

03,04,07

Сжимаемость и электронные свойства цианидов металлов

© Д.В. Корабельников, И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2021 г.

В окончательной редакции 3 марта 2021 г.

Принята к публикации 8 марта 2021 г.

Сжимаемость и электронные свойства цианидов металлов исследованы на основе теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Показано, что цианид золота имеет низкую линейную сжимаемость (менее 0.1% при давлении 1 GPa) и высокий линейный модуль (~ 1200 GPa) вдоль цепочек $-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-$. Цианид серебра демонстрирует отрицательную линейную сжимаемость, которая коррелирует со сжимаемостью координационных связей $\text{Ag}-\text{N}$. Для цианида натрия линейная сжимаемость вдоль ковалентных связей $\text{C}-\text{N}$ больше, чем для цианидов золота и серебра, тогда как упругая анизотропия меньше. В отличие от цианида натрия, для цианидов золота и серебра катион-анионные связи ($\text{Au}-\text{N}$, $\text{Au}-\text{C}$ и $\text{Ag}-\text{N}$, $\text{Ag}-\text{C}$) имеют частично ковалентную природу, а верхние валентные состояния отвечают преимущественно состояниям катионов. Ширина запрещенной зоны цианида золота меньше, чем для цианидов серебра и натрия. Ширины запрещенных зон цианидов золота и серебра существенно уменьшаются с ростом давления, что указывает на возможность металлизации при достаточно высоких давлениях.

Ключевые слова: цианиды металлов, сжимаемость, давление, ширина запрещенной зоны, теория функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51036.044

1. Введение

Цианиды металлов применяют для извлечения золота и серебра из руд, для повышения твердости и износостойчивости стали. Кроме того, цианиды металлов находят применение в электрохимии (в составе электролитов для гальванического покрытия деталей напылением из золота и серебра) и в органическом синтезе.

Цианиды металлов являются ионно-молекулярными соединениями с молекулярными цианид-анионами CN^- и катионами металлов M^+ . При нормальных условиях AgCN кристаллизуется в тригональную структуру (пространственная группа $R\bar{3}m$), тогда как AuCN является гексагональным кристаллом с пространственной группой $P6mm$ [1]. Цианиды серебра и золота имеют полимерную цепочечную структуру, сформированную линейными цепями $-\text{Ag}-\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}-$ ($-(\text{Ag}-\text{CN})-_n$) и $-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-$ ($-(\text{Au}-\text{CN})-_n$), соответственно (рис. 1). Цианид натрия при нормальных условиях имеет кубическую структуру, тогда как его низкотемпературная фаза (при $T < 180$ K) относится к ромбической системе (группа $Pmmn$) [2]. Элементарная ячейка NaCN содержит две формульные единицы (рис. 1).

Влияние давления на структуру AgCN , AuCN и ромбической фазы NaCN не изучено. Цианиды серебра и золота проявляют отрицательное тепловое расширение (ОТР) вдоль цепочек $-(\text{M}-\text{CN})-_n$ [3]. Материалы с ОТР весьма привлекательны для применения в воло-

конной оптике, электронике и различных покрытиях с заданным коэффициентом теплового расширения [4–6]. Также ОТР материалы имеют потенциал для дизайна термомеханических приводов [7]. Как известно, тепловое расширение обусловлено ангармонизмом колебаний (характеризуется параметрами Грюнайзена), вызывающим тепловое давление, а также упругим откликом решетки на это тепловое давление [8]. В ряде случаев тела наряду с ОТР проявляют отрицательную линейную сжимаемость (ОЛС) [9–11]. Возможны корреляции между упругими и тепловыми свойствами, в частности между ОТР и ОЛС [12–14]. Таким образом, цианиды являются перспективными объектами для поиска у них аномальных механических свойств. ОЛС-материалы являются редкими, а их поиск и исследование в последние годы активно ведутся [15–22]. Интерес представляет предсказание возможности аномальной линейной сжимаемости в цианидах. Ковалентные кристаллы, как правило, обладают низкой сжимаемостью и высокой твердостью [23]. Так, объемные модули алмаза и кубического нитрида бора (BN) составляют 443 и 369 GPa, соответственно [23]. Различные аллотропные модификации нитрида углерода (C_3N_4) также имеют объемные модули выше 320 GPa [23,24]. Таким образом, можно предположить, что сжимаемость цианидов металлов в направлении ковалентных связей $\text{C}-\text{N}$ будет мала. При этом интересна роль и природа связей $\text{M}-\text{N}$ и $\text{M}-\text{C}$ в цепочках $-(\text{M}-\text{CN})-_n$. Экспериментальные исследования цианида золота указывают на существенное уменьшение

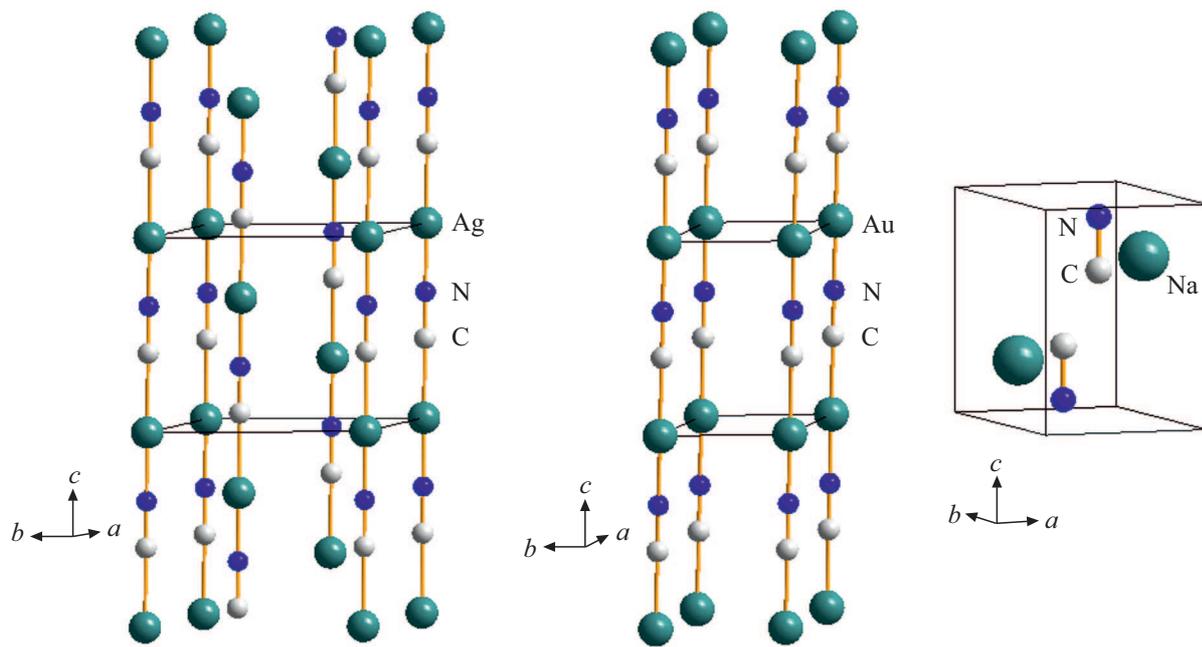


Рис. 1. Структура цианидов AgCN, AuCN и NaCN.

его ширины запрещенной зоны с ростом давления и металлизацию при 10 GPa [25]. Влияние давления на ширину запрещенной зоны цианидов серебра и натрия не изучено. Топологический анализ электронной плотности MCN не проводился.

Расчеты, основанные на теории функционала плотности (DFT), позволяют моделировать кристаллическую структуру и свойства твердых тел (в том числе в условиях внешнего давления) в хорошем согласии с экспериментальными данными [26–33]. Более того, компьютерное моделирование применяется для прогнозирования и дизайна новых материалов [34,35]. Целью настоящей работы является исследование сжимаемости и электронных свойств цианидов металлов с помощью DFT расчетов.

2. Метод расчета

В настоящей работе DFT-расчеты кристаллической структуры и электронных свойств выполнены с помощью программы CRYSTAL [36]. В вычислениях использовались базисные наборы атомных орбиталей [37–40] и обменно-корреляционный функционал PBE [41]. Для расчетов ширины запрещенной зоны также применялся гибридный функционал B3LYP [42]. Дисперсионная поправка Гримма DFT-D3(BJ) [43, 44] использовалась для того, чтобы учесть дисперсионные взаимодействия. Первопринципное определение кристаллической структуры было проведено путем минимизации полной энергии, межатомных сил и смещений. Допускалась релаксация всех атомов и параметров решетки согласно алгоритму Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [45]. Сходи-

мость по энергии была лучше чем 10^{-7} eV. Зависимости от давления рассчитывались согласно работе [46]. Химическая связь изучалась на основе квантовой теории атомов в молекулах (QTAИМ) Бейдера [47]. Энергии межатомных взаимодействий оценивались с использованием плотности потенциальной энергии в критических точках связи [48]. Код TOPOND [49] использовался для QTAИМ топологического анализа электронной плотности.

3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 для цианидов металлов при нормальном давлении приведены рассчитанные структурные параметры в сравнении с экспериментальными данными [1,2]. Вычисленные величины постоянных решетки a, b, c от-

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные параметры элементарной ячейки для цианидов металлов MCN ($M = \text{Ag, Au, Na}$)

Цианид	Метод	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
AgCN	Расчет	5.947	5.947	5.348
	эсп. [1]	5.996	5.996	5.259
AuCN	Расчет	3.378	3.378	5.147
	эсп. [1]	3.396	3.396	5.092
NaCN	Расчет	3.613	5.475	4.849
	эсп. [2]	3.630	5.450	4.850

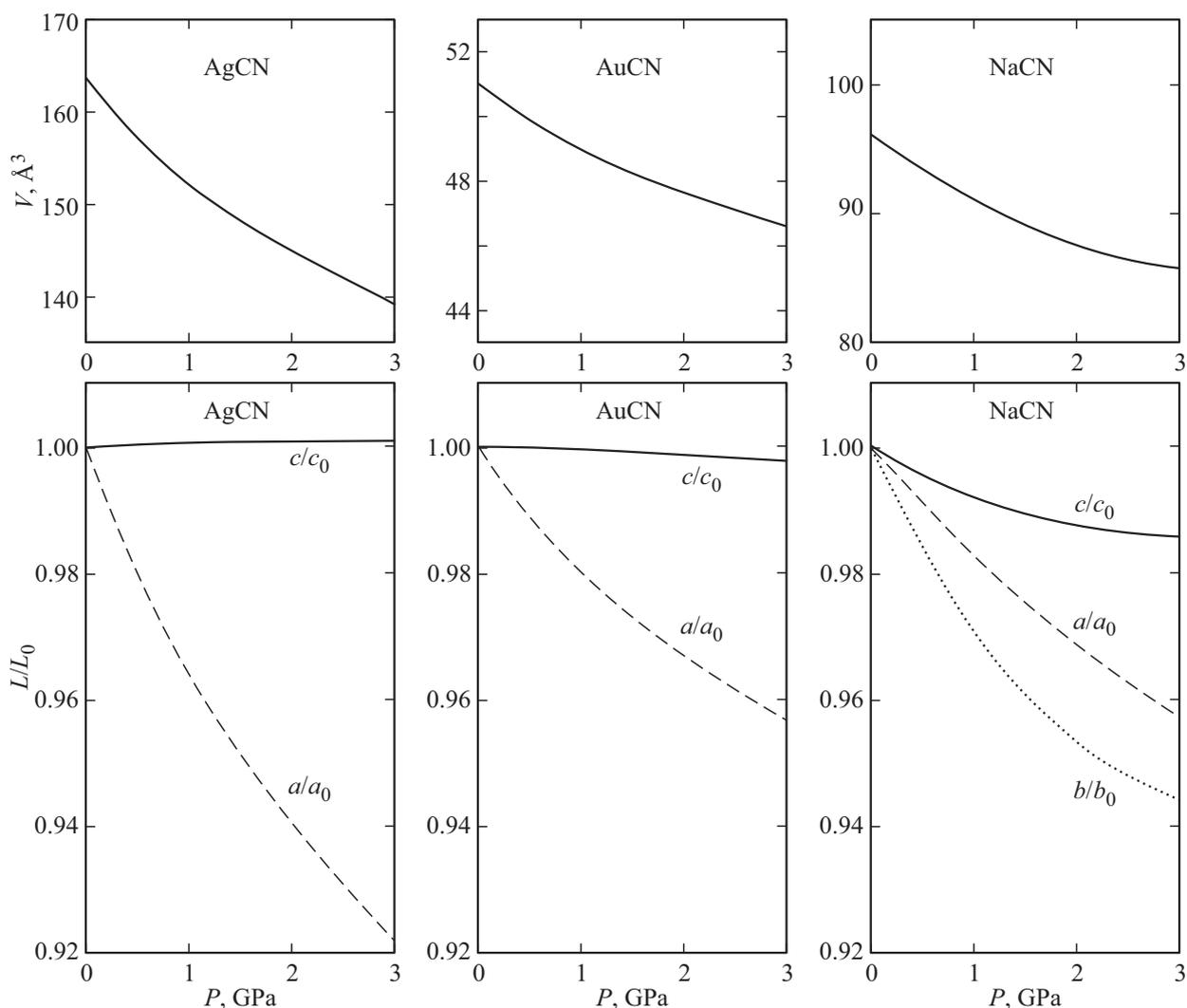


Рис. 2. Рассчитанные зависимости от давления объема V и относительных параметров решетки a/a_0 (штриховые), b/b_0 (пунктирные), c/c_0 (сплошные) для цианидов металлов.

личаются от их экспериментальных значений менее чем на 2%.

На рис. 2 показаны рассчитанные зависимости от давления параметров решетки и объема для цианидов серебра, золота и натрия.

Цианид серебра имеет наибольший объем (на формульную единицу) и наименьший модуль объемного сжатия 11.1 GPa. Объемный модуль цианида золота 20.1 GPa больше чем для цианида натрия (14.3 GPa), что может быть обусловлено различием природы межатомных взаимодействий. Из рис. 2 видно, что линейная сжимаемость цианидов металлов сильно анизотропна, в особенности для AgCN и AuCN. Так, давление 1 GPa вызывает сжатие цианида золота вдоль цепочек $-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-$ (вдоль оси c) менее чем 0.1%. Соответствующий линейный модуль для AuCN составляет ~ 1200 GPa и сопоставим с линейными модулями алмаза и нитрида бора [23]. С другой стороны сжимаемость AuCN вдоль осей a и b на порядок больше ($\sim 2\%$

при $P = 1$ GPa). С ростом давления параметр c цианида серебра увеличивается (рис. 2). Таким образом, давление вызывает увеличение линейных размеров AgCN вдоль цепочек $-\text{Ag}-\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}-$. Известно, что материалы с таким аномальным поведением (отрицательная линейная сжимаемость) весьма привлекательны для применения в датчиках давления, несжимаемых композитах [15]. Для цианида натрия линейная сжимаемость вдоль ковалентных связей $\text{C}-\text{N}$ цианид-анионов (вдоль оси c) меньше чем вдоль a и b , однако она на порядок больше, чем для цианидов золота и серебра. Таким образом, упругая анизотропия для NaCN меньше чем для AgCN и AuCN.

На рис. 3 приведены вычисленные зависимости от давления для длин связей $\text{M}-\text{N}$ и $\text{M}-\text{C}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Na}$) цианидов серебра, золота и натрия. Видно, что для AgCN и AuCN длины связей $\text{M}-\text{N}$ с ростом давления изменяются в значительно большей степени, чем длины связей $\text{M}-\text{C}$. При этом длина связи $\text{Ag}-\text{N}$ увеличивает-

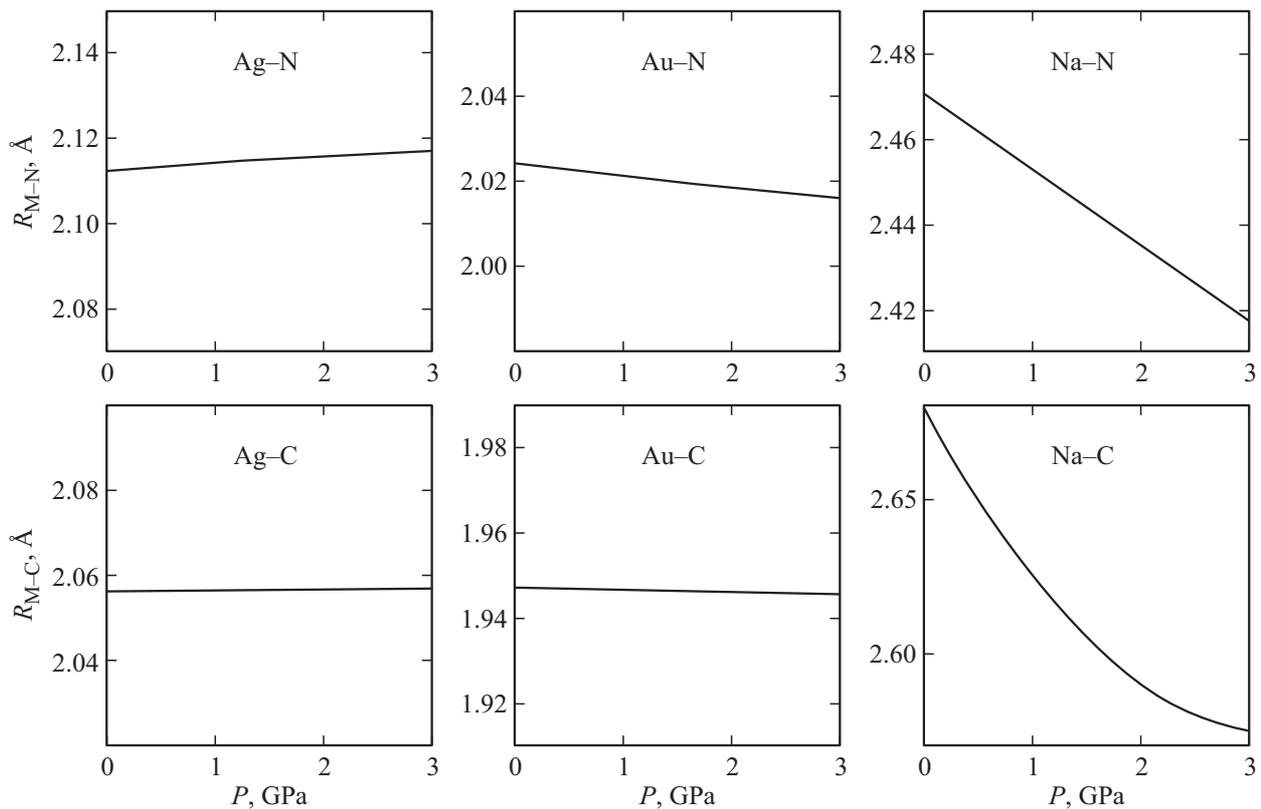


Рис. 3. Рассчитанные зависимости от давления для длин связей М–N и М–С (M = Ag, Au, Na) цианидов металлов.

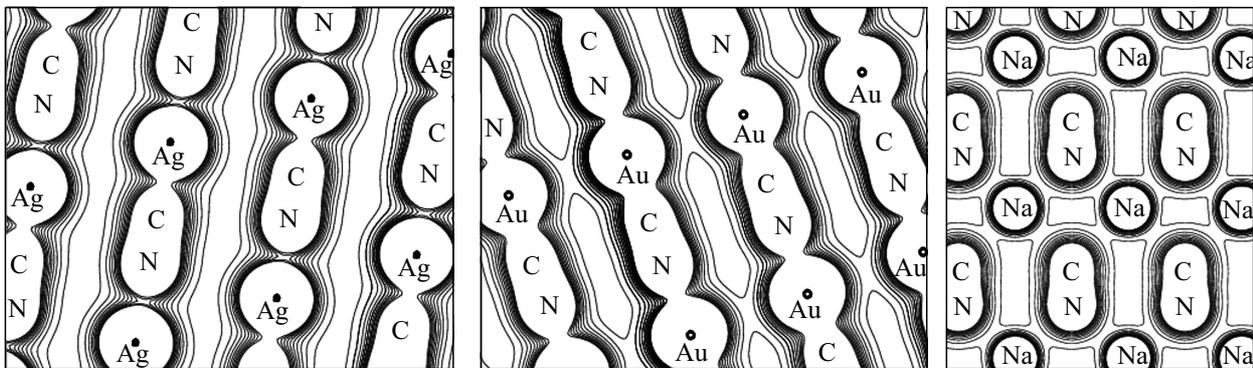


Рис. 4. Карты электронной плотности цианидов металлов.

ся под давлением (рис. 3). Таким образом, отрицательная линейная сжимаемость цианида серебра коррелирует со сжимаемостью его координационных связей Ag–N. Для цианида натрия давление вызывает значительно большее изменение длин связей М–N и М–С, чем для AgCN и AuCN. При этом межатомные расстояния Na–C уменьшаются даже сильнее ($0.04 \text{ \AA}/\text{GPa}$), чем расстояния Na–N ($0.02 \text{ \AA}/\text{GPa}$). Длина связи N–C для цианидов составляет $\sim 1.2 \text{ \AA}$ и почти не меняется с ростом давления по сравнению со связями М–N.

На рис. 4 показаны распределения электронной плотности цианидов серебра, золота и натрия.

Видно, что в цианидах серебра и золота для цианоангрупп и катионов металлов характерно наличие большого числа общих контуров. Интересно отметить наличие общего контура для катионов золота соседних цепочек –Au–CN–Au–CN–. В отличие от цианидов серебра и золота, для катионов и анионов цианида натрия имеет место только один общий контур. Далее в настоящей работе на основе QTAИМ теории Бейдера был проведен топологический анализ электронной плотности для количественного исследования катион-анионных и катион-катионных взаимодействий в цианидах металлов. Такой QTAИМ анализ позволяет установить наличие

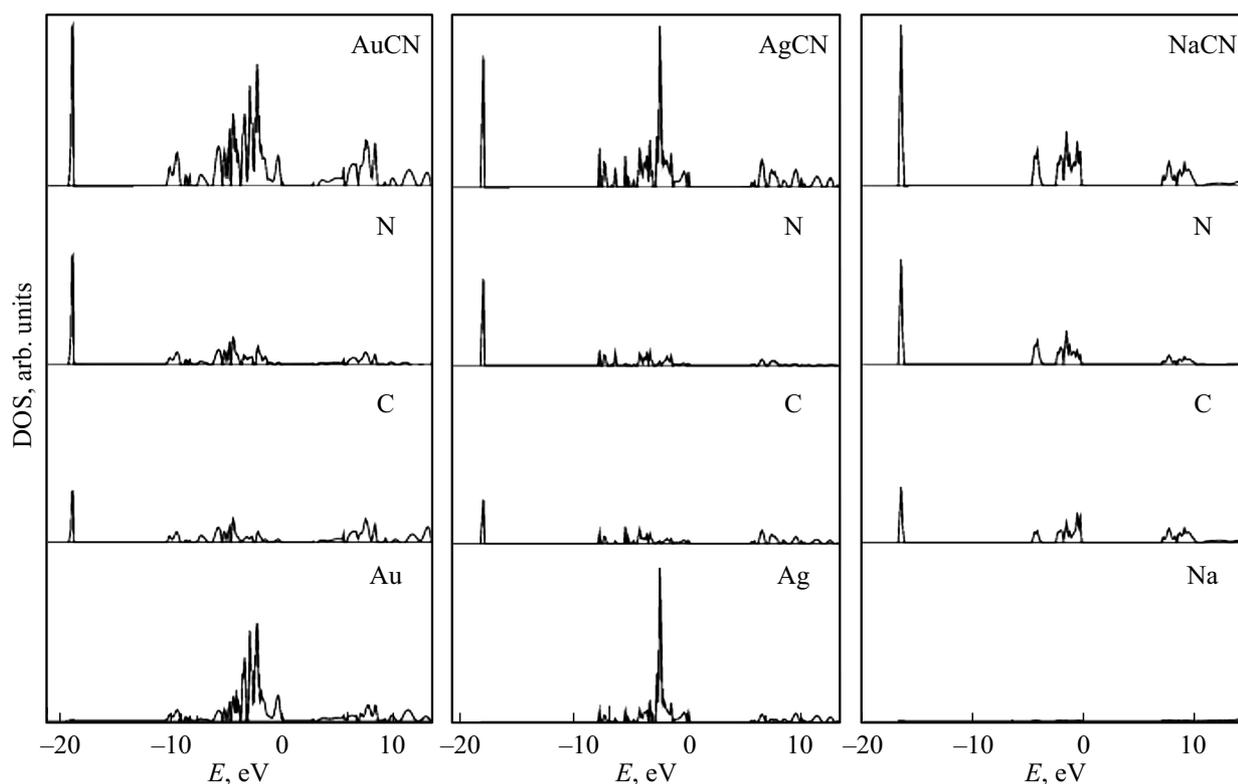


Рис. 5. Полные и парциальные плотности электронных состояний цианидов металлов.

связывающих взаимодействий, а также определить их природу и энергии [50–56]. В табл. 2 приведены значения электронной плотности ρ_c , лапласиана $\Delta\rho_c$ и плотности энергии H_c в критических точках связей $M \cdots M$, $M-C$ и $M-N$, а также соответствующие энергии взаимодействий E_{int} .

Взаимодействия, характеризуемые положительными величинами как лапласиана $\Delta\rho_c$, так и плотности энергии H_c , относят к взаимодействиям типа закрытых оболочек (электростатические, дисперсионные) [50–53]. Из табл. 2 видно, что к таким взаимодействиям относятся связи $Na-C$, $Na-N$ и $Au \cdots Au$. Известно, что взаимодействия промежуточного типа (частично ковалент-

ные, слабые ковалентные), имеющие ковалентную компоненту, характеризуются отрицательными величинами H_c при положительных значениях $\Delta\rho_c$ [51–53]. Таким образом, в отличие от цианида натрия, катион-анионные взаимодействия (связи $M-C$ и $M-N$) в цианидах золота и серебра имеют частично ковалентную природу. Взаимодействия между катионами (металлофильные) имеют место только для цианида золота (ауروفильные взаимодействия $Au \cdots Au$ с энергиями 12 kJ/mol). Из табл. 2 видно, что энергии катион-анионных взаимодействий в цианидах золота и серебра на порядок больше, чем для цианида натрия. При этом для цианида золота энергии связей $M-C$ и $M-N$ наиболее значительны.

На рис. 5 изображены полные плотности электронных состояний MCN ($M=Au, Ag, Na$) и их парциальные вклады от атомов M, C и N . Энергия самых верхних занятых состояний положена равной нулю.

Видно, что верхние валентные состояния цианидов золота и серебра формируются в основном состояниями катионов (Au и Ag) при энергиях от нуля до -10.1 и -7.7 eV соответственно. Наоборот, верхние валентные состояния цианида натрия отвечают гибридованным состояниям углерода и азота при энергиях от нуля до -4.4 eV. Общим для валентной области цианидов золота, серебра и натрия является пик анионных состояний при энергиях 18.7, 17.7 и 16.3 eV соответственно.

Известно, что в ряде случаев градиентные функционалы, в частности функционал PBE [41], приводят к

Таблица 2. Топологические параметры электронной плотности в критических точках катион-анионных и катион-катионных взаимодействий для цианидов металлов

MCN	Связи А–В	ρ_c , а.е.	$\Delta\rho_c$, а.е.	H_c , а.е.	E_{int} , kJ/mol
AgCN	Ag–C	0.108	0.307	–0.0408	208
	Ag–N	0.084	0.400	–0.0149	170
AuCN	Au–C	0.152	0.357	–0.0687	298
	Au–N	0.115	0.516	–0.0286	245
	$Au \cdots Au$	0.014	0.051	0.0019	11.7
NaCN	Na–C	0.012	0.058	0.0026	12.1
	Na–N	0.016	0.083	0.0036	17.8

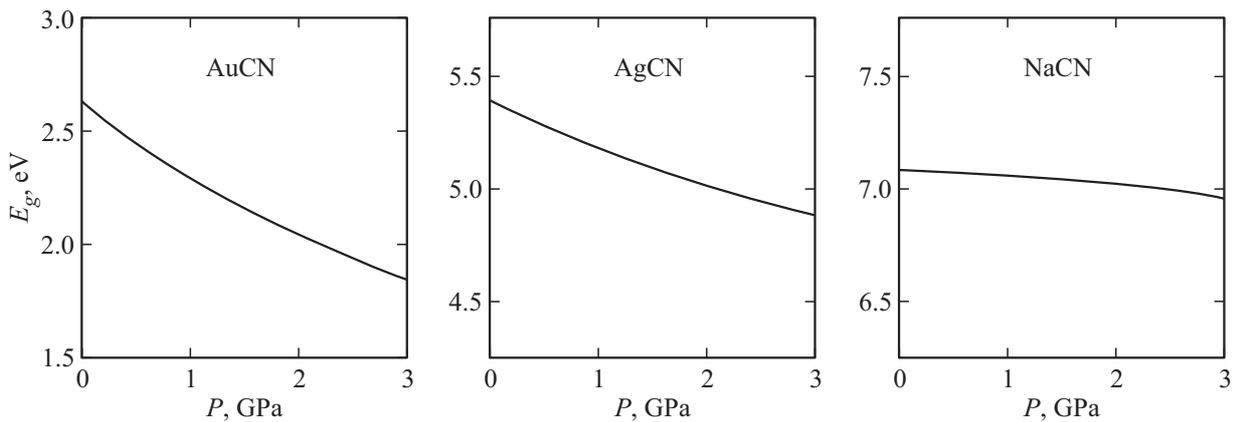


Рис. 6. Зависимости от давления для ширины запрещенных зон цианидов металлов.

недооценке значений ширины запрещенной зоны. В этом случае лучшего согласия с экспериментом позволяют добиться так называемые гибридные функционалы. Ширина запрещенной зоны, вычисленная нами с помощью гибридного функционала B3LYP [42], для цианида золота составляет 2.64 eV, что хорошо согласуется с ее экспериментальным значением при нормальных условиях (2.35 eV [25]). Для цианидов серебра и натрия вычисленная в настоящей работе ширина запрещенной зоны равна 5.39 и 7.08 eV соответственно. Таким образом, ширина запрещенной зоны цианида золота меньше, чем для цианидов серебра и натрия. При этом наибольшая E_g отвечает NaCN.

Ширины запрещенных зон цианидов металлов при увеличении внешнего давления уменьшаются (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что ширины запрещенных зон цианидов золота и серебра с ростом давления уменьшаются значительно больше, чем для цианида натрия. Так, в линейной аппроксимации E_g для AuCN уменьшается как 0.261 eV/GPa, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $dE_g/dP = 0.25$ eV/GPa [25]. Таким образом, согласно нашим расчетам при давлении 10.1 GPa должна произойти металлизация цианида золота ($E_g = 0$ eV), что соответствует экспериментальным измерениям [25]. Для цианида серебра скорость изменения ширины запрещенной зоны с давлением (dE_g/dP) составляет 0.172 eV/GPa и металлизация для AgCN должна произойти при 31.3 GPa. С другой стороны, $dE_g/dP = 0.042$ eV/GPa для NaCN.

4. Заключение

С помощью программного пакета CRYSTAL вычислены параметры решетки, длины и энергии связей, зарядовые распределения и топологические параметры электронной плотности, полные и парциальные плотности электронных состояний, ширины запрещенных зон цианидов металлов MCN (M = Ag, Au, Na). В результате проведенных расчетов изучены структурные и электрон-

ные свойства цианидов металлов, а также влияние на них внешнего давления.

Вычисленные величины постоянных решетки согласуются с известными экспериментальными данными (отличия менее 2%). Выявлено, что цианид серебра имеет наименьший модуль объемного сжатия. Линейная сжимаемость цианидов металлов сильно анизотропна, в особенности для AgCN и AuCN. Линейный модуль вдоль цепочек $-Au-CN-Au-CN-$ сопоставим с линейными модулями алмаза и нитрида бора. Показано, что давление вызывает увеличение линейных размеров AgCN вдоль цепочек $-Ag-CN-Ag-CN-$. Таким образом, для AgCN характерна отрицательная линейная сжимаемость. Для цианида натрия линейная сжимаемость вдоль цианид-анионов меньше чем в других направлениях. Длина связи Ag-N увеличивается под давлением и, таким образом, отрицательная линейная сжимаемость цианида серебра коррелирует со сжимаемостью его координационных связей Ag-N. Установлено, что для цианида натрия давление вызывает значительно большее изменение длин связей M-N и M-C, чем для AgCN и AuCN.

Выявлено, что в отличие от цианида натрия, катион-анионные взаимодействия (связи M-C и M-N) в цианидах золота и серебра имеют частично ковалентную природу. Металлофильные взаимодействия имеют место только для цианида золота (аурофильные взаимодействия $Au \cdots Au$). Показано, что энергии катион-анионных взаимодействий в цианидах золота и серебра на порядок больше, чем для цианида натрия. При этом для цианида золота энергии связей M-C и M-N наиболее значительны.

Показано, что, в отличие от цианида натрия, верхние валентные состояния цианидов золота и серебра формируются в основном состояниями катионов. Вычисленная ширина запрещенной зоны цианида золота хорошо согласуется с ее экспериментальным значением. Установлено, что ширина запрещенной зоны цианида золота меньше, чем для цианидов серебра и натрия. Ширины запрещенных зон цианидов золота и серебра с ростом

внешнего давления уменьшаются значительно больше, чем для цианида натрия. Для цианида золота скорость изменения ширины запрещенной зоны с давлением (dE_g/dP) хорошо согласуется с экспериментальными данными. При достаточно больших давлениях возможна металлизация цианидов золота и серебра.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. A. Bowmaker, B.J. Kennedy, J.C. Reid. *Inorg. Chem.* **37**, 3968 (1998).
- [2] D. Fontaine. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences B* **281**, 443 (1975).
- [3] S.J. Hibble, J.B. Wood, E.J. Bilbe, A.H. Pohl, M.G. Tucker, A.C. Hannon, A.M. Chippindale. *Z. Kristallogr.* **225**, 457 (2010).
- [4] М.Ю. Петрушина, С.В. Коренев, Е.С. Дедова, А.И. Губанов. *Журн. структур. химии.* **61**, 1749 (2020).
- [5] K. Takenaka. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 013001 (2012).
- [6] W. Miller, C. Smith, D. Mackenzie, K. Evans. *J. Mater. Sci.* **44**, 5441 (2009).
- [7] D. Das, T. Jacobs, L.J. Barbour. *Nature Mater* **9**, 36 (2010).
- [8] R.W. Munn. *J. Phys. C* **5**, 535 (1972).
- [9] A.D. Fortes, E. Suard, K.S. Knight. *Science* **331**, 742 (2011).
- [10] S. Hodgson, J. Adamson, S. Hunt, M. Cliffe, A.B. Cairns, A.L. Goodwin. *Chem. Commun.* **50**, 5264 (2014).
- [11] K. Dolabdjian, A. Kobald, C.P. Romao, H. Meyer. *Dalton Trans.* **47**, 10249 (2018).
- [12] L. Wang, C. Wang, H. Luo, Y. Sun. *J. Phys. Chem. C* **121**, 333 (2017).
- [13] M.Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov. *J. Appl. Phys.* **108**, 063540 (2010).
- [14] C.P. Romao, S.P. Donegan, J.W. Zwanziger, M.A. White. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30652 (2016).
- [15] A.B. Cairns, A.L. Goodwin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20449 (2015).
- [16] W. Cai, A. Katrusiak. *Nature Commun.* **5**, 4337 (2014).
- [17] P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, J. Juan-Alcaniz, F. Kapteijn, F.-X. Coudert, J. Gascon. *Cryst. Eng. Commun.* **17**, 276 (2015).
- [18] S. Duyker, V. Peterson, G. Kearley, A. Studer, C. Kepert. *Nature Chem.* **8**, 270 (2016).
- [19] H. Wang, M. Feng, Y. Wang, Z. Gu. *Sci. Rep.* **6**, 26015 (2016).
- [20] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 33126 (2016).
- [21] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. A* **121**, 6481 (2017).
- [22] S. Sobczak, A. Porolniczak, W. Cai, A. Gadysiak, V.I. Nikolayenko, D. Castell, L. Barbour, A. Katrusiak. *Chem. Commun.* **56**, 4324 (2020).
- [23] A.Y. Liu, M.L. Cohen. *Science* **245**, 841 (1989).
- [24] Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, Y. Yang. *Materials* **9**, 427 (2016).
- [25] R.S. Bradley, D.C. Munro, P.S. Spencer. *Phys. Status Solidi* **36**, K51 (1969).
- [26] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- [27] D.C. Sorescu, B.M. Rice. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6734 (2010).
- [28] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue. *J. Chem. Phys.* **138**, 184705 (2013).
- [29] S. Hunter, P. Coster, A. Davidson, D. Millar, S. Parker, W. Marshall, R. Smith, C. Morrison, C. Pulham. *J. Phys. Chem. C* **119**, 2322 (2015).
- [30] I.A. Fedorov, Yu.N. Zhuravlev. *Chem. Phys.* **436**, 1 (2014).
- [31] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids.* **87**, 38 (2015).
- [32] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **59**, 248 (2017).
- [33] I.A. Fedorov. *Comput. Mater. Sci.* **139**, 252 (2017).
- [34] A.R. Oganov, C.W. Glass. *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 064210 (2008).
- [35] A.G. Kvashnin, Z. Allahyari, A.R. Oganov. *J. Appl. Phys.* **126**, 040901 (2019).
- [36] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1360 (2018).
- [37] E. Apra, E. Stefanovich, R. Dovesi, C. Roetti. *Chem. Phys. Lett.* **186**, 329 (1991).
- [38] P.J. Hay, W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985)
- [39] R. Dovesi, C. Roetti, C. Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. *Chem. Phys.* **156**, 11 (1991)
- [40] C. Gatti, V.R. Saunders, C. Roetti. *J. Chem. Phys.* **101**, 10686 (1994).
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [42] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [43] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [44] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
- [45] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [46] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *RSC Advances* **10**, 42204 (2020).
- [47] R.F.W. Bader. *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
- [48] A.O. Borissova, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipind, K.A. Lyssenko. *J. Phys. Chem. A* **112**, 11519 (2008).
- [49] C. Gatti, S. Casassa. *TOPOND14 User's Manual.* CNR-ISTM Milano, Milano (2014).
- [50] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules — A Quantum Theory.* Oxford University Press, Oxford (1990).
- [51] D. Cremer, E. Kraka. *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 627 (1984).
- [52] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins. *J. Chem. Phys.* **117**, 5529 (2002).
- [53] C. Gatti. *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
- [54] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170 (1998).
- [55] 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).
- [56] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *RSC Advances.* **9**, 12020 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская