому основная часть обзора посвящена анализу

И.С.Бушмаринов. Аспирант лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Телефон: (499)135–9343, e-mail: ib@xrlab.ineos.ac.ru

К.А.Лысенко. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (499)135–9214, e-mail: kostya@xrlab.ineos.ac.ru

М.Ю.Антипин. Член-корреспондент РАН, заведующий той же лабораторией. Телефон: (499)135–9215, e-mail: m_antipin@yahoo.com

Область научных интересов авторов: кристаллохимия, теория химической связи, супрамолекулярная химия.

Дата поступления 19 декабря 2008 г.

литературных данных по разделению энергии молекулы на вклады отдельных атомов с целью оценки перспектив использования энергий атомов в структурной химии. В обзоре изложены необходимые теоретические основы, а также по мере необходимости приведены некоторые дополнительные сведения. Отдельный раздел посвящен практическим аспектам расчетов в рамках теории AIM.

II. Энергия атома в теории «атомы в молекулах»

1. Основы теории «атомы в молекулах»

Согласно теореме Хозенберга–Кона,¹³ энергия основного состояния (E_{gs}) многоэлектронной системы есть функционал распределения электронной плотности, которой определяются все свойства системы

$$E_{gs} = F[\rho(\mathbf{r})].$$

Главное достижение теории «атомы в молекуле» Бейдера — 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 $S(\Omega, \mathbf{r})$, задающей границу подсистемы, в каждой точке которой градиент функции электронной плотности, нормальный к этой поверхности, обращается в нуль.^{4, 14–16}

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$\forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}),$$

где $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — единичный нормальный вектор к поверхности S в каждой точке, задаваемой радиус-вектором $\mathbf{r}$; Ω — область пространства, отвечающая атому. Поскольку граничное условие задается в терминах электронной плотности, квантовая подсистема определяется в реальном пространстве. На основе принципа стационарного действия для данной подсистемы для каждой наблюдаемой величины может быть получено значение ожидаемого, а также уравнение движения подсистемы. Интегрирование любой функции $A_i(\mathbf{r})$ по объему, ограниченному поверхностью $S(\Omega, \mathbf{r})$, дает ее суммарное значение

$$\langle A_i \rangle = \int_{\Omega} A_i(\mathbf{r}) d\tau \quad (1)$$

($d\tau$ — элемент объема).

Принимая во внимание, что принцип стационарного действия выполняется как для подсистемы, так и для системы в целом, любое среднее для наблюдаемой A многоэлектронной системы можно представить в виде суммы вкладов подсистем $\langle A_i \rangle$.

Поскольку на основе большого числа теоретических исследований было установлено, что молекулу или кристалл можно представить как совокупность фрагментов, каждый из которых содержит только одно ядро⁴ (проблема существования неядерных аттракторов в кристаллах щелочных металлов, бериллия и кремния рассмотрена в работах^{17–22}), Бейдер предположил, что открытые подсистемы многоядерной многоэлектронной системы соответствуют понятию атома в молекуле или кристалле.⁴ Значения ожидаемых для

подсистемы непосредственно определяют атомные характеристики в молекуле. Заряд атома (q), например, равен

$$q = Z - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau, \quad (2)$$

где Z — заряд ядра атома.

Для описания основного состояния многоэлектронной системы достаточно использовать одночастичную плотность лагранжиана, связанную с функцией $\rho(\mathbf{r})$ основного состояния следующим соотношением:

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

Интеграл плотности лагранжиана по всей многоэлектронной системе (т.е. молекуле) и для атома Ω равен нулю

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

Благодаря именно этим свойствам лагранжиана квантово-химические описания атома и молекулы в терминологии теории AIM в целом совпадают.^{4, 14–16}

Показано, что вириал плотности силы приводит к выражению

$$-L(\mathbf{r}) = 2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $g(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ — локальные плотности кинетической и потенциальной энергии соответственно.¹⁶ При этом локальная потенциальная энергия $v(\mathbf{r})$ определяет среднее эффективное поле, действующее на электрон в многоэлектронной системе.

Как можно видеть из уравнения (3), лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ напрямую связан с плотностями локальной кинетической и потенциальной энергии в каждой точке системы:

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

Из анализа знака лапласиана (суммы вторых производных) скалярной функции можно выявить области ее концентрации ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$) и разрежения ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$). Таким образом, на основе выражения (4) появляется возможность выделить в молекуле те области пространства, в которых стабилизирующий вклад потенциальной энергии доминирует, приводя к накоплению электронной плотности.^{23, 24}

Электронная энергия $h_e(\mathbf{r})$, интегрирование которой по атому Ω и последующее суммирование по всем атомам в системе дает общую энергию последней, определяется следующим образом:

$$h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r}) = -K(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $K(\mathbf{r})$ представляет собой другое определение кинетической энергии на основе матрицы плотности первого порядка $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.^{25, 26} Величина $K(\mathbf{r})$, а следовательно, и $h_e(\mathbf{r})$, в отличие от положительно определенной плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$, может принимать как положительные, так и отрицательные значения.^{25, 26} Две формы кинетической энергии $K(\mathbf{r})$ и $g(\mathbf{r})$ связаны друг с другом выражением²⁶

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

Особая роль функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее производных в формировании молекулярной структуры привела Бейдера к идее использования топологического анализа этой функции.⁴ Им было показано, что структура многоэлектронной системы при ядерной конфигурации $\{R\}$ полностью и единственным образом определяется набором и типом критических точек (КТ) электронной плотности $\{\mathbf{r}_c\}$, в которых градиент $\rho(\mathbf{r})$ обращается в нуль ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$). Тип КТ обуславливается знаками собственных значений матрицы вторых производных $\rho(\mathbf{r})$ (гессиана $A(\mathbf{r}_c)$), вычисленных в КТ:

$$A(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \rho(\mathbf{r}).$$

Собственные значения λ_i матрицы $A(\mathbf{r}_c)$ (главные компоненты кривизны $\rho(\mathbf{r})$ в КТ) определяют тип КТ, обозначаемый как (ω, λ) , где ω — ранг матрицы (число ненулевых собственных значений), а λ — сигнатура (алгебраическая сумма знаков собственных значений). В окрестности энергетически стабильных конфигураций ядер (когда силы, действующие на ядра, равны нулю) критические точки $\rho(\mathbf{r})$ в молекуле имеют ранг три; КТ с $\omega < 3$ является вырожденной и неустойчива. В этом случае незначительное изменение электронной плотности, вызывающее смещение ядер, приводит либо к исчезновению КТ, либо к ее бифуркации на устойчивые критические точки с $\omega = 3$.

При отрицательных значениях всех собственных значений матрицы $A(\mathbf{r}_c)$ критическая точка отвечает локальному максимуму $\rho(\mathbf{r})$, а при положительных значениях — локальному минимуму. Если два собственных значения отрицательны (положительны), то величина $\rho(\mathbf{r})$ в КТ отвечает максимуму (минимуму) в плоскости, задаваемой двумя положительными (отрицательными) собственными значениями, и минимуму (максимуму) вдоль оси, перпендикулярной этой плоскости. Таким образом, КТ типа $(3, -3)$ отвечает положениям ядер, КТ типа $(3, +1)$ — образованию цикла, КТ типа $(3, +3)$ — образованию клеточной (полиэдрической) структуры, тогда как седловая КТ типа $(3, -1)$ играет особую роль в структуре, являясь индикатором химической связи.⁴ В общем случае число и тип КТ, реализующихся в многоэлектронной системе, задается соотношением Пуанкаре–Хопфа

$$n - b + r - c = 1,$$

где n — число ядер, b — число связевых путей, r — число циклов, c — число полиэдров. Набор (n, b, r, c) является характеристическим для данной молекулы.

Детальной характеристикой распределения $\rho(\mathbf{r})$ является векторное поле $\nabla\rho(\mathbf{r})$, градиентные линии которого описываются интегральными уравнениями

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_0 + \int_0^s \nabla\rho[\mathbf{r}(t)] dt,$$

где $\mathbf{r}_0$ — начальная координата.

Все градиентные линии этого поля, берущие начало в бесконечности, заканчиваются в КТ $(3, -3)$, поэтому таким точкам (т.е. ядрам атомов) приписывается роль стоков (ат-

тракторов) векторного поля. Совокупность градиентных траекторий, заканчивающихся на ядре в КТ $(3, -3)$, определяет область пространства химической системы, называемой бассейном этого ядра. Совокупность ядра и электронной плотности в пределах его бассейна определяет как свободный, так и связанный атом.

Пересечение поверхностей нулевого потока градиента $S(\Omega, \mathbf{r})$ между парами соседних атомов означает существование седловой КТ $(3, -1)$, что является необходимым и достаточным условием существования химической связи (независимо от ее типа и прочности). Среди всей совокупности градиентных траекторий необходимо особенно выделить те, которые начинаются в КТ $(3, -1)$ и заканчиваются в КТ $(3, -3)$. Эти градиентные траектории задают линию, вдоль которой $\rho(\mathbf{r})$ максимальна по отношению к любой близлежащей латеральной точке. Наличие таких градиентных траекторий свидетельствует о накоплении $\rho(\mathbf{r})$ в межатомном пространстве и также является необходимым и достаточным условием существования химической связи. Именно поэтому седловая КТ $(3, -1)$ и градиентные линии, проходящие через нее и КТ $(3, -3)$, получили названия связевой критической точки и связевого пути соответственно.⁴

Анализ собственных значений (λ_i) матрицы гессиана позволяет подробно описать характер взаимодействия атомов. След собственных значений равен величине лапласиана электронной плотности в данной КТ:

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3.$$

В КТ $(3, -1)$ отрицательные собственные значения λ_1 и λ_2 отвечают собственным векторам, перпендикулярным линии связи, а положительное собственное значение λ_3 — вектору, направленному вдоль линии связи. Таким образом, величины λ_1 и λ_2 являются мерой сжатия электронной плотности в направлении КТ $(3, -1)$ вдоль связевого пути, тогда как λ_3 , напротив, является мерой смещения электронной плотности от КТ $(3, -1)$ в сторону ядер атомов. Если связь имеет цилиндрическую симметрию, то в КТ $(3, -1)$ $\lambda_1 = \lambda_2$, однако при заметном вкладе π -компоненты равенство отрицательных собственных значений нарушается. Соотношение собственных значений λ_1 и λ_2 позволяет оценить степень отклонения распределения электронной плотности в КТ $(3, -1)$ от цилиндрической симметрии. Для численной оценки вклада π -компоненты связи было предложено²⁷ использовать параметр, названный эллиптичностью (ε):

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1.$$

Отношение собственных значений λ_1/λ_3 позволяет описать характер взаимодействия атомов.²³ Если $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$ ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$), в данном взаимодействии атомов доминирует сжатие электронной плотности вдоль линии связи, направленное к КТ $(3, -1)$, что приводит к обобществлению электронной плотности обоими атомами. Такой характер взаимодействия типичен для ковалентных связей и в терминологии теории AIM носит название обобществленного взаимодействия (shared interaction).^{23, 24} Для этих взаимодействий характерны высокие значения $|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|$ и $\rho(\mathbf{r})$ в КТ $(3, -1)$. Напротив, если $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$ ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$), в данном взаимодействии атомов доминирует отток электронной плотности от КТ $(3, -1)$ в сторону ядер, и $\rho(\mathbf{r})$ более сконцентрирована в бассейнах атомов. Такое взаимодействие носит название взаимодействия закрытых оболочек (closed-

shell interaction) и характерно для ионных, сильнополярных ковалентных и водородных связей, а также ван-дер-ваальсовых и специфических межмолекулярных взаимодействий. Для взаимодействия закрытых оболочек значения $|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|$ и $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) значительно меньше, чем для ковалентных связей.

Однако положительная величина лапласиана электронной плотности не всегда означает, что взаимодействие имеет характер взаимодействия закрытых оболочек. В действительности в КТ (3, -1) ряда гомополярных связей,²⁸ ковалентных полярных связей,^{29, 30} π -комплексов металлов,^{31, 32} координационных связей^{33, 34} и прочных водородных связей,^{35–37} несмотря на положительное значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1), электронная плотность в связевой КТ имеет достаточно высокое значение. Поэтому в качестве численного критерия ковалентной связи Кремером и Крака было предложено²⁴ использовать значение локальной электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$. Многочисленные исследования показали, что ковалентные связи характеризуются отрицательными значениями $h_e(\mathbf{r})$ (см. работы^{6, 24, 38} и ссылки в них). Таким образом, необходимым критерием ковалентной связи (shared interaction) является отрицательное значение локальной электронной энергии ($h_e(\mathbf{r}) < 0$). Следует заметить, что даже при положительных значениях $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) (см. уравнения (3)–(5)) связь будет ковалентной, если выполняется соотношение

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < |\mathbf{v}(\mathbf{r})|.$$

Подобные взаимодействия в терминологии теории AIM называются «промежуточными» (intermediate interaction).^{23, 24} Данное название межатомных взаимодействий, очевидно, связано с тем, что их топология $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) «визуально» совпадает с таковой для взаимодействий закрытых оболочек, тогда как соотношение вкладов плотностей кинетической и потенциальной энергии, напротив, соответствует ковалентным связям.

2. Расчет энергии атомов на основании волновых функций

На основе атомной теоремы вириала установлено,³⁹ что для соответствующих средних значений энергии атома выполняется следующее соотношение:

$$E(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega), \quad (6)$$

где $T(\Omega) = G(\Omega) = K(\Omega)$ — кинетическая энергия атома, V — потенциальная энергия атома, а $E(\Omega)$ отвечает вкладу псевдоатома в общую энергию системы. Здесь и далее, говоря о какой-либо величине X , рассчитанной для фрагмента молекулы, ограниченного поверхностью нулевого потока градиента электронной плотности, мы будем употреблять обозначение $X(\Omega)$.

Таким образом, для расчета энергии атома достаточно рассчитать только кинетическую энергию $T(\Omega)$, что облегчает расчет и иногда интерпретацию атомной энергии. В то же время для атомных энергий сохраняется аддитивность, т.е. их сумма оказывается равна суммарной энергии молекулы.

Приведенные выше рассуждения об атомной теореме вириала относились к идеальной волновой функции Ψ для

молекулы, в которой сумма сил на каждом атоме равна нулю. Однако практически методами *ab initio* для молекулы, состоящей более чем из одного атома, получают только приближенную волновую функцию Ψ_{approx} , для которой, как правило, даже молекулярная теорема вириала выполняется лишь с определенной точностью. Нарушение атомной теоремы вириала (отклонение отношения кинетической и потенциальной энергии от идеального значения $V/T = -2$) приводит к потере аддитивности атомных энергий:

$$\sum_{\Omega=1}^{n_{\text{ат}}} [-T(\Omega)] = -T \neq E.$$

Существует два основных пути решения этой проблемы. Во-первых, можно добиться выполнения атомной теоремы вириала для Ψ_{approx} , масштабируя координаты волновой функции на коэффициент ζ :^{40, 41}

$$\zeta = -\frac{1}{2} \frac{V}{T} = -\frac{1}{2} \left(\frac{E}{T} - 1 \right).$$

Физический смысл коэффициента ζ проще понять, представив его в виде

$$\zeta = 1 + \varepsilon,$$

где ε — малое коррекционное слагаемое, характеризующее отклонение от теоремы вириала для данной волновой функции Ψ_{approx} :

$$\zeta = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{E}{T} = 1 - \frac{1}{2} \frac{E}{T} - \frac{1}{2} = 1 + \varepsilon,$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \frac{E}{T} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \frac{V}{T} - 1.$$

Однако масштабное преобразование координат волновой функции неизбежно приводит к отклонению геометрии молекулы от равновесной, следовательно, к появлению сил на ядрах и нестационарности энергии молекулы.⁴² Более того, некоторые свойства молекулы и «бейдеровских» атомов при подобном преобразовании утрачивают согласованность с энергиями, рассчитанными для масштабирования волновой функции. Поэтому грубое масштабирование волновой функции не приводит к радикальному улучшению ситуации. Строго говоря, масштабирование координат нужно проводить в ходе оптимизации методом самосогласованного поля, тогда в результате будет получена корректная равновесная геометрия, устойчивое значение энергии и одновременно будет выполняться молекулярная теорема вириала. Впрочем, выполнение молекулярной теоремы вириала необходимо, но не достаточно для выполнения атомной теоремы вириала, так что идеальный случай все равно оказывается недостижим. Поэтому вместо сложной и нестандартной процедуры, описанной выше, как правило, для получения полной энергии атома просто масштабируют кинетическую энергию:

$$E(\Omega) = \frac{E}{T} T(\Omega) = (1 - \gamma)T(\Omega), \quad (7)$$

$$\gamma = -\frac{V}{T} = 2\zeta = 2 + 2\varepsilon.$$

Уравнение (7) применимо в тех случаях, когда значение коэффициента ε сравнительно невелико. Артефакты, возни-

кающие при масштабировании атомной энергии согласно уравнению (7), более подробно обсуждаются в разделе III.

3. Расчет энергии атомов из экспериментальных данных

Оценка величины энергии $E(\Omega)$ из экспериментальных данных ранее считалась невозможной, так как для расчета плотностей кинетической и потенциальной энергии необходимо знание полной волновой функции молекулы, из экспериментальных данных недоступное по определению. Однако в 1997 г. было показано,⁴³ что приближенное описание плотности кинетической энергии как функции $\rho(\mathbf{r})$ и ее производных может быть получено при использовании так называемого градиентного разложения^{44, 45}

$$g(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72}\frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (8)$$

что с учетом локальной теоремы вириала (4) позволяет получить выражения для плотностей потенциальной и электронной энергии:

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} - \frac{1}{36}\frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{12}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (9)$$

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

Интегрирование определенной таким образом величины $h_e(\mathbf{r})$ по атомному бассейну дает так называемое экспериментальное значение $E(\Omega)$.

Во всех рассматриваемых в данном обзоре экспериментальных работах, посвященных исследованию энергий атомов, экспериментальные значения этих величин были получены с помощью соотношения (10).

III. Концепция переносимости

Очевидно, если два атомных бассейна или, в более общем случае, два фрагмента молекулы, ограниченные поверхностью нулевого потока, характеризуются одинаковым распределением электронной плотности, все их свойства будут одинаковы. Эта концепция, называемая переносимостью, является одной из ключевых в теории AIM. Однако возникает вопрос, насколько часто в действительности встречается такая ситуация и можно ли найти ей соответствие вне терминологии теории Бейдера.

Наиболее удобным объектом для изучения переносимости свойств атомных группировок оказались *n*-алканы, для которых независимо была установлена линейная зависимость расчетных энергий молекулы от числа метиленовых групп в цепи, описываемая уравнением

$$E(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}) = 2E^0(\text{CH}_3) + nE^0(\text{CH}_2). \quad (11)$$

Уравнение (11) обнаруживает интересные свойства: оно выполняется при расчете различными методами и в различных базисах с коэффициентом корреляции 1.00000. В 1987 г. Бейдер показал,⁴⁶ что для неразветвленных алканов величина $E^0(\text{CH}_2)$, полученная из линейной зависимости молекулярных энергий, в точности равна энергии фрагмента $|\text{CH}_2|$, рассчитанной путем интегрирования плотности электронной энергии по этому фрагменту (здесь и далее вертикальными чертами обозначается поверхность нулевого потока, ограни-

чивающая фрагмент молекулы). Это соответствие показало, что теория Бейдера имеет глубокий физический смысл и что разделение молекулы на фрагменты в рамках этой теории хорошо соотносится с традиционными химическими представлениями. Исходя из идентичности зарядов и энергий метиленовых групп в *n*-алканах, можно предположить, что эти группы обладают так называемой истинной переносимостью, т.е. что в различных молекулах *n*-алканов идентичны не только энергии этих фрагментов, но и распределения электронной плотности, а следовательно, любые свойства этих фрагментов, в том числе возникающие под влиянием внешних полей. В дальнейшем это предположение было подтверждено для *n*-алканов на основе анализа экспериментальных значений поляризуемости и магнитной восприимчивости: расчетные значения свойств фрагментов $|\text{CH}_2|$ удовлетворяли независимо полученной аддитивной схеме.⁴⁷ Концепция переносимости до сих пор остается достаточно спорной; в недавней работе Бейдера показано,¹ что это явление может быть обнаружено не только из химических соображений (очевидным его проявлением является сходство поведения в химических реакциях одинаковых функциональных групп в различных соединениях), но и путем рассмотрения сугубо физических особенностей электростатических взаимодействий.

Случаи истинной переносимости малых фрагментов редки и в основном относятся именно к линейным неразветвленным алканам. Анализ термодимических данных⁴⁸ показывает, что в большинстве случаев аддитивные схемы для молекулярных энергий отвечают так называемой компенсаторной переносимости, когда изменения энергии и заряда одной группы совпадают с изменениями энергии и заряда другой, но противоположны по знаку.⁴⁹ Типичным проявлением компенсаторной переносимости является тот факт, что энергия молекулы $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_3$ отвечает среднему арифметическому значению энергий молекул CH_3-CH_3 и $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$ с точностью до $0.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Естественно, метильная группа не может не реагировать на введение электронного акцептора, и расчет значений $E(|\text{CH}_3|)$ и $E(|\text{CH}_2\text{F}|)$ показывает, что во фторэтаноле группа CH_3 на $15.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ стабильнее, чем в этаноле, а энергия группы CH_2F на $15.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше, чем в дифторэтаноле.

Вопросы компенсаторной и истинной переносимости подробно изучались в работах Москеры с сотр. на примере соединений типа $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где X — электрооакцепторная группа. В частности, ими показано, что сходие с уравнением (11) зависимости при варьировании длины цепи вплоть до 30 атомов углерода выполняются для фторалканов,⁵⁰ альдегидов и кетонов,^{51, 52} эфиров,^{53, 54} нитрилов⁵⁵ и спиртов.⁵⁶ Более того, при использовании одного базисного набора в квантово-химическом расчете методом DFT средняя энергия метиленовой группы оказалась одинаковой для всех исследованных серий. Этот факт определяется в основном компенсаторной переносимостью (так как различия в энергии между метиленовыми группами в алкильных цепях достигают $13 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сам по себе достаточно банален. Однако в рамках исследований зависимости характеристик атома кислорода от длины алкильного фрагмента было обнаружено,⁵⁷ что замена концевой метильной группы на трифторметильную неожиданно значительно влияет на энергию атома кислорода: величина $\Delta E(\Omega)$ составляла от 6 до $20 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, при том что заряд и иные характеристики этого атома фактически не изменялись. Сравнение кинетических энергий атомов кислорода (собственно, интегрируемых величин; см. раздел II.2) показало, что значения $T(\Omega)$ атома

кислорода в рассматриваемых молекулах также близки. Следовательно, ошибка в значении энергии возникала на стадии перевода кинетической энергии в потенциальную по уравнению (5) и была обусловлена изменениями в вириальном коэффициенте γ . Более подробные исследования поведения коэффициента γ показали его явную зависимость от размеров молекулы.⁵⁷ Важным следствием из этого результата является невозможность точного сравнения энергий атомов в молекулах различного размера. Москера предложил в таких случаях ограничиваться сравнением величин $T(\Omega)$.⁵⁷

Ответом Бейдера на эту работу послужило исследование переносимости свойств атомов на основе волновых функций, оптимизированных самосогласованным образом с соблюдением теоремы вириала (self-consistent virial scaling (SCVS) functions).⁵⁸ Было показано, что переносимость свойств атомов, в особенности энергий, улучшается при использовании таких функций, и тем самым была подтверждена корректность выводов Москера. В то же время Бейдер отмечает, что предложенный в работе⁵⁷ метод сравнения величины $T(\Omega)$ малопригоден для анализа атомных энергий, так как суммирование значений $T(\Omega)$ не приводит к полной энергии молекулы. Это исследование послужило своего рода оправданием повсеместно применяемой методики масштабирования кинетической энергии на коэффициент $1 - \gamma$, так как оно, строго говоря, не показало качественной разницы между атомными энергиями, полученными из SCVS-функций, и энергиями, рассчитанными как $(1 - \gamma)T(\Omega)$. Однако оно подтвердило, что при сравнении полученных стандартным образом энергий атомов в различных молекулах необходимо учитывать возможное влияние коэффициента γ . Впрочем, как было показано позднее,^{59, 60} при малых различиях в структурах сравниваемых соединений, особенно при сравнении энергий атомов в различных конформерах одной и той же молекулы, можно пренебречь изменениями коэффициента γ и сравнивать энергии атомов напрямую.

Постулат о переносимости атомных энергий позволяет считать, что различия между энергиями фрагментов молекул в действительности соответствуют их относительной стабилизации или дестабилизации, а не являются артефактами метода.

IV. Примеры использования энергий атомов в структурной химии

Анализ энергий атомов применяется для достаточного широкого круга задач (см. работы^{1, 4}). Очевидной областью использования является оценка энергий межатомных взаимодействий (как ковалентных, так и слабосвязывающих) путем сравнения энергии атомов в связанной и несвязанной структурах. Но анализ энергий атомов применим также для объяснения конформационных предпочтений молекул, в том числе обусловленных аномерным эффектом, и является неотъемлемой частью предложенного Попельером критерия образования водородной связи (см. раздел IV.3). Известны также примеры использования энергий атомов для предсказания экспериментально наблюдаемых величин, а именно теплот сгорания и констант кислотности.

Рассмотрим подробнее каждую из перечисленных областей применения.

1. Теплоты сгорания и энергии напряжения циклоалканов

Первой работой, в которой подробно рассматривались энергии атомов в рамках теории AIM, была уже упоминавшаяся

статья Бейдера⁴⁶. В этой основополагающей работе впервые выделены в качестве переносимых фрагментов метильная и метиленовая группы, энергии которых, полученные независимым путем из интегрирования электронной плотности, согласовывались с известными на тот момент аддитивными схемами для теплот сгорания. Далее, на основе данных об энергиях и зарядах «идеальных» метильной и метиленовой групп, Бейдер с сотр. вывел «стандартные» значения энергий метиновой группы и четвертичного атома углерода, вычитая энергии метильных групп из энергий молекул изобутана и неопентана соответственно.⁴⁶ Полученные значения использовались для расчета энергий напряжения циклических молекул как разницы между расчетной энергией молекулы и суммой энергии «стандартных» групп, из которых можно составить рассматриваемую молекулу. Результаты хорошо согласовались с экспериментальными данными по энергиям сгорания рассматриваемых соединений (табл. 1).

Этот результат был сравнительно очевиден, поскольку аддитивные схемы для расчета энергий сгорания углеводородов уже были известны, и энергии метильной и метиленовой групп были близки к соответствующим коэффициентам, полученным из аддитивных схем. Но основная ценность данной работы заключалась в совершенно новом для того времени подходе к причинам возникновения энергий напряжения. Анализ энергий и зарядов атомов в напряженных молекулах однозначным образом показывал, что заряды «напряженных» атомов углерода (например, в циклопропане) возрастали по сравнению с таковыми для ациклических систем, а энергии понижались. Дестабилизация же системы происходила исключительно из-за атомов водорода, энергия которых существенно повышалась при возникновении напряжения.

На первый взгляд, такой результат может показаться странным, поскольку отклонение геометрии атома углерода от тетраэдрической, в соответствии с классическими представлениями, должно сказываться в первую очередь на атоме углерода. Однако результаты Бейдера нашли логичное объяснение в терминах гибридизации: искажение тетраэдрической геометрии атома углерода должно приводить к увеличению *p*-характера связей C—C и, соответственно, возрастанию вклада *s*-орбитали в связь C—H. Как известно на примере алкенов и алкинов, увеличение *s*-характера связи C—H приводит к увеличению электроотрицательности атома углерода и, следовательно, его заряда. Изменение же заряда атома обычно антибатно изменению его энергии.

Хотя приведенные выше рассуждения сами по себе достаточно убедительны, в работе⁴⁶ приведены также экспериментальные доказательства возрастания *s*-характера атомов углерода в напряженных системах на основании данных ЯМР (значения КССВ $^{13}\text{C}-\text{H}$)⁶¹ и значений pK_a для этих углеводородов.

Данная работа Бейдера по сути стала стандартом для исследований подобного рода и в значительной степени определила дальнейшее развитие приложений теории AIM.

2. Константы кислотности органических кислот

Поскольку кислотность соединения определяется легкостью отрыва протона, были предприняты попытки связать значения pK_a с различными интегральными свойствами кислотного атома водорода. Одним из таких исследований является работа Адама⁶².

В этой работе продемонстрирована возможность построения линейной корреляции между значениями pK_a

Таблица 1. Атомные характеристики и энергия напряжения (SE) в циклических алканах.⁴⁶

Алкан	SE ^a	Характеристики фрагментов ^b			Алкан	SE ^a	Характеристики фрагментов ^b		
		C1	C2	C3			C1	C2	C3
	28.7 (27.5)	$q(C) = -0.010$ $q(H) = 0.005$ $q(CH_2) = 0.0$ $E = 9.6$				11.4 (7.4)	$q(C) = 0.061$ $q(H) = -0.040$ $q(CH_2) = -0.019$ $E = -7.3$	$q(C) = 0.101$ $q(H) = -0.044$ $q(CH) = 0.057$ $E = 27.6$	
	26.8 (26.5)	$q(C) = 0.057$ $q(H) = -0.029$ $q(CH_2) = 0.0$ $E = 6.7$				104.2 (98.0)	$q(C) = 0.026$ $q(H) = 0.023$ $q(CH_2) = 0.072$ $E = 5.4$	$q(C) = -0.107$ $E = 44.0$	
	7.1 (6.2)	$q(C) = 0.084$ $q(H) = 0.037$ $q(CH_2) = 0.010$ $E = -0.9$	$q(C) = 0.077$ $q(H) = -0.040$ $q(CH_2) = -0.003$ $E = -0.2$	$q(C) = 0.068$ $q(H) = -0.035$ $q(CH_2) = -0.002$ $E = 4.2$		106.6 (104.0)	$q(C) = 0.036$ $q(H) = 0.019$ $q(CH_2) = 0.074$ $E = 11.3$	$q(C) = 0.103$ $q(H) = -0.014$ $q(CH_2) = 0.075$ $E = 30.6$	$q(C) = -0.149$ $E = 11.4$
	0.06 (0.00)	$q(C) = 0.080$ $q(H) = -0.040$ $q(CH_2) = 0.0$ $E = 0.01$				104.6 (105.0)	$q(C) = 0.042$ $q(H) = 0.013$ $q(CH_2) = 0.069$ $E = 13.6$	$q(C) = 0.099$ $q(H) = -0.020$ $q(CH_2) = 0.059$ $E = 34.9$	$q(C) = -0.152$ $E = -24.3$
	68.6 (63.9)	$q(C) = 0.072$ $q(H) = -0.002$ $q(CH_2) = 0.068$ $E = 32.7$	$q(C) = -0.121$ $q(H) = 0.054$ $q(CH) = -0.067$ $E = 1.6$			95.3 (89.0)	$q(C) = 0.051$ $q(H) = -0.023$ $q(CH_2) = 0.005$ $E = 20.9$	$q(C) = -0.016$ $E = -15.1$	
	58.5 (54.7)	$q(C) = -0.003$ $q(H) = 0.002$ $q(CH_2) = 0.000$ $E = 2.5$	$q(C) = -0.043$ $q(H) = 0.011$ $q(CH) = -0.032$ $E = 8.9$	$q(C) = 0.082$ $q(H) = -0.025$ $q(CH_2) = 0.032$ $E = 17.8$		140.8 (140.0)	$q(C) = -0.111$ $q(H) = 0.111$ $q(CH) = 0.0$ $E = 35.2$		
	69.0 (68.0)	$q(C) = 0.043$ $q(H) = -0.030$ $q(CH_2) = -0.017$ $E = -5.2$	$q(C) = 0.036$ $q(H) = -0.011$ $q(CH) = 0.025$ $E = 42.3$			159.1 (154.7)	$q(C) = 0.003$ $q(H) = -0.003$ $q(CH) = 0.0$ $E = 19.9$		
	15.2 (14.4)	$q(C) = 0.058$ $q(H) = -0.036$ $q(CH_2) = -0.012$ $E = -5.1$	$q(C) = -0.074$ $q(H) = -0.033$ $q(CH) = 0.041$ $E = 30.5$	$q(C) = 0.036$ $q(H) = -0.034$ $q(CH_2) = -0.032$ $E = -25.4$		61.4 (63.2)	$q(C) = 0.003$ $q(H) = 0.007$ $q(CH_2) = 0.018$ $E = 12.2$	$q(C) = -0.072$ $E = 12.5$	

^a Даны расчетные значения в ккал · моль⁻¹, в скобках приведены экспериментальные значения; ^b q — заряд на атоме или группе (в а.е.), для групп CH₂ приведено среднее значение $q(H)$; E — энергия напряжения для группы в ккал · моль⁻¹.

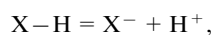
органических кислот и энергией кислотного атома водорода. Показано также, что точность корреляции возрастает с улучшением модели, описывающей молекулу кислоты в растворе. Так, по мнению исследователя, корреляция улучшалась при расчете кислоты как моногидрата или дигидрата по сравнению с расчетом, где растворитель моделировался методом PCM (модель поляризованного континуума). Корреляция проверялась на алифатических карбоновых кислотах, замещенных бензойных кислотах, ионах анилина и пиридиния.

Этот результат, на первый взгляд, кажется интересным, но подробное рассмотрение методов расчета и в особенности теоретических предпосылок, на которые опирался автор, заставляет признать его совершенно несостоятельным.

Автор обосновывал полученную корреляцию с помощью сомнительного предположения, что величина ΔG процесса диссоциации кислоты НА равна разности электронных энергий кислоты НА и аниона А⁻. Вопрос, как этот факт сочетается с тем, что для многих карбоновых кислот основной вклад в величину ΔG диссоциации вносит энтропийная ком-

понента, Адам в своей работе обходит. Избегает он также обсуждения процессов сольватации. Весьма вольно трактуя понятие переносимости, автор предполагает, что энергия аниона А⁻ численно равна разности энергии кислоты НА и энергии кислотного атома водорода. В то же время для выполнения этого предположения нужно, чтобы в анионном фрагменте при отрыве протона не происходило никакого перераспределения зарядов, т.е. чтобы атомный бассейн атома водорода просто исчезал. В частности, такое предположение требует, чтобы анион кислоты в результате диссоциации приобретал нецелочисленный заряд, равный заселенности бассейна атома водорода, чего, очевидно, не происходит.

Как отмечалось выше, уже в 1987 г. в работе⁴⁶ Бейдер упоминал о связи между характеристиками атомов и значениями pK_a . В общем случае очевидно, что кислотность группы X—H, описываемая равновесием



напрямую связана со способностью атома Х к стабилизации отрицательного заряда. Эта способность атома тем выше, чем выше его электроотрицательность в данном соединении. Повышение электроотрицательности атома Х в ряду похожих соединений, в свою очередь, приводит к увеличению переноса заряда с атома водорода на атом Х и, следовательно, к возрастанию положительного заряда на атоме водорода и повышению его энергии. Это объяснение представляется более разумным обоснованием описываемых в работе⁶² корреляций.

3. Водородные связи

Поскольку одним из основных применений теории АИМ является изучение различных типов химической связи, неудивительно, что выработка критериев образования водородной связи в рамках этой теории представляла значительный интерес.

Первыми работами на эту тему были статьи Бойда и Чои 1985–1986 гг.,^{63, 64} в которых показано, что теория АИМ может быть использована для анализа водородной связи. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы широкого ряда акцепторов водородной связи с HF и HCl. В 1987–1988 гг. к этой теме обратились Кэрролл и Бейдер, в чьих работах водородная связь исследовалась сначала на примере димеров H₂O и NH₃,⁶⁵ а потом на ряде комплексов вида В...Н–F, где В обозначает акцептор водородной связи.⁶⁶ В работах Бейдера впервые рассмотрены изменения в интегральных свойствах атомов при образовании водородной связи. В дальнейшем была показана применимость разработанных подходов для исследования как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей,^{67–70} в том числе водородных связей π -типа.⁷¹

Выработанные в упомянутых выше работах восемь различных критериев водородной связи обобщены Кохом и Попельером в работе⁷². Все рассмотренные критерии проверены в той же работе на примере водородных связей С–Н...О, которые, хотя обычно и слабые, могут оказывать значительное влияние на конформационные предпочтения и кристаллическую упаковку молекул.

Рассмотрим эти критерии подробнее. Строго говоря, как будет ясно из дальнейшего обсуждения, не все они могут быть использованы для обнаружения водородной связи, что упоминается и в работе⁷². Скорее, если некая связь А–Н...В не удовлетворяет какому-то из этих критериев, это может служить поводом для сомнений в том, стоит ли называть ее водородной. В то же время выводы о характеристиках водородных связей С–Н...О, полученные в работе⁷², согласуются с данными, полученными независимым путем.⁷³

Критерий 1. Топология функции $\rho(\mathbf{r})$. Согласно теории АИМ, наличие критической точки (3, –1) в функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ является необходимым и достаточным условием существования химической связи. Водородная связь, очевидно, не является исключением. Если в функции $\rho(\mathbf{r})$ в области А–Н...В-связи между атомами Н и В находится такая критическая точка и можно построить связевые пути от этой критической точки до атомов В и Н, то между атомами Н и В, по определению, есть связывание. В нулевом приближении наличие КТ (3, –1) необходимо и достаточно для обнаружения водородной связи, но рассматриваемые далее критерии позволяют более точно охарактеризовать это взаимодействие.

Критерии 2 и 3. Значения $\rho(\mathbf{r})$ и лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, –1). Обычно водородные связи представляют

собой так называемые взаимодействия типа закрытых оболочек (см. выше), в противоположность ковалентным связям, отвечающим взаимодействию обобществленного типа. Количественными критериями, позволяющими различать эти типы связей, являются значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, –1). Значение функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в точке является косвенной мерой заряда, обобществляемого между ядрами, хотя и зависит не только от силы взаимодействия, но и от природы взаимодействующих атомов. В свою очередь, значения лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ позволяют определить, соответствует ли данная точка области «сгущения» электронной плотности. Для ковалентных связей А–Н характерно значительное накопление заряда в области между ядрами, что отвечает относительно высоким значениям $\rho(\mathbf{r})$ и большим по модулю отрицательным значениям $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, –1). Типичными значениями являются $2.42 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для $\rho(\mathbf{r})$ и $-46.7 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ для лапласиана в случае связи Н–Н в аммиаке и $2.64 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для $\rho(\mathbf{r})$ и $-58.89 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ для лапласиана для связи О–Н в молекуле воды.⁶⁵ Взаимодействия закрытых электронных оболочек, к которым относится большинство слабых межмолекулярных контактов, отвечают существенно меньшему накоплению электронной плотности между ядрами, поэтому для них типичны малые значения $\rho(\mathbf{r})$ и слабopоложительные значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

На основании достаточно широкой выборки данных расчета для систем с водородными связями сделан вывод,⁷² что значения $\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, –1) должны лежать в диапазоне 0.002–0.035 а.е. ($0.013\text{--}0.236 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$), причем между величиной энергии водородной связи и значением $\rho(\mathbf{r})$ можно построить достаточно точную корреляцию. Следует отметить, что для прочных водородных связей (см., например, работу⁷⁴) значения $\rho(\mathbf{r})$ могут достигать $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ изменяются в более широком диапазоне — 0.024–0.139 а.е. ($0.578\text{--}3.350 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$) для обычных водородных связей; в то же время для связи Н...О в H₂O₂⁺ значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ составляет –0.011 а.е. ($-0.265 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$). К тому же значения лапласиана зависят от используемого базисного набора. Следовательно, они не могут служить надежным критерием водородной связи, хотя авторы в том числе с их помощью обосновывают заключение, что связи С–Н...Cl нельзя рассматривать как водородные.⁷²

Критерий 4. Взаимное проникновение атома водорода и акцептора водородной связи. Для определения этого критерия водородной связи, который впервые сформулирован Бейдером и Кэрроллом в работе⁶⁸, необходимо ввести понятия связывающего (bounded) и несвязывающего (unbounded) радиуса для атомных бассейнов атома водорода и акцептора водородной связи. При этом под связывающим радиусом атома водорода или акцептора до критической точки (3, –1), отвечающей предполагаемой водородной связи, а под несвязывающим (r_H или r_B соответственно) — расстояние от ядра до поверхности, соответствующей плотности заряда в 0.001 а.е. ($0.007 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Данное значение плотности для построения поверхности выбрано потому, что определенные таким образом несвязывающие радиусы лучше всего согласуются с газофазными ван-дер-ваальсовыми радиусами.^{75, 76} Для анализа взаимного проникновения атомов при образовании водородной связи несвязывающий радиус оценивают в направлении «будущей» водородной связи.

Этот критерий трудно формализуем, но может быть легко описан на качественном уровне: условием образования водородной связи является частичное «погружение» атома водорода в электронные оболочки атома-акцептора. Анализ

широкого ряда соединений показывает, что при образовании водородной связи величина Δr , определяемая как разность несвязывающего и связывающего радиусов, оказывается положительной как для атома водорода, так и для акцептора. Интересно, что соотношение между Δr_H и Δr_B зависит от природы донора и акцептора водородной связи: для «мягкой» кислоты $A-H$ и «жесткого» основания B $\Delta r_H > \Delta r_B$ и наоборот.⁶⁸

Следующие четыре критерия относятся к интегральным свойствам атома водорода.

Критерий 5. Увеличение положительного заряда на атоме водорода. Данный критерий выполнялся для всех соединений из выборки, использованной в работе⁶⁶, что в общем-то ожидаемо, поскольку в спектрах ЯМР основным признаком образования водородной связи является смещение сигнала атома водорода в область слабого поля, соответствующее оттоку электронной плотности с этого атома.

Критерий 6. Повышение энергии атома водорода. Данный критерий также хорошо выполнялся для всех соединений из анализируемой выборки. Возможно, повышение энергии атома водорода в значительной степени обусловлено оттоком заряда с атома, так как для атомов водорода, как правило, изменения энергии и заряда антибатны.

Критерий 7. Уменьшение поляризации атома водорода. Аналогично критерию 6, этот критерий обусловлен оттоком заряда с атома водорода: уменьшение электронной плотности в бассейне атома водорода приводит к снижению его поляризуемости и, соответственно, к уменьшению модуля дипольного момента этого атома, что и наблюдалось для всех проанализированных в работе⁶⁶ соединений.

Критерий 8. Уменьшение объема атома водорода. Этот эффект был обнаружен Бейдером и Кэрроллом,⁶⁷ однако, по мнению авторов, не может служить достаточно надежным критерием водородной связи, так как не выполняется для димера $HCl \cdots HF$.

Перенос заряда. Хотя изменения зарядов атомных бассейнов неводородных атомов не были вынесены в отдельный критерий водородной связи, они достаточно значительны и представляют определенный интерес. Во-первых, при образовании водородной связи $A-H \cdots B$, как правило, происходит перенос заряда от акцептора водородной связи к донору, сопоставимый по модулю с уменьшением заряда на атоме водорода или превышающий его. Во-вторых, заряд атома B — акцептора водородной связи — уменьшается на величину, сопоставимую с общей величиной перенесенного заряда. Заряд, приобретаемый кислотой, в основном локализован на атоме A . Однако перенос заряда при образовании водородной связи может быть скомпенсирован иными эффектами и, следовательно, не может служить критерием присутствия водородной связи.

Среди соединений, на примере которых в работе⁷² исследованы взаимодействия $C-H \cdots O$, были комплексы хлороформа с ацетоном и формальдегидом. В этих комплексах помимо критических точек (3, -1), соответствующих водородной связи $H \cdots O$, присутствовали критические точки, отвечающие контактам $H \cdots Cl$. Эти контакты, которые из геометрических соображений нельзя было классифицировать как полноценные водородные связи, авторы сравнивали с водородными связями $C-H \cdots O$, и классификации их как водородных связей, строго говоря, препятствовали только критерии 4 и 7 (взаимное проникновение атомов водорода и акцептора, а также изменение объема атома водорода), на которые, очевидно, наибольшее влияние оказывают геометрические характеристики взаимодействия.

Таким образом, нельзя заключить, что в работе⁷² сформулированы однозначные критерии водородной связи, позволяющие выделить ее на основании теории AIM. Однако приведенные выше данные дают представление о том, как подобное связывание обычно проявляет себя в топологии функции распределения электронной плотности $\rho(r)$, и могут быть использованы для анализа различных связей с участием атомов водорода. Стоит отметить, что изменения интегральных свойств атомов водорода, особенно энергии, более наглядны и легче поддаются анализу, чем свойства критических точек.

4. Взаимодействия $H \cdots H$

Интересным применением перечисленных критериев водородной связи является анализ контактов $H \cdots H$ и оценка их энергетики.

Строго говоря, контакты $H \cdots H$ могут быть разделены на два основных класса: 1) так называемые диводородные связи, отвечающие взаимодействию $A-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}-B$ (см.⁷⁷) и классифицируемые как особый тип водородных связей и спектроскопическими методами, и в соответствии с критериями Попельера; 2) так называемые ван-дер-ваальсовы взаимодействия,¹⁰⁻¹² которые отвечают взаимодействию пространственно сближенных атомов водорода, несущих близкие или одинаковые заряды.

Диводородные связи существенно более редкое явление, чем ван-дер-ваальсовы контакты $H \cdots H$, и были открыты только в конце XX в.⁷⁸ Однако с точки зрения логики изложения их будет удобнее рассмотреть в первую очередь, так как в 1998 г. в работе⁷⁹ было показано, что для них соблюдаются все описанные в разделе IV.3 критерии водородной связи.

Авторы этого исследования рассматривали диводородные связи на примере димера $(BH_3NH_3)_2$. Выбор именно данного соединения в качестве модельного не случаен: BH_3NH_3 — один из наиболее изученных примеров диводородной связи вида $A-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}-B$. Это соединение подробно рассмотрено в основополагающей кристаллографической работе Крэбтри и Сигбана по диводородным связям.⁸⁰ Показано, что энергия такой связи в указанном димере может быть оценена в ~ 6 ккал·моль⁻¹. О присутствии сильных межмолекулярных взаимодействий в BH_3-NH_3 говорит также его аномально высокая температура плавления — на 285° выше, чем для изоэлектронного этана.

Таким образом, если бы диводородные взаимодействия в димере $(BH_3NH_3)_2$ нельзя было описать в рамках критериев водородной связи по Попельеру, это говорило бы, в первую очередь, о несостоятельности самих критериев. Но подробный анализ взаимодействий в димере подтвердил применимость этих критериев и возможность построения корреляции между интенсивностью взаимодействия и степенью изменения интегральных свойств атомов водорода, так как в димере (рис. 1) присутствовало два типа диводородных связей различной прочности. Например, для более сильной диводородной связи энергия кислотного атома водорода повышалась на 30.4 ккал·моль⁻¹, а для более слабой — лишь на 17.7 ккал·моль⁻¹.

В работе⁸¹ подробно рассматривался иной тип взаимодействий $H \cdots H$, который можно назвать, в противоположность диводородным связям, аттрактивным ван-дер-ваальсовым взаимодействием атомов водорода. Внутримолекулярные $H \cdots H$ -взаимодействия подобного рода встречаются в основном в ароматических соединениях, и в

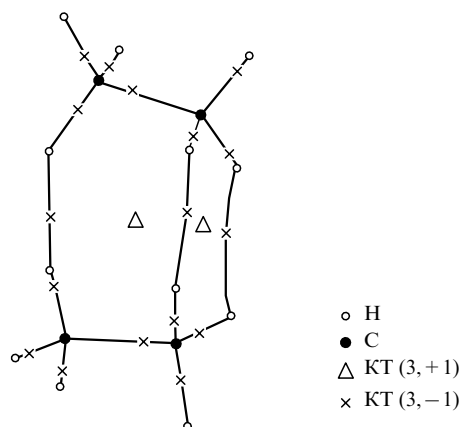


Рис. 1. Молекулярный граф димера $(\text{BH}_3\text{NH}_3)_2$.⁷⁹

указанной работе они также изучались на примере конденсированных ароматических систем (рис. 2). Следует отметить, что аттрактивность подобных взаимодействий часто подвергается сомнению критиками теории Бейдера (см., например, более позднюю работу⁸²). При этом наиболее сомнительным объектом представляется плоский бифенил, в котором отталкивание атомов водорода кажется очевидным с позиций «химической логики».

Однако анализ интегральных свойств атомов водорода свидетельствует о понижении энергии (на 4–6 ккал·моль⁻¹) и заряда (на 0.02–0.03 e) на обоих атомах водорода, вступающих в $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействие. Отметим, что эта характеристика ван-дер-ваальсовых контактов $\text{H}\cdots\text{H}$ и есть их фундаментальное отличие от диводородных связей, в которых у одного из атомов водорода заряд и энергия уменьшаются.

Сомнения по поводу аттрактивности $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействий в плоском бифениле и подобных соединениях могут быть разрешены путем следующих рассуждений: хотя сближение атомов водорода невыгодно с точки зрения разницы в энергии между конформерами, при оптимизированной молекулярной геометрии силы на атомах, по определению, равны нулю. Следовательно, отталкивание между сближенными атомами водорода заведомо отсутствует. Напротив, согласно анализу энергий атомов, сближенные атомы водорода вносят значительный (суммарно 20.8 ккал·моль⁻¹ для плоского бифенила) вклад в стабилизацию таких структур. Основное же возрастание энергии в плоском бифениле приходится на атомы при одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ (C1 и C7) и определяется удлинением этой связи на 0.0086 Å по сравнению с равновесным конформером (угол разворота 44°). Сумма всех изменений атомных энергий в молекуле приводит к увеличению энергии в 2.1 ккал·моль⁻¹ по сравнению с равновесным конформером. Таким образом, теория Бейдера не предсказывает повышенной относительной стабильности бифенила, она лишь позволяет разложить на компоненты разницу в энергии между конформерами и получить более точное представление о природе внутримолекулярных взаимодействий в них.

Полученные данные о внутримолекулярных контактах $\text{H}\cdots\text{H}$ могут быть использованы и для анализа подобных взаимодействий в более сложных структурах, в том числе на основании экспериментальных данных.

Одной из последних работ такого рода было исследование 4-метилтетрагелицена.⁸³ Даже по структуре этого соединения (рис. 3) можно предположить наличие $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействия между сближенными атомами H1 и H12. Поскольку эти атомы водорода находятся в весьма сходном окружении, их взаимодействие заведомо нельзя классифицировать как диводородную связь (как было сказано выше, в диводородной связи, описываемой схемой $\text{A}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}-\text{B}$, один атом водорода обязательно высту-

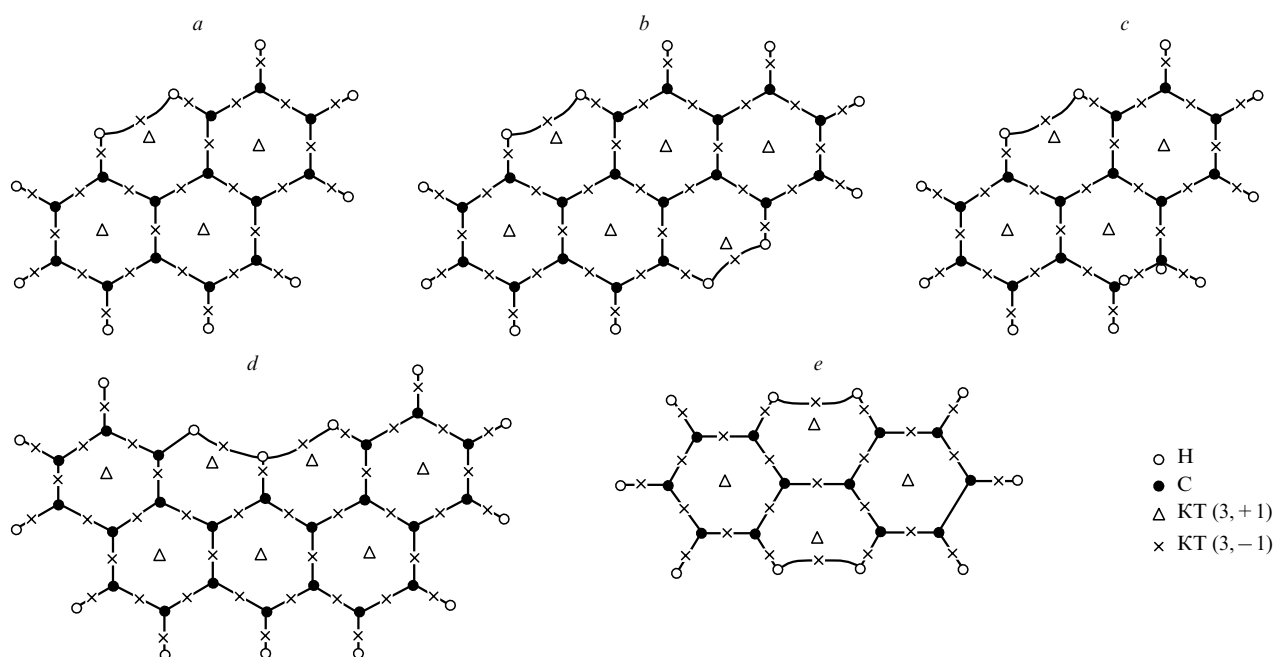


Рис. 2. Молекулярные графы фенантрена (a), хризена (b), 9,10-дигидрофенантрена (c), дибензо[*a,j*]антрацена (d) и плоского конформера бифенила (e).⁸¹

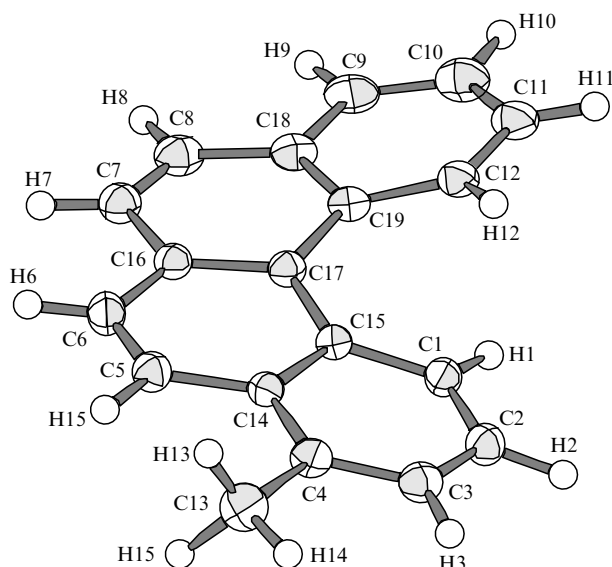


Рис. 3. Строение молекулы 4-метилтетрагелицена.⁸³ Атомы представлены тепловыми эллипсоидами.

пает в роли акцептора водородной связи, а другой — в качестве донора). Расчет молекулы в газовой фазе подтвердил это предположение и предсказал, что энергии атомов H1 и H12 должны понизиться на 4.2 и 3.6 ккал·моль⁻¹ соответственно относительно остальных атомов водорода в молекуле, что позволило оценить локальную энергию стабилизации за счет H...H-взаимодействий в 7–8 ккал·моль⁻¹. В этой работе на основании результатов прецизионного рентгенодифракционного исследования было проведено также мультипольное уточнение электронной плотности 4-метилтетрагелицена, однако, к сожалению, его точность оказалась недостаточной для получения разумных значений зарядов на атомах водорода, поэтому исследователям пришлось ограничиться сравнением топологических характеристик КТ (3, –1), соответствующей контакту H...H. Эти данные показали хорошее согласие между теорией и экспериментом. В кристалле был также обнаружен ряд более слабых межмолекулярных взаимодействий C–H...H–C.

Таким образом, теория AIM и изучение интегральных свойств атомных бассейнов в ее рамках позволяют получить множество дополнительных параметров, характеризующих химическое связывание, и, в частности, различать геометрически сходные, но разные по природе типы межатомных взаимодействий.

5. Исследование процесса разрыва связи

Задача расчета энергии разрыва связи встречается достаточно часто, однако для ее решения, как правило, приходится применять очень ресурсоемкие расчетные методы,⁸⁴ такие как CCSD(T),^{85,86} MP2 и MP4 с большими базисными наборами⁸⁷ и протоколы Gn (см.^{88,89}). С увеличением размера молекулы применение подобных методов быстро становится нецелесообразным. Поэтому ДиЛабрио⁹⁰ и Райтом с сотр.^{91–93} было разработано применение метода локально плотного базисного набора (Local Dense Basis Set, LDBS)⁹⁴ для расчета энергий связей. Метод LDBS заключается в использовании различных базисных наборов для атомов одной и той же молекулы, при этом, естественно, для атомов в части молекулы, представляющей интерес, используется

значительно больший базисный набор, чем для остальных атомов. Этот метод эффективно использовался для уточнения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O, ¹⁹F и ³¹P (см.^{95,96}), и его применение для оценки энергии разрыва связей кажется очевидным: авторы работы⁹³ предположили, что основной вклад в энергию диссоциации вносят атомы, непосредственно образующие разрываемую связь. Однако они не пробовали обосновать свое предположение теоретически. В то же время надежное обоснование (или опровержение) этого предположения можно получить методами теории AIM, анализируя изменения атомных энергий при разрыве связи.

Этот вопрос был подробно изучен авторами работы⁹⁷ на примере линейных алканов и *транс*-алкенов с четным числом атомов углерода ($n = 2, 4, 6, 8$). Анализ распределения величины ΔE гомолитического разрыва связи по атомным бассейнам привел к неожиданным результатам: оказалось, что для алканов, начиная с бутана, разрыв центральной связи практически не сказывается на энергии атомов углерода, участвующих в этой связи (рис. 4). Наиболее существенно при разрыве изменяется энергия атомов, непосредственно связанных с атомом C1, а именно двух атомов водорода и одного атома углерода. В случае алкенов в результате гомолитического разрыва связи образуются бирадикалы, атом C1 оказывается сильно дестабилизированным, что приводит к более предсказуемому распределению величины ΔE по цепи: на $\Delta E(C1)$ приходится более половины общего значения ΔE разрыва связи. Но и здесь нельзя пренебрегать вкладом атомов H1 и C2, так как их суммарный вклад сопоставим с вкладом атома C1.

Таким образом было показано, что изменения энергии молекулы при разрыве связи действительно локализованы, но не обязательно там, где подсказывает «химическая интуиция». Хотя подход LDBS для оценки энергии разрыва связи вполне правомочен, для корректного его применения нужно использовать расширенный базисный набор не только для атомов, непосредственно участвующих в разрываемой связи, но и (как минимум) для их ближайшего окружения. Строго говоря, выбор атомов, для которых необходимо расширение базиса, требует исследований, подобных проведенным в работе⁹⁸.

Результаты, изложенные в этой статье, показали, что анализ распределения величины ΔE по атомам в молекуле может быть интересен сам по себе. Однако в данном случае все расчеты велись на уровне теории MP2(full), который становится крайне ресурсоемким при увеличении числа атомов в системе. Поэтому для проверки возможности использования методов функционала плотности и исследования возможных применений метода разбиения энергии разрыва связи по атомам в молекуле (Atomic Partitioning of the Bond Dissociation Energy, APBDE) Матта и Кейтом было предпринято исследование процесса разрыва связи P–OH в анионе HPO_4^{2-} и влияния образования комплекса аниона с Mg^{2+} на энергетику этого процесса.⁴² Данная задача интересна тем, что ее можно рассматривать как модельную для изучения процессов разрыва связи P–O в АТФ в живой клетке. Поскольку конечной целью авторов являлось именно изучение биохимических процессов методом APBDE, практическая проверка применимости метода B3LYP для решения этой задачи была необходима.

В работе⁴² было показано, что результаты APBDE-анализа, полученные методом B3LYP, на качественном уровне согласуются с аналогичными данными метода MP2. Была

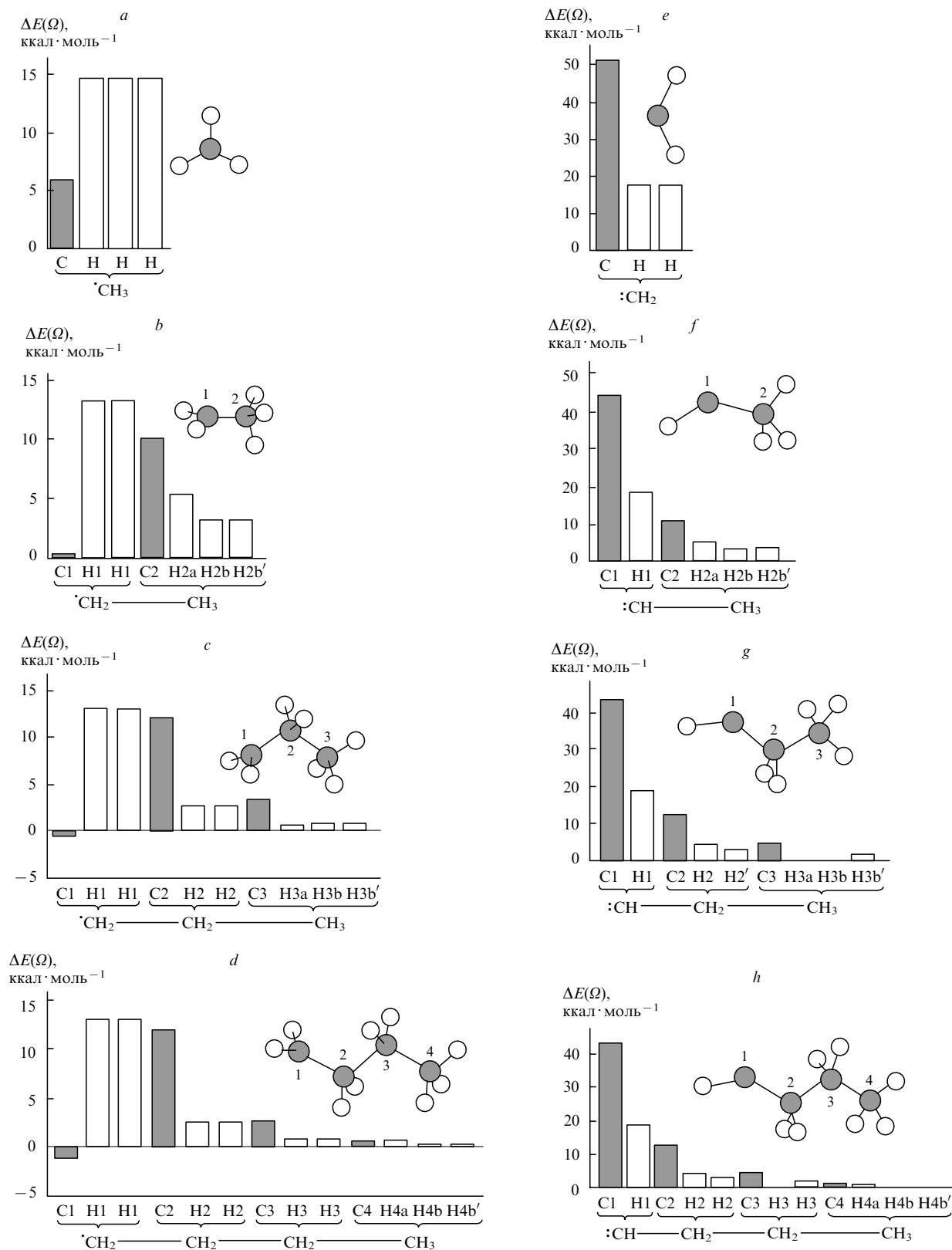
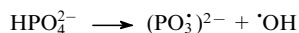


Рис. 4. Распределение энергии разрыва центральной связи по атомным бассейнам ($\Delta E(Q)$) в линейных алканах (a–d) и алкенах (e–h) с числом атомов углерода $n = 2$ (a, e), 4 (b, f), 6 (c, g), 8 (d, h).⁹⁷

также рассмотрена любопытная особенность процесса комплексообразования с участием гидрофосфат-аниона и катиона магния: хотя в комплексе связь P—OH короче на 0.112 Å и прочнее (согласно значениям силовой константы, полученной из анализа частот колебаний), энергия разрыва этой связи при взаимодействии аниона с катионом Mg^{2+} существенно понижается. (Сравнивались энтальпии реакций



и $\text{MgHPO}_4 \longrightarrow \text{MgPO}_3 + \cdot\text{OH}$ соответственно.)

Хотя до сих пор метод APBDE использовался только на модельных соединениях с достаточно простой структурой, очевидно, что с его помощью можно получить новую информацию и о поведении более сложных систем.

6. Использование атомных энергий в конформационном анализе

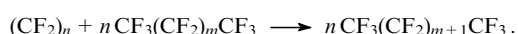
Классический конформационный анализ состоит в изучении зависимости энергии молекулы от изменения внутренних координат, например торсионных углов. Как правило, подобный анализ позволяет разложить суммарное изменение энергии молекулы на некие индивидуальные вклады и получить новую информацию о природе внутримолекулярных взаимодействий в изучаемой системе.

Применение методов теории AIM, прежде всего изучение изменений атомных зарядов и энергий в различных конформерах, приводит к разложению разницы в энергии (ΔE) между конформерами на вклады индивидуальных атомов. Очевидно, что возможность получения подобных данных открывает совершенно новые горизонты для конформационного анализа, так как позволяет однозначным образом локализовывать изменения молекулярной энергии.

Подобные задачи в основном изучаются группой Москеры. Его первая работа,⁹⁸ посвященная приложениям теории Бейдера к конформационному анализу, представляла собой изучение эволюции характеристик атомов и связей в молекуле пероксида водорода при повороте вокруг центральной связи. В этой работе не получено принципиально новых результатов, но показано, что общая картина перераспределения энергии и заряда в молекуле мало зависит от выбора расчетного метода для оптимизации молекулярной геометрии и расчета энергии. Поэтому в более поздних работах этой группы для получения функции распределения электронной плотности используется исключительно функционал B3LYP.

Характерными примерами конформационных исследований являются недавние работы по оценке энергии водородной связи в диолах⁹⁹ и энергии напряжения в перфторциклоалканах.¹⁰⁰

Расчет энергии напряжения цикла в перфторциклоалканах представляет сложность, в первую очередь, из-за отсутствия единых критериев оценки этой величины. Распространенным теоретическим методом расчета энергии напряжения в цикле в настоящее время является анализ величин ΔE так называемых гомодесмотических (homodesmotic) реакций,¹⁰¹ в которых каждый атом углерода исходного цикла переходит в атом углерода линейного продукта, имеющий такое же окружение и ту же гибридизацию, что и в исходном цикле. В частности, гомодесмотическая «реакция» раскрытия цикла перфторциклоалкана может выглядеть так:¹⁰⁰



Очевидно, что процессов такого рода можно вообразить много, и разные «реакции» будут приводить к слегка различным энергиям напряжения цикла (SE^H). В то же время в рамках теории AIM энергия напряжения цикла $(\text{CF}_2)_n$ должна определяться как разность между энергией молекулы и суммой n энергий «переносимой» группы CF_2 (приблизительно таковыми можно считать центральные группы в $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$). Эту величину Москера обозначал как SE^Q . Величины SE^H и SE^Q не просто не согласуются, но даже бывают противоположны по знаку. Более того, значение SE^Q монотонно возрастает с ростом числа n , что противоречит общепринятым представлениям об энергии напряжения в цикле. Казалось бы, в таком случае значение SE^Q совершенно бессмысленно, но это не так. Как показывает анализ энергий атомов в продуктах гомодесмотических реакций, величина SE^Q по модулю близка к суммарному изменению энергии CF_2 -групп, которые как бы переносятся из циклической молекулы в центр линейных продуктов (рис. 5), и противоположна ему по знаку. Это изменение энергии соответствует затратам энергии на раскрытие цикла (ΔE^{RO}) и всегда положительно. Как видно из рис. 5, эта энергия может быть компенсирована изменениями энергии для остальных атомов в линейных продуктах (ΔE^{NC}).

Если разделить значение SE^Q на число атомов в цикле, получится средняя энергия стабилизации CF_2 -группы в цикле, которая является индивидуальной характеристикой цикла и дает корректное представление об относительной стабильности различных перфторциклоалканов.

Таким образом, хотя физический смысл величины SE^Q и не слишком очевиден, она вполне может быть использована для оценки энергии стабилизации циклов.

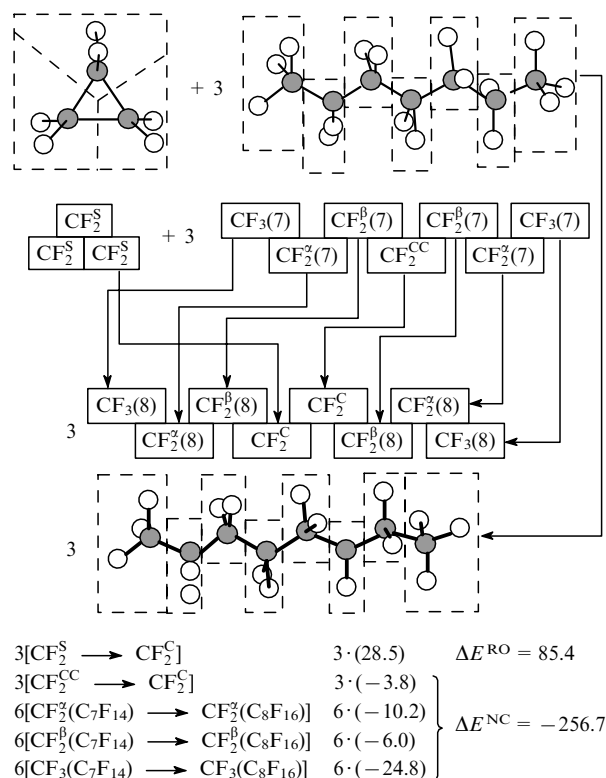


Рис. 5. Схема гомодесмотического процесса раскрытия цикла перфторциклопропана, иллюстрирующая различные вклады в суммарную энергию напряжения цикла (в кДж · моль⁻¹).¹⁰⁰

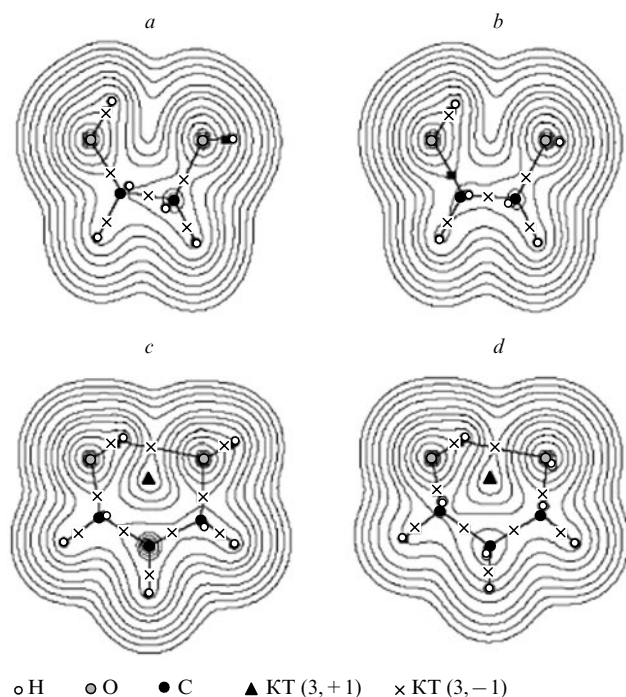


Рис. 6. Карты распределения электронной плотности в плоскости $\text{OH}\cdots\text{O}$ для различных конформеров этан-1,2-диола (a, b) и пропан-1,3-диола (c, d).⁹⁹

В работе⁹⁹ предложена схема оценки энергии водородной связи в диолах, основанная на теории AIM, но не требующая ее использования для расчета величины $\Delta E_{\text{OH}\cdots\text{O}}$. В качестве объектов исследования были выбраны этан-1,2-диол, пропан-1,3-диол и бутан-1,4-диол. В рамках классических представлений, разница в энергиях (ΔE) между различными конформерами этих молекул может быть разложена на четыре основные компоненты: энергию водородной связи ($\Delta E_{\text{OH}\cdots\text{O}}$), *gauche*-стабилизацию, обусловленную стереоэлектронным взаимодействием неподеленных электронных пар атомов кислорода со связями $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ ($\Delta E_{g(\text{H})}$ и $\Delta E_{g(\text{C})}$ соответственно), и энергию дестабилизации из-за отталкивания атомов водорода в соседних метиленовых и OH -группах ($\Delta E_{\text{CH}\cdots\text{HO}}$). Топологический анализ распределения электронной плотности в конформерах этан-1,2-диола показывает (рис. 6), что, в отличие от гомологов, ни в одном его конформере не наблюдается $\text{KT}(3, -1)$, отвечающей водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}$. Следовательно, из величины ΔE для этан-1,2-диола можно выделить компоненты, отвечающие вкладам $\Delta E_{g(\text{H})}$, $\Delta E_{g(\text{C})}$ и $\Delta E_{\text{CH}\cdots\text{HO}}$. Далее, исходя из предположения, что эти три компоненты мало зависят от длины углеродной цепи, авторы статьи принимают их одинаковыми для всех трех рассматриваемых соединений. Таким образом, значения $\Delta E_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ для пропан-1,3-диола и бутан-1,4-диола могут быть получены путем вычитания значений $\Delta E_{g(\text{H})}$, $\Delta E_{g(\text{C})}$ и $\Delta E_{\text{CH}\cdots\text{HO}}$ из величины ΔE . Оцененные таким способом значения $\Delta E_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ для пропан-1,3-диола и бутан-1,4-диола составили 4.40 и 5.79 ккал·моль⁻¹ соответственно.

Значительный интерес представляют также работы группы Москеры по интерпретации аномального эффекта в терминах теории AIM.^{59, 60} Так, предложена⁵⁹ новая интерпретация конформационных предпочтений в производных метандиола на основании анализа атомных энергий и зарядов в различных конформерах этих соединений, содержащих

фрагмент $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$. Показано, что выигрыш в энергии *gauche*-конформеров обусловлен прежде всего отталкивающими взаимодействиями неподеленных электронных пар (LP) атомов кислорода с атомами водорода метиленового фрагмента (взаимодействие через пространство). В *gauche*-конформерах это взаимодействие проявляется наиболее сильно и приводит к «перетоку» заряда с атомов водорода на центральный атом углерода и другие неводородные атомы системы. В свою очередь, повышение электронной заселенности неводородных атомов приводит к выигрышу в энергии, который превосходит энергетические потери атомов водорода. Таким образом, хотя стереоэлектронное взаимодействие $\text{LP}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ и присутствует в системе $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ (авторы показывают, что оно приводит к повышению электронной заселенности атомов кислорода и уменьшению электронной заселенности атома углерода), его вклад в стабилизацию *gauche*-конформера оказывается незначителен.

Аналогичное по методике исследование системы $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ проведено в работе⁶⁰. Результаты оказались подобны полученным в работе⁵⁹, однако при рассмотрении молекулы диметиламина обнаружено, что переток электронной плотности с атомов водорода CH_2 -группы происходит, в отличие от метандиола, не на неводородные атомы, а на атомы водорода NH_2 -группы, что, в свою очередь, приводит к понижению общей энергии системы.

Таким образом, было показано, что стереоэлектронные взаимодействия $\text{LP}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ или $\text{LP}-\text{N}-\text{C}-\text{N}$ не оказывают существенного влияния на конформационные предпочтения систем $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ и $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$, хотя наиболее стабильные конформеры в этих системах можно предсказать на основе стереоэлектронной модели. Данный вывод кажется парадоксальным, но к аналогичным заключениям в 1993 г. приходил фон Шлайер¹⁰² при изучении конформеров метандиола методами NBO в сочетании с фурье-анализом зависимости функции потенциальной энергии молекулы от торсионного угла $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$. Однако классические методы не могли дать однозначного объяснения стабилизации *gauche*-конформеров метандиола, и здесь теория AIM позволяет добиться более глубокого понимания наблюдаемых зависимостей.

V. Расчет энергий атомов по экспериментальным данным

К сожалению, по нашим данным, в настоящее время единственным программным пакетом, поддерживающим расчет энергий атомов на основании экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$, остается пакет WinXPRO,¹⁰³ и малая распространенность этой программы ограничивает число исследований по рассматриваемой тематике. Тем не менее опубликовано уже достаточное число статей, чтобы можно было выделить два главных направления в изучении экспериментальных значений $E(\Omega)$. В рамках первого из них, освещенного в работах^{104, 105}, основное внимание уделяется абсолютным энергиям атомов и получаемым из них суммарным энергиям молекул, в рамках второго — относительным значениям атомных энергий.

1. Абсолютные значения энергий атомов

Возможность напрямую получить энергию молекулы в кристалле из экспериментальных данных представляется весьма заманчивой. Подобная величина могла бы служить для оценки энергии кристаллической упаковки, сравнения поли-

морфов и изучения свойств энергоемких материалов. Однако по мере развития исследований по данной теме обнаруживаются недостатки подобного подхода.

В работах, посвященных изучению динитрамидов бигуанидиния¹⁰⁴ и тетранитрата пентаэритрита,¹⁰⁵ проводились попытки интерпретировать сумму энергий атомов в молекуле как полученную экспериментально энергию этой молекулы. Более того, в кристаллах динитрамида бигуанидиния, где можно выделить анион и катион, суммы энергий атомов катиона и аниона рассматриваются как истинные энергии этих частиц в кристалле. Однако полученные таким образом значения не обладают самостоятельной ценностью, так как неизвестна точность их измерения, а попытки сравнения их друг с другом позволяют делать лишь качественные выводы. В частности, в работе¹⁰⁴ показано, что энергия динитрамид-аниона в кристалле бис(динитрамида) дипротонированного бигуанидиния ((BIGH₂)(DN)₂) (–462.563 а.е.) ниже, чем в кристалле динитрамида монопротонированного бигуанидиния ((BIGH)(DN)) (–465.368 а.е.). Однако если развить цепь рассуждений дальше и попробовать на основании этих данных количественно оценить разницу в энергии аниона в двух различных кристаллах, энергия стабилизации динитрамида составит 1760 ккал·моль^{–1}. Сложно представить себе, чтобы влияние различного окружения в кристалле столь сильно сказывалось на стабильности аниона. Аналогично, сравнение энергии молекулы с полученной на основании периодического расчета кристалла показывает, что для (BIGH)(DN) расчетное значение меньше экспериментального на 320 ккал·моль^{–1}, а для (BIGH₂)(DN₂), наоборот, больше на 2140 ккал·моль^{–1}. При этом авторы никак не обосновывают выбор метода расчета и избегают обсуждения того, что полученные столь разными путями значения энергии, в принципе, не должны соотноситься друг с другом — их сравнение равносильно сравнению энергий молекул, полученных различными методами квантовой химии и в различных базах. При анализе молекулы пентаэритрита авторы столкнулись с аналогичными проблемами.¹⁰⁵

Стоит отметить, однако, что в упомянутых работах проведен детальный анализ внутри- и межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых соединениях, изучены явления переноса заряда и топологические свойства экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$. Лишь подход к интерпретации атомных энергий на основании экспериментальных данных вызывает сомнения.

2. Относительные значения энергий атомов

Подход, разрабатываемый авторами настоящего обзора,^{106, 107} также основан на вычислении энергий атомов из экспериментальных данных путем интегрирования функции $h_c(\mathbf{r})$ по атомному бассейну, однако предполагает только рассмотрение различий между энергиями атомов в одном и том же кристалле, что позволяет исключить ошибки, обязательно возникающие при сравнении результатов различных экспериментов. Действительно, как было показано выше (см. раздел II.2), неоднозначность при сравнении атомных энергий возникает даже при сравнении результатов квантово-химических расчетов, выполненных одинаковым методом и с одинаковым базисным набором.

В рамках этого метода была проведена¹⁰⁶ оценка изменения энергии атома меди в азурите ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) при изменении координационного полиэдра (рис. 7). В элементарной ячейке азурита присутствуют два неэквивалентных атома меди, связанных с разным числом атомов кислорода.

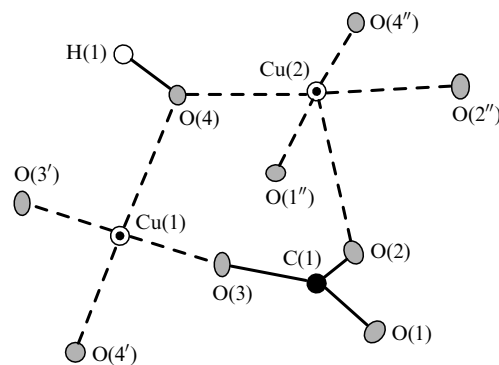


Рис. 7. Общий вид фрагмента кристаллической структуры азурита.¹⁰⁶

Атомы представлены тепловыми эллипсоидами.

При этом координационный полиэдр атома Cu(1) представляет собой плоский квадрат, а атома Cu(2) — неправильную тетрагональную пирамиду со следующими расстояниями Cu–O:

Расстояние	Длина, Å	Расстояние	Длина, Å
Cu(1)–O(3)	1.9283(5)	Cu(2)–O(1'')	1.9410(5)
Cu(1)–O(3')	1.9283(5)	Cu(2)–O(2)	2.3451(5)
Cu(1)–O(4)	1.9440(5)	Cu(2)–O(2'')	1.9338(5)
Cu(1)–O(4')	1.9440(5)	Cu(2)–O(4)	1.9625(5)
		Cu(2)–O(4'')	1.9861(5)

Мультипольное уточнение азурита позволило оценить перенос заряда на атомы меди и энергии их взаимодействия с атомами кислорода, причем по этим характеристикам атомы меди оказались весьма близки. Однако по энергии они весьма существенно различались: энергия пентакоординированного атома Cu(2) ниже на 138.2 ккал·моль^{–1}. При этом, хотя теоретических работ, посвященных зависимости энергии атома от координационного полиэдра, не проводилось, данная величина представляется вполне разумной. Стоит отметить, что различия в экспериментальных энергиях атомов кислорода карбонат-аниона также существенны (от 30 до 90 ккал·моль^{–1}) и следуют той же тенденции, что и суммарные энергии пространственных контактов, оцененные в рамках схемы Эспинозы – Лекомта.^{108, 109}

Другим объектом, для которого экспериментально изучены относительные значения атомных энергий, был тетрагидро[1,3,4]тиадиазол[3,4-с][1,3,4]тиадиазол (рис. 8).¹⁰⁷ В этом соединении два топологически эквивалентных атома углерода C(1) и C(2) различаются вовлеченностью в стереоэлектронное взаимодействие LP–N–C–S, что приводит к различиям в их зарядах и атомных энергиях. Наблюдаемые в эксперименте различия полуколичественно воспроизведены при расчете молекулы в изолированном состоянии. По всей видимости, возможность подобного анализа экспериментальных данных обусловлена, в первую очередь, отсутствием в кристалле исследуемого вещества сильных межмолекулярных взаимодействий. В работе проведено также подробное расчетное исследование различных конформеров данной молекулы в рамках теории AIM, позволившее выделить различные эффекты, которые оказывают влияние на энергетические характеристики и заряды атомов в системе. Наибо-

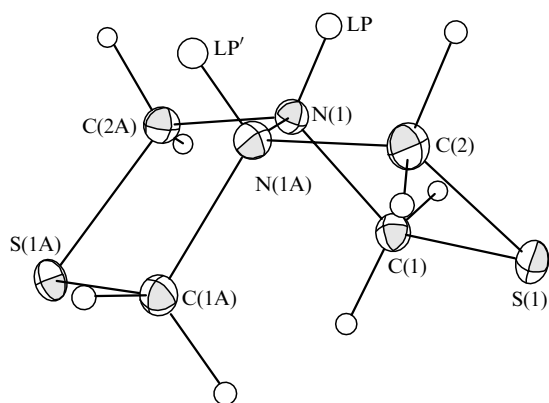


Рис. 8. Строение молекулы тетрагидро[1,3,4]тиадиазоло-[3,4-с][1,3,4]тиадиазола.¹⁰⁷ Атомы представлены тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$). Гипотетические положения неподеленных электронных пар обозначены как LP и LP'.

лее значимым фактором, помимо упомянутого выше стереоэлектронного взаимодействия, оказалось отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота. В работе продемонстрировано, что методы теории AIM могут служить существенным дополнением к традиционно применяемому при изучении стереоэлектронных взаимодействий анализу натуральных орбиталей.

В целом, как показано выше, экспериментальные значения энергий атомов могут быть успешно получены на основании прецизионных рентгеноструктурных данных, причем относительные значения наблюдаемых в эксперименте атомных энергий могут быть также воспроизведены в расчете. Однако на свойства атомов в кристалле влияют также особенности кристаллической упаковки, которые необходимо учитывать при анализе.

VI. Атомные электронные моменты

Хотя из атомных свойств самым простым для расчета является атомный объем (V_Ω)

$$V_\Omega = \int_\Omega d\tau,$$

его интерпретация не представляется в общем случае очевидной. Изменения молекулярного объема характерны, например, для атома водорода при образовании водородной связи, но на атомный объем сильное влияние оказывают также стерические факторы, что, как правило, затрудняет обсуждение полученных данных.

В то же время расчет атомного заряда по уравнению (2) также не слишком сложен, поскольку предполагает только интегрирование функции $\rho(\mathbf{r})$ по атомному бассейну. При этом большинство химиков привыкли получать атомные заряды в качестве результатов квантово-химических расчетов, поэтому заряды, рассчитанные путем интегрирования атомных бассейнов (далее — заряды AIM), упоминаются в литературе значительно чаще, чем любые другие интегральные свойства атомов. Однако, поскольку заряды AIM рассчитываются из других соображений, чем традиционные малликовские или получаемые на основе разложения волновой функции молекулы по методу натуральных орбиталей

(схема NBO), их интерпретация также нередко оказывается не вполне корректной.

Поскольку охватить весь спектр применения атомных зарядов в рамках одного обзора невозможно, мы ограничимся только наиболее важными аспектами использования зарядов AIM и рассмотрим некоторые примеры некорректной интерпретации данных параметров.

Впервые использование интеграла электронной плотности по объему для вычисления атомного заряда было предложено Бейдером в 1971 г.,⁷⁵ но только для линейных молекул: тогда не существовало надежного способа разделять функцию электронной плотности сложных молекул на соответствующие отдельным атомам фрагменты. Однако позднее Бейдер предложил и развил теорию AIM, которая сделала подобное разбиение однозначным. При этом еще в работе⁷⁵ он подчеркивал, что получаемые заряды отвечают исключительно переносу заряда, а для описания поведения молекулы во внешнем электрическом поле необходимо учитывать собственные электрические моменты атомов как фрагментов функции электронной плотности. Таким образом, например, дипольный момент молекулы складывается из собственных («внутренних») дипольных моментов всех атомов и члена, отвечающего возникновению дипольного момента в результате переноса заряда. При этом вклады внутренних дипольных моментов атомов стремятся к нулю только в тех случаях, когда распределение электронной плотности вокруг ядер очень близко к сферически симметричному, что соответствует случаю идеальных ионных соединений. Типичным примером частиц такого рода может служить молекула LiF в газовой фазе.

Более подробно проблема атомных диполей рассмотрена в работе¹¹⁰, где приводится формула для расчета молекулярного дипольного момента из атомных зарядов и дипольных моментов:

$$\mu = \sum_\Omega q(\Omega) \mathbf{X}_\Omega - \sum_\Omega \mu(\Omega),$$

где

$$q(\Omega) = Z_\Omega - \int_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\tau,$$

$\mathbf{X}_\Omega$ — координаты ядра атома,

$$\mu(\Omega) = \int_\Omega (\mathbf{r} - \mathbf{X}_\Omega) \rho(\mathbf{r}) d\tau.$$

Важно отметить, что подобное разбиение дипольного момента молекулы на атомные вклады является точным, а не приближенным, в отличие от подгонки точечных зарядов на атомах для воспроизведения дипольного момента.¹¹¹ В особенности заметно это проявляется при изучении изменений дипольных моментов молекул при колебаниях, так как описание молекулы как системы точечных зарядов сразу оказывается слишком грубым. Более того, при молекулярных колебаниях дипольные моменты и заряды атомов также изменяются, и работа¹¹⁰ посвящена в первую очередь изучению изменений в зарядах и дипольных моментах атомов в силане, метане и этилене при гармонических колебаниях. С одной стороны, вклад изменений свойств атомов в индуцированный дипольный момент невелик, с другой — он не может быть корректно описан без привлечения теории AIM. Традиционной схемой, используемой при анализе валентных колебаний, является разбиение дипольного момента молекулы на сумму атомных точечных зарядов и связей дипо-

лей, однако подобное разбиение плохо описывает системы с большим количеством так называемой несвязевой электронной плотности (НСЭП, nonbonded charge density). К НСЭП относят фрагменты электронной плотности молекулы, расположенные на некотором отдалении от ядер и линий связи, в частности отвечающие неподеленным электронным парам. С этой точки зрения несвязевой считается и электронная плотность π -связи в этилене. Несвязевая электронная плотность может иметь собственную поляризацию (в случае этилена, например, перпендикулярную плоскости молекулы), которую нельзя описать вкладами связевых диполей.

Вопросы, касающиеся НСЭП, затрагиваются и в работе¹¹¹, название которой столь точно отражает ее содержание, что мы не можем не привести его перевод: «Атомные заряды являются измеримыми квантовыми ожидаемыми: опровержение критики зарядов AIM». В этой статье, в частности, подчеркивается, что отношение к зарядам AIM как к «слишком большим», до сих пор встречающееся в литературе (см., например,^{112–114}), вызвано в первую очередь непониманием их природы. Многие критики зарядов AIM пытаются интерпретировать их таким же образом, как традиционные точечные, и утверждают, например, что эти большие положительные заряды серьезно переоценивают квадрупольный момент молекулы BF_3 .¹¹⁵ При этом заряды AIM отвечают исключительно переносу заряда внутри молекулы и, как было показано выше, неотделимы от атомных мультиполей при рассмотрении электрических моментов молекулы. Например, заряды атомов в молекуле CO, рассчитанной методом QCISD (Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations), согласно теории Бейдера, равны +1.22 и –1.22 e соответственно, что приводило бы к дипольному моменту 1.024 Д, но вклады дипольных моментов атомов составляют –0.659 (C) и –0.380 (O) Д, что в сумме приводит к почти нулевому (0.016 Д) дипольному моменту.¹¹¹ Как видно, НСЭП атома углерода в монооксиде углерода сильно поляризована и во многом определяет дипольный момент молекулы в целом. Важность ее вклада видна на примере молекулы формальдегида (CH_2O), в которой заряды атомов кислорода и углерода близки к таковым в CO ($\pm 1.24 e$), но электронная плотность атома углерода большей частью связана с атомами водорода. Это приводит к уменьшению дипольного момента атома углерода до –0.35 Д и, следовательно, резкому увеличению и даже изменению знака дипольного момента, который для формальдегида составляет 0.44 Д. Таким образом, резкий рост дипольного момента молекулы формальдегида по сравнению с молекулой CO вызван не увеличением переноса заряда, а невозможностью компенсации этого переноса за счет поляризации атомов.

Более высокие электрические моменты атомов в литературе обсуждаются нечасто, так как они еще труднее поддаются интерпретации, чем атомные диполи. Можно выделить только фундаментальную работу Бейдера,¹¹⁶ посвященную происхождению барьеров вращения, и работы Попельера^{117, 118} по расчету жидкостей. В работе¹¹⁶ путем анализа квадрупольных моментов атомов углерода в этане показано, что барьер вращения в этой молекуле вызван изменением в квадрупольной поляризации связи C–C в заслоненной конформации (E) по сравнению с заторможенной (S). В E-конформации поле атомов водорода более выражено, что приводит к смещению электронной плотности от связи C–C, ослаблению связывания и, соответственно, удлинению связи C–C и повышению энергии конформера.

Попельер, в свою очередь, использовал разложение электрических моментов молекул на атомные мультиполи (вплоть до гексадекаполя), полученные из теории AIM, для расчета молекулярной динамики жидкого HF (см.¹¹⁷) и жидкой H_2O (см.¹¹⁸). В этих расчетах для молекул HF и H_2O использовалось приближение жесткого тела, а энергия взаимодействия между молекулами рассчитывалась из электростатических соображений как сумма Эвальда между всеми возможными компонентами электрических моментов атомов взаимодействующих молекул. Такой метод позволил с очень хорошей точностью воспроизвести ряд макроскопических свойств этих жидкостей, например зависимость плотности от температуры и давления, а также изучить особенности их трехмерного строения в различных условиях. Автор пробует также применять разработанный подход для анализа внутримолекулярных взаимодействий с целью построения новых силовых полей для макромолекул.¹¹⁹

VII. Практические аспекты расчета интегральных свойств атомов

Прогресс теории Бейдера AIM в последние годы определяется двумя основными направлениями: во-первых, развитием теоретических основ, в частности разработкой новых методов анализа распределения электронной плотности в молекуле (например, метод локализационных и делокализационных индексов¹²⁰), и развитием расчетных методов, позволяющих упростить или ускорить получение информации о молекуле.

Расчет интегральных свойств атомов молекулы состоит из двух стадий: получения функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее анализа. Поскольку, как правило, эти две стадии осуществляются с помощью различных программ, мы рассмотрим каждую из них отдельно.

1. Получение функции $\rho(\mathbf{r})$

Стандартным форматом хранения функции $\rho(\mathbf{r})$ в аналитическом виде является формат WFN, который на сегодняшний день способен генерировать большинство программных пакетов для расчета методами *ab initio*: в частности, Gaussian (с помощью инструкции `output = wfn`),¹²¹ Gamess (инструкция `$control(AIMPAC = .T.)`),¹²² а также JAGUAR,¹²³ ADF,¹²⁴ QChem,¹²⁵ Turbomole¹²⁶ и др. К сожалению, программа Priroda, насколько нам известно из доступной документации по этой программе, не поддерживает экспорта волновых функций в формат WFN, что делает практически невозможным ее использование для анализа молекул методами теории AIM. На работу с форматом WFN ориентированы большинство программ для анализа волновых функций, начиная с оригинального пакета AIMPAC.¹²⁷ Необходимо иметь в виду, что при получении WFN-файла в пост-хартри-фоковских расчетах (в частности, методом MP2) Gaussian дает значение вириала для энергии молекулы в приближении Хартри–Фока, что приводит к появлению «ошибок» в значениях энергии атомов, рассчитанных с учетом масштабирования.

Однако вывод функции $\rho(\mathbf{r})$ в формате WFN требует предварительного расчета самосогласованного поля и в идеале оптимизации в полноэлектронном базисе, что возможно далеко не для всех систем. Широко известно, что для систем с большим числом атомов и систем, содержащих тяжелые атомы, использования псевдопотенциалов часто невозможно избежать. В то же время единого формата

представления $\rho(\mathbf{r})$, содержащей псевдопотенциалы, не существует. Единственным выходом является переход от аналитического представления $\rho(\mathbf{r})$ к численному. Самым распространенным форматом представления функции $\rho(\mathbf{r})$ в численном виде является CUBE, содержащий значения $\rho(\mathbf{r})$ в узлах трехмерной сетки. Аналогичные форматы, как правило, конвертируемы в CUBE, и вывод данных в этом формате поддерживают почти все программные пакеты для квантово-химических расчетов. Отдельно стоит отметить, что представление результатов в формате CUBE и родственных часто является единственным выходом при расчете кристаллов методом плоских волн, в частности, в программе VASP.^{128–131}

В общем случае периодические расчеты кристаллов могут выполняться самыми различными методами, разнообразие которых определяется спецификой этого рода вычислений, не относящейся к теме данного обзора. Наиболее значимые программы для периодических расчетов — TB-LMTO-ASA,^{132–135} VASP, Abinit,¹³⁶ Wien2k¹³⁷ и Crystal.¹³⁸ Форматы вывода у всех перечисленных программ различаются, и для каждой из них существует своя программа для анализа методом AIM. По степени поддержки теории AIM эти пакеты различаются, но все они обеспечивают базовые возможности — анализ критических точек и интегрирование функции $\rho(\mathbf{r})$ по атомным бассейнам. Альтернативным подходом к получению функции $\rho(\mathbf{r})$ при расчете кристалла является расчет структурных факторов (особенно упрощающийся при расчете методом плоских волн) в сочетании с дальнейшим мультипольным уточнением структуры по теоретическим структурным факторам и анализом полученной в мультипольном приближении функции $\rho(\mathbf{r})$ (см., например, работу¹³⁹).

2. Анализ функции $\rho(\mathbf{r})$

Родоначальником программ для анализа функции $\rho(\mathbf{r})$ методами теории Бейдера, безусловно, является пакет AIMPAC.¹²⁷ Ссылки на него можно встретить и в поздних работах Бейдера, однако уже более десяти лет наиболее развитой и эффективной программой для анализа волновой функции методами теории AIM является программный пакет Кейта AIMALL.¹⁴⁰ Поскольку этот пакет является логическим продолжением и развитием пакета AIMPAC, можно предположить, что ссылки на AIMPAC в работах Бейдера отвечают использованию именно пакета AIMALL, которому не посвящено до сих пор ни одной отдельной публикации, хотя он упоминается, например, в статье⁴². Стоит отметить, что использование программы AIMALL, недавно появившейся бесплатно в открытом доступе, делает возможным интегрирование по атомным объемам в разумные сроки даже на маломощных персональных компьютерах. Например, анализ молекулы ацетона в пакете AIMALL на компьютере с процессором с тактовой частотой ~ 2.8 ГГц занимает не более 10 мин. Подобное ускорение (более чем в 10 раз по сравнению с пакетом AIMPAC) вызвано в первую очередь улучшениями в алгоритме определения атомных бассейнов. При этом AIMALL способен рассчитывать практически все описанные в литературе интегральные свойства атомов. К тому же при использовании в качестве входных файлов в формате FCK (внутренний формат программы Gaussian) AIMALL рассчитывает значения атомных энергий на основании корректных значений вириального коэффициента γ , а также может анализировать результаты расчетов с использованием f-функций, не представимых в формате WFN.

Говоря о программах, работающих с форматом WFN, нельзя также не упомянуть программу MORPHY98 Попельера,¹⁴¹ которая, хотя и уступает AIMALL в скорости и не обновлялась уже более пяти лет, все же значительно превосходит по эффективности программы AIMPAC и AIM2000.¹⁴² Использование последнего пакета, основное назначение которого — визуализация критических точек и молекулярного графа молекулы, полученного методами теории Бейдера, для интегрирования атомных бассейнов также возможно, но требует уже совершенно неприемлемых затрат процессорного времени.

Программы, анализирующие электронную плотность в численном виде, существуют (это прежде всего DGrid¹⁴³), но необходимо признать, что им всем свойственны существенные ограничения: с их помощью, как правило, проводятся только поиск критических точек и расчет атомных зарядов. Существует также программа «bader» для расчета атомных зарядов на основании данных в формате CUBE, основанная на альтернативном и очень эффективном алгоритме, который позволяет при наличии сетки значений $\rho(\mathbf{r})$ достаточной частоты (не менее 0.05 а.е.) определить заряды и атомные бассейны без анализа критических точек.¹⁴⁴

Особняком стоят программы, работающие с экспериментальной функцией $\rho(\mathbf{r})$. Во-первых, для мультипольного уточнения и последующего анализа можно использовать программный комплекс XD.¹⁴⁵ Во-вторых, для расширенной интерпретации результатов мультипольного уточнения в рамках теории AIM можно применять программу WinXPRO,¹⁰³ которая значительно превосходит соответствующий модуль XD по эффективности, возможностям и удобству использования. Оба подхода позволяют рассчитать атомные заряды и свойства критических точек, но в программе WinXPRO, как уже упоминалось выше, есть уникальная функция расчета атомных энергий.

Подводя итоги, можно сделать вывод, что при современном развитии аппаратного и программного обеспечения анализ критических точек и расчет зарядов атомов в теории AIM более не представляет проблемы независимо от используемого метода. В то же время возможность рассчитать атомные энергии, высшие электронные моменты и многие другие свойства атомов существует на настоящий момент только для результатов расчетов в полноэлектронных базах. К сожалению, хотя для исследования органических молекул в изолированном состоянии теория AIM используется практически повсеместно, существует очень мало литературных примеров теоретического анализа органических молекул в кристалле методами AIM (см., например, работы^{146–148}).

* * *

Таким образом, анализ интегральных свойств атомов является мощным и универсальным методом изучения свойств молекул, предоставляющим информацию, которая недоступна другими методами.

В то же время развитие экспериментальных и теоретических методов, усиление алгоритмов выделения атомных бассейнов и интегрирования атомов в сочетании с прогрессом в развитии вычислительных средств постепенно снимают какие-либо ограничения на использование этого метода, что позволяет надеяться на существенный рост числа как теоретических, так и экспериментальных работ в данной области, в частности, посвященных анализу атомных энергий.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00603-а), Программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ-3019.2008) и Программы грантов Президента РФ для поддержки молодых ученых (грант МД-172.2008.3).

Литература

1. R.F.W.Bader. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13717 (2008)
2. R.S.Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955)
3. F.L.Hirshfeld. *Theor. Chim. Acta*, **44**, 129 (1977)
4. Р.Бейдер. *Атомы в молекулах. Квантовая теория*. Мир, Москва, 2001
5. T.S.Koritsanszky, P.Coppens. *Chem. Rev.*, **101**, 1583 (2001)
6. V.G.Tsirelson, R.P.Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-Ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*. IOP Publ., Bristol, 1996
7. V.G.Tsirelson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 632 (2002)
8. E.A.Zhurova, V.G.Tsirelson, A.I.Stash, M.V.Yakovlev, A.A.Pinkerton. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20173 (2004)
9. K.A.Lyssenko, Yu.V.Nelyubina, R.G.Kostyanovsky, M.Yu.Antipin. *ChemPhysChem*, **7**, 2453 (2006)
10. K.A.Lyssenko, A.A.Korlyukov, D.G.Golovanov, S.Yu.Ketkov, M.Yu.Antipin. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6545 (2006)
11. K.A.Lyssenko, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 90 (2005)
12. I.V.Glukhov, K.A.Lyssenko, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin. *Faraday Discuss.*, **135**, 203 (2007)
13. P.Hohenberg, W.Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964)
14. R.F.W.Bader, T.T.Nguyen-Dang, Y.Tal. *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 893 (1981)
15. R.F.W.Bader. *Can. J. Chem.*, **77**, 86 (1999)
16. R.F.W.Bader. *Chem. Rev.*, **91**, 893 (1991)
17. R.F.W.Bader, J.A.Platts. *J. Chem. Phys.*, **107**, 8545 (1997)
18. G.I.Bersuker, C.Peng, J.E.Boggs. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9323 (1993)
19. P.F.Zou, R.F.W.Bader. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **50**, 714 (1994)
20. G.K.H.Madsen, P.Blaha, K.Schwarz. *J. Chem. Phys.*, **117**, 8030 (2002)
21. B.B.Iversen, F.K.Larsen, M.Souhassou, M.Takata. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 580 (1995)
22. V.Luaña, P.Mori-Sánchez, A.Costales, M.A.Blanco, A.M.Pendás. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6341 (2003)
23. R.F.W.Bader, H.Essén. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943 (1984)
24. D.Cremer, E.Kraka. *Croat. Chim. Acta*, **57**, 1259 (1984)
25. R.F.W.Bader, T.T.Nguyen-Dang. *Adv. Quantum Chem.*, **14**, 63 (1981)
26. R.F.W.Bader, H.J.T.Preston. *Int. J. Quantum Chem.*, **3**, 327 (1969)
27. R.F.W.Bader, T.S.Slee, D.Cremer, E.Kraka. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5061 (1983)
28. К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, В.Н.Хрусталева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1465 (2001)
29. K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, V.N.Lebedev. *Inorg. Chem.*, **37**, 5834 (1998)
30. A.A.Korlyukov, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, V.N.Kirin, E.A.Chernyshev, S.P.Knyazev. *Inorg. Chem.*, **41**, 5043 (2002)
31. S.Pillet, G.Wu, V.Kulsomphob, B.G.Harvey, R.D.Ernst, P.Coppens. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1937 (2003)
32. P.Macchi, A.Sironi. *Coord. Chem. Rev.*, **238**, 383 (2003)
33. A.O.Borisova, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin, K.A.Lyssenko. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 11519 (2008)
34. L.N.Puntus, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, J.-C.G.Bünzli. *Inorg. Chem.*, **47**, 11095 (2008)
35. K.A.Lyssenko, D.V.Lyubetsky, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 60 (2003)
36. P.Macchi, B.B.Iversen, A.Sironi, B.C.Chaukoumakos, F.K.Larsen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2719 (2000)
37. P.Munshi, T.S.Thakur, T.N.G.Row, G.R.Desiraju. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **62**, 118 (2006)
38. R.F.W.Bader. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7314 (1998)
39. R.F.W.Bader, P.M.Beddall. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 305 (1973)
40. P.-O.Löwdin. *J. Mol. Spectrosc.*, **3**, 46 (1959)
41. D.E.Magnoli, J.R.Murdoch. *Int. J. Quantum Chem.*, **22**, 1249 (1982)
42. C.F.Matta, A.A.Arabi, T.A.Keith. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8864 (2007)
43. Yu.A.Abramov. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **53**, 264 (1997)
44. Д.А.Киржниц, Ю.Е.Лозовик, Г.В.Шпатаковская. *Успехи физ. наук*, **117**, 3 (1975)
45. V.G.Tsirelson, A.I.Stash. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **60**, 418 (2004)
46. K.B.Wiberg, R.F.W.Bader, C.D.H.Lau. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1001 (1987)
47. R.F.W.Bader, P.L.A.Popelier, T.A.Keith. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 620 (1994)
48. S.W.Benson, F.R.Cruickshank, D.M.Golden, G.R.Haugen, H.E.O'Neal, A.S.Rodgers, R.Shaw, R.Walsh. *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969)
49. R.F.W.Bader, D.Bayles. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5579 (2000)
50. B.Quiñónez, A.Vila, A.M.Graña, R.A.Mosquera. *Chem. Phys.*, **287**, 227 (2003)
51. A.M.Graña, R.A.Mosquera. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6606 (1999)
52. A.M.Graña, R.A.Mosquera. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1492 (2000)
53. A.Vila, R.A.Mosquera. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1264 (2001)
54. A.Vila, E.Carballo, R.A.Mosquera. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **617**, 219 (2002)
55. J.L.López, M.Mandado, A.M.Graña, R.A.Mosquera. *Int. J. Quantum Chem.*, **86**, 190 (2002)
56. M.Mandado, A.M.Graña, R.A.Mosquera. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **584**, 221 (2002)
57. M.Mandado, A.Vila, A.M.Graña, R.A.Mosquera, J.Cioslowski. *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 739 (2003)
58. F.Cortés-Guzmán, R.F.W.Bader. *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 183 (2003)
59. A.Vila, R.A.Mosquera. *J. Comput. Chem.*, **28**, 1516 (2007)
60. K.Eskandari, A.Vila, R.A.Mosquera. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8491 (2007)
61. J.N.Shoolery. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1427 (1959)
62. K.R.Adam. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11963 (2002)
63. R.J.Boyd, S.C.Choi. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 80 (1985)
64. R.J.Boyd, S.C.Choi. *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 62 (1986)
65. R.F.W.Bader, M.T.Carroll, J.R.Cheeseman, C.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7968 (1987)
66. M.T.Carroll, R.F.W.Bader. *Mol. Phys.*, **65**, 695 (1988)
67. J.R.Cheeseman, M.T.Carroll, R.F.W.Bader. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 450 (1988)
68. M.T.Carroll, C.Chang, R.F.W.Bader. *Mol. Phys.*, **63**, 387 (1988)
69. P.L.A.Popelier, R.F.W.Bader. *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 542 (1992)
70. D.K.Taylor, I.Bytheway, D.H.R.Barton, M.B.Hall. *J. Org. Chem.*, **60**, 435 (1995)
71. T.-H.Tang, W.-J.Hu, D.-Y.Yan, Y.-P.Cui. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **207**, 319 (1990)
72. U.Koch, P.L.A.Popelier. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9747 (1995)
73. G.R.Desiraju. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 441 (1996)
74. К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1 (2006)
75. R.F.W.Bader, P.M.Beddall, P.E.Cade. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3095 (1971)
76. R.F.W.Bader, H.J.T.Preston. *Theor. Chim. Acta*, **17**, 384 (1970)
77. L.M.Epstein, E.S.Shubina. *Coord. Chem. Rev.*, **231**, 165 (2002)
78. E.S.Shubina, N.V.Belkova, A.N.Krylov, E.V.Vorontsov, L.M.Epstein, D.G.Gusev, M.Niedermann, H.Berke. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1105 (1996)
79. P.L.A.Popelier. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1873 (1998)
80. T.B.Richardson, S.de Gala, R.H.Crabtree, P.E.M.Siegbahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12875 (1995)

81. C.F.Matta, J.Hernández-Trujillo, T.H.Tang, R.F.W.Bader. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 1940 (2003)
82. J.Poater, M.Solà, F.M.Bickelhaupt. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 2889 (2006)
83. D.J.Wolstenholme, C.F.Matta, T.S.Cameron. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8803 (2007)
84. C.E.Check, T.M.Gilbert. *J. Org. Chem.* **70**, 9828 (2005)
85. K.C.Hunter, A.L.L.East. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1346 (2002)
86. S.Gronert. *J. Org. Chem.*, **71**, 1209 (2006)
87. J.M.Martell, R.J.Boyd, Z.Shi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7208 (1993)
88. L.A.Curtiss, K.Raghavachari, G.W.Trucks, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991)
89. L.A.Curtiss, K.Raghavachari, P.C.Redfern, V.Rassolov, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **109**, 7764 (1998)
90. G.A.DiLabio. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11414 (1999)
91. D.A.Pratt, J.S.Wright, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4877 (1999)
92. J.S.Wright, C.N.Rowley, L.L.Chepelev. *Mol. Phys.*, **103**, 815 (2005)
93. G.A.DiLabio, J.S.Wright. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 181 (1998)
94. D.B.Chesnut, K.D.Moore. *J. Comput. Chem.*, **10**, 648 (1989)
95. D.B.Chesnut, C.G.Phung. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 505 (1991)
96. D.B.Chesnut, B.E.Rusiloski, K.D.Moore, D.A.Egolf. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1364 (1993)
97. C.F.Matta, N.Castillo, R.J.Boyd. *J. Chem. Phys.*, **125**, 204103 (2006)
98. R.D.Moreno, A.M.Graña, R.A.Mosquera. *Struct. Chem.*, **11**, 9 (2000)
99. M.Mandado, R.A.Mosquera, C.V.Alsenoy. *Tetrahedron*, **62**, 4243 (2006)
100. A.Vila, R.A.Mosquera. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11752 (2006)
101. P.George, M.Trachtman, C.W.Bock, A.M.Brett. *Tetrahedron*, **32**, 317 (1976)
102. U.Salzner, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10231 (1993)
103. A.Stash, V.Tsirelson. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 371 (2002)
104. E.A.Zhurova, V.G.Tsirelson, A.I.Stash, M.V.Yakovlev, A.A.Pinkerton. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20173 (2004)
105. E.A.Zhurova, A.I.Stash, V.G.Tsirelson, V.V.Zhurov, E.V.Bartashevich, V.A.Potemkin, A.A.Pinkerton. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14728 (2006)
106. Yu.V.Nelyubina, M.Yu.Antipin, E.L.Belokoneva, K.A.Lysenko. *Mendeleev Commun.*, **17**, 71 (2007)
107. I.S.Bushmarinov, M.Yu.Antipin, V.R.Akhmetova, G.R.Nadyrgulova, K.A.Lysenko. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5017 (2008)
108. E.Espinosa, E.Molins, C.Lecomte. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 170 (1998)
109. E.Espinosa, I.Alkorta, I.Rozas, J.Elguero, E.Molins. *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 457 (2001)
110. R.F.W.Bader, A.Larouche, C.Gatti, M.T.Carroll, P.J.MacDougall, K.B.Wiberg. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1142 (1987)
111. R.F.W.Bader, C.F.Matta. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8385 (2004)
112. F.De Proft, C.Van Alsenoy, A.Peeters, W.Langenaker, P.J.Geerlings. *Comput. Chem.* **23**, 1198 (2002)
113. F.Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, New York, 1999
114. C.F.Guerra, J.-W.Handgraaf, E.J.Baerends, F.Bickelhaupt. *J. Comput. Chem.*, **25**, 189 (2003)
115. J.M.Brom, B.J.Schmitz, J.D.Thompson, C.J.Cramer, D.G.Truhlar. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6483 (2003)
116. R.F.W.Bader, J.R.Cheeseman, K.E.Laidig, K.B.Wiberg, C.Brenemad. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6530 (1990)
117. S.Liem, P.L.A.Popelier. *J. Chem. Phys.*, **119**, 4560 (2003)
118. S.Liem, P.L.A.Popelier. *J. Chem. Theor. Comput.*, **4**, 353 (2008)
119. M.G.Darley, P.L.A.Popelier. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12954 (2008)
120. X.Fradera, M.A.Austen, R.F.W.Bader. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 304 (1999)
121. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S.S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regia, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople. *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003
122. A.A.Granovsky. *PC GAMESS version 7.1*; <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
123. *Jaguar 6.5*; Schrödinger, LLC, Portland, OR, 1991–2005
124. G.te Velde, F.M.Bickelhaupt, E.J.Baerends, C.Fonseca Guerra, S.J.A.van Gisbergen, J.G.Snijders, T.Ziegler. *J. Comput. Chem.*, **22**, 931 (2001)
125. Y.Shao, L.Fusti-Molnar, Y.Jung, J.Kusmann, C.Ochsenfeld, S.T.Brown, A.T.B.Gilbert, L.V.Slipchenko, S.V.Levchenko, D.P.O'Neill, R.A.Distasio Jr., R.C.Lochan, T.Wang, G.J.O.Beran, N.A.Besley, J.M.Herbert, C.Y.Lin, T.Van Voorhis, S.H.Chien, A.Sodt, R.P.Steele, V.A.Rassolov, P.E.Maslen, P.P.Korambath, R.D.Adamson, B.Austin, J.Baker, E.F.C.Byrd, H.Dachsel, R.J.Doerksen, A.Dreuw, B.D.Dunietz, A.D.Dutoi, T.R.Furlani, S.R.Gwaltney, A.Heyden, S.Hirata, C.-P.Hsu, G.Kedziora, R.Z.Khalliulin, P.Klunzinger, A.M.Lee, M.S.Lee, W.Liang, I.Lotan, N.Nair, B.Peters, E.I.Proynov, P.A.Pieniazek, Y.M.Rhee, J.Ritchie, E.Rosta, C.D.Sherrill, A.C.Simmonett, J.E.Subotnik, H.L.Woodcock III, W.Zhang, A.T.Bell, A.K.Chakraborty, D.M.Chipman, F.J.Keil, A.Warshel, W.J.Hehre, H.F.Schaefer III, J.Kong, A.I.Krylov, P.M.W.Gill, M.Head-Gordon. *Phys. Chem. Phys.*, **8**, 3172 (2006)
126. R.Ahlrichs, M.Bär, M.Häser, H.Horn, C.Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989)
127. F.W.Biegler-König, R.F.W.Bader, T.Tang. *J. Comput. Chem.*, **13** (1982)
128. G.Kresse, J.Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**, RC558 (1993)
129. G.Kresse. Ph.D. Thesis. Technische Universität Wien, Wien, 1993
130. G.Kresse, J.Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15 (1996)
131. G.Kresse, J.Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996)
132. O.K.Andersen, O.Jepsen, D.Glotz. *Highlights of Condensed Matter Theory*. (Eds F.Bassani, F.Funi, M.P.Tossi). North-Holland, Amsterdam, 1985
133. O.K.Andersen. *The Electronic Structure of Complex Systems*. (Eds P.Phariseau, W.M.Tammerman). Plenum, New York, 1983
134. O.K.Andersen, O.Jepsen. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2571 (1984)
135. K.Andersen, Z.Pawlowska, O.Jepsen. *Phys. Rev. B*, **34**, 5253 (1986)
136. X.Gonze, J.-M.Beuken, R.Caracas, F.Detraux, M.Fuchs, G.-M.Rignanese, L.Sindic, M.Verstraete, G.Zerah, F.Jollet, M.Torrent, A.Roy, M.Mikami, Ph.Ghosez, J.-Y.Raty, D.C.Allan. *Comput. Mater. Sci.*, **25**, 478 (2002)
137. K.Schwarz, P.Blaho. *Comput. Mater. Sci.*, **28**, 259 (2003)
138. R.Dovesi, V.R.Saunders, C.Roetti, R.Orlando, C.M.Zicovich-Wilson, F.Pascale, B.Civalleri, K.Doll, N.M.Harrison, I.J.Bush, Ph.D'Arco, M.Llunell. *CRYSTAL06 User's Manual*. University of Torino, Torino, 2006
139. S.J.van Reeuwijk, K.G.van Beek, D.Feil. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10901 (2000)

140. T.A.Keith. AIMAll. 2008 (aim.tkgristmill.com)
141. P.L.A.Popelier. *Comput. Phys. Commun.*, **93**, 212 (1996)
142. F.Biegler-König, J.Schönbohm, D.Bayles. *J. Comput. Chem.*, **22**, 545 (2001)
143. M.Kohout. BASIN. Version 2.4. Max-Planck-Institut für Chemische Physikfester Stoffe, Dresden, Germany, 2002
144. E.Sanville, S.D.Kenny, R.Smith, G.Henkelman. *J. Comput. Chem.*, **28**, 899 (2007)
145. A.Volkov, P.Macchi, L.J.Farrugia, C.Gatti, P.Mallinson, T.Richter, T.Koritsansky. *XD2006 — a Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors*, 2006
146. В.В.Левин, А.Д.Дильман, А.А.Корлюков, П.А.Беляков, М.И.Стручкова, М.Ю.Антипин, В.А.Тартаковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1345 (2007)
147. A.A.Korlyukov, S.A.Pogozhikh, Yu.E.Ovchinnikov, K.A.Lyssenkov, M.Yu.Antipin, A.G.Shipov, O.A.Zamyshlyeva, E.P.Kramarova, V.V.Negrebetsky, I.P.Yakovlev, Yu.I.Baukov. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3962 (2006)
148. E.A.Komissarov, Yu.I.Baukov, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, V.V.Negrebetsky, A.A.Korlyukov. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **63**, m144 (2007)

ATOMIC ENERGY IN THE «ATOMS IN MOLECULES» THEORY AND ITS USE FOR SOLVING CHEMICAL PROBLEMS

I.S.Bushmarinov, K.A.Lyssenkov, M.Yu.Antipin

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5085*

The theoretical and practical aspects of the use of atomic energy in R.Bader's theory of atoms in molecules for solving problems of physical and structural chemistry are considered.

Bibliography — 148 references.

Received 19th December 2008