

پیوندهای تترلی؛ مطالعه‌ای بر اساس لاپلاسی چگالی الکترونی و اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده

کیامرث اسکندری* و سحر سلطانی راد

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، 84156-83111

(تاریخ دریافت: 1400/1/16 تاریخ پذیرش: 1400/2/31)

پیوند تترل برهمکنشی غیرکوالانسی است که میان مولکولی دارای اتم تترل (اتم‌های گروه 14 جدول تناوبی) و یک گونه الکترون‌دهنده رخ می‌دهد. در این پژوهش، کمپلکس‌های $\text{FH}_3\text{T}^{\cdots}\text{NCH}$ و $\text{ClH}_3\text{T}^{\cdots}\text{NCH}$ (که در آنها T یکی از اتم‌های C، Si یا Ge می‌باشد) به عنوان نمونه‌هایی از پیوند تترل مورد بررسی قرار می‌گیرد. توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که می‌توان پیوندهای تترل را همچون پیوندهای هالوژنی و نیکوژنی در دسته برهمکنش‌های "لومپ-هول" طبقه بندی نمود. در لایه ظرفیت اتم تترل این مولکول‌ها، ناحیه‌ای با تهی شدگی الکترون (هول) وجود دارد که می‌تواند با لومپ (ناحیه انباشتگی الکترون) در NCH برهمکنش جاذبه ایجاد کند. بررسی برهمکنش‌ها در مقیاس اتمی و بر پایه روش اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده نشان می‌دهد که برهمکنش جفت اتم‌های تترل-نیتروژن به‌طور عمده جاذبه الکتروستاتیکی می‌باشد و اثرهای کوانتومی سهم ناچیزی در جاذبه میان این اتم‌ها بازی می‌کنند. برهمکنش میان اتم نیتروژن NCH و هیدروژن‌های FH_3T یز نقش پر رنگی در تشکیل کمپلکس‌های تترل بازی می‌کنند. این برهمکنش‌ها در کمپلکس کربن از طریق جاذبه الکتروستاتیک کلاسیک به تشکیل برهمکنش کمک می‌کنند، در حالی‌که کمپلکس‌های سیلیسیم و ژرمانیم با سهم کوانتومی خود منجر به پایداری بیشتر کمپلکس می‌شوند.

کلید واژه: اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده، پیوند تترل، پیوند غیرکوالانسی، لاپلاسی چگالی الکترونی

مقدمه

گروه‌های پژوهشی زیادی ماهیت پیوندهای تترلی را بررسی کرده‌اند. شیر با استفاده از نقشه‌های پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) و همچنین روش اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) این پیوندها را بررسی و با دیگر پیوندهایی که جز پیوندهای حفره سیگما (σ -hole) محسوب می‌شوند، مقایسه نموده است [37]. مانی و آرونان با استفاده از روش کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (QTAIM) این پیوندها را مطالعه نموده‌اند [38]. پنداس و همکارانش نیز با بهره‌گیری از اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده (IQA) انرژی اتصال میان تعدادی مولکول الکترون‌دهنده و برخی مولکول‌های دارای اتم تترل را محاسبه و تحلیل نموده‌اند [39]. در این مقاله، تلاش می‌شود با استفاده از توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی، چگونگی تشکیل این پیوندها بررسی و با دیگر پیوندهای غیرکوالانسی مقایسه شود. همچنین ماهیت این پیوندها در مقیاس اتمی و بر پایه اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده بررسی گردد. در اینجا، نه انرژی اتصال میان دو مولکول، بلکه برای درک بهتر نقش اتم‌های مختلف مولکول در تشکیل پیوند، برهمکنش‌های میان اتمی مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

بخش نظری و محاسبات

ساختارهای مولکولی با نرم‌افزار گوسین 09 [40] بهینه گردید و تابع‌های موج مورد نیاز به‌دست آمدند. برای یافتن بهترین ساختار هندسی، سطح محاسبات $MP2/aug-cc-pvtz$ انتخاب شد. پیش از این، نشان داده شده بود که این سطح از محاسبات، نتایج قابل قبولی را برای پیوندهای تترل ارائه می‌دهد [27]. محاسبه لاپلاسی چگالی الکترونی و رسم کانتورهای آن با استفاده از نرم‌افزار AIMALL [41] انجام گرفته است. کد محاسباتی PROMOLDEN [42] برای انتگرال‌گیری روی بیسین-های اتمی و محاسبات اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده به‌کار گرفته شد. از آنجا که در حال حاضر، محاسبات اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده تنها برای تابع موج به‌دست آمده از روش هارتری-فاک و تعداد محدودی از روش‌های DFT امکان‌پذیر می‌باشد، تابع‌های موج به‌دست آمده در سطح $M06-2X/aug-cc-pvtz$ برای محاسبه جمله‌های اتم‌های

پیوند غیر کوالانسی گونه‌ای از پیوندهای شیمیایی است که بر خلاف پیوندهای کوالانسی، از به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها به‌وجود نمی‌آید. در حقیقت، این پیوندها ناشی از نیروهای بین‌مولکولی هستند [4-1]. پیوندهای غیرکوالانسی بازه وسیعی شامل پیوندهای کئوردیناسیونی با قدرت پیوندی متجاوز از صدها کیلوژول تا پیوندهای ضعیفی همچون برهمکنش‌های واندروالس با قدرت پیوند در حد چند ژول-را شامل می‌شوند. اگرچه در بین پیوندهای غیرکوالانسی، پیوندهای هیدروژنی بیشترین توجه را به خود اختصاص داده‌اند، اما نمی‌توان از اهمیت دیگر پیوندهای غیرکوالانسی همچون پیوندهای هالوژنی [5-7]، نیکوژنی [8-10]، کالکوژنی [11-15] و بریلیومی [16-20] چشم‌پوشی کرد. این پیوندها نقش بسیار مهمی در شاخه‌های مختلف دانش همچون زیست‌شیمی، شیمی درشت‌مولکول‌ها، مهندسی بلور و زیست‌شناسی مولکولی بازی می‌کنند [21-26]. در این مقاله، به بررسی یک نمونه دیگر از این پیوندها که بین اتم‌های گروه چهاردهم جدول تناوبی از یک طرف و یک گونه الکترون-دهنده از طرف دیگر ایجاد می‌شود، خواهیم پرداخت. معمولاً برهمکنش‌های میان اتم‌های این گروه با آنیون‌ها یا مولکول‌های دهنده الکترون، "پیوند تترلی" نامیده می‌شود [14 و 27-29]. اتم کربن شناخته‌شده‌ترین عنصر گروه چهاردهم-هنگامی که به گروه‌هایی با قدرت الکترون‌کشندگی زیاد متصل می‌شود، می‌تواند با گونه‌های الکترون‌دهنده برهمکنش و پیوند تترلی را ایجاد نماید [30 و 31]. برخی شواهد تجربی نیز وجود چنین پیوندهایی را تایید می‌کند [30 و 32-34]. به دلیل فراوانی گروه‌های الکیل متصل به اتم‌های با قدرت الکترون‌کشندگی بالا در مولکول‌های زیستی و آلی، برهمکنش‌های تترل، هر چند ضعیف، متداول بوده و نقش مهمی را در عملکرد این مولکول‌ها بر عهده دارند [35 و 36]. دیگر اتم‌های گروه چهاردهم مانند سیلیسیم و ژرمانیم نیز همانند اتم کربن توانایی تشکیل پیوند تترلی را دارند [27].

نیز نامیده می‌شود، یک بیشینه در L می‌باشد و نشان دهنده انباشتگی بار در آن نقطه است. نقاط بحرانی $(3, -1)$ و $(3, +1)$ هر دو نقاط زینی می‌باشند. نقطه بحرانی $(3, +1)$ نشان‌دهنده یک کمینه و تهی‌شدگی الکترونی در پوسته ظرفیت با انباشتگی بار اتم می‌باشد و به آن "هول" نیز گفته می‌شود.

اتم‌های کوانتومی برهم کنش‌کننده

روش اتم‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده (IQA) [42، 46 و 47] یک روش دقیق برای محاسبه جمله‌های انرژی اتم‌های یک مولکول می‌باشد. این روش از نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها (QTAIM) [43، 48 و 49] به عنوان مبنایی برای تعریفی کوانتومی از اتم در مولکول استفاده می‌کند. در واقع اتم‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده با بهره‌گیری از تعریف اتم در مولکول، ابزاری مفید برای درک برهم‌کنش میان اتم‌های مولکول و چگونگی تشکیل پیوند میان آنها فراهم می‌کند. در اتم‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده، انرژی مولکول به دو بخش درون اتمی و میان اتمی تقسیم می‌گردد:

$$E(\text{molecule}) = \sum_A E_{\text{self}}^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{\text{int}}^{AB} \quad (2)$$

که در آن E_{self}^A خود-انرژی اتم A می‌باشد و شامل همه سهم‌های تک‌اتمی انرژی، یعنی انرژی جنبشی اتم (T^A)، برهم‌کنش الکترون‌ها و هسته اتم (V_{en}^{AA}) و برهم‌کنش میان الکترون‌های اتم (V_{ee}^{AA}) می‌باشد:

$$E_{\text{self}}^A = T^A + V_{\text{en}}^{AA} + V_{\text{ee}}^{AA} \quad (3)$$

انرژی برهم‌کنش میان دو اتم (E_{int}^{AB}) شامل چهار انرژی پتانسیل می‌باشد:

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{nn}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{en}}^{AB} + V_{\text{ee}}^{AB} \quad (4)$$

در اینجا، V_{nn}^{AB} دافعه هسته-هسته اتم‌های A و B می‌باشد. V_{ne}^{AB} انرژی جاذبه میان هسته اتم A و الکترون‌های B را نشان می‌دهد. V_{en}^{AB} انرژی جاذبه الکترون‌های A و هسته اتم B است و بالاخره، آخرین جمله، V_{ee}^{AB} ، دافعه میان الکترون‌های دو اتم را نشان می‌دهد. جمله آخر، خود می‌تواند به دو سهم کولنی، V_{ee}^C ، و تبادل-همبستگی، V_{ee}^{XC} ، تقسیم گردد. این بخش‌بندی ما را قادر می‌سازد که انرژی برهم‌کنش میان دو اتم را به سهم‌های الکتروستاتیک کلاسیکی، V_{cl} ، و غیر کلاسیکی (یا کوانتومی)، V_{xc} ، تقسیم کنیم:

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{\text{cl}}^{AB} + V_{\text{xc}}^{AB} \quad (5)$$

که در آن، V_{cl} به صورت زیر است:

$$V_{\text{cl}}^{AB} = V_{\text{nn}}^{AB} + V_{\text{ne}}^{AB} + V_{\text{en}}^{AB} + V_{\text{ee}}^C \quad (6)$$

کوانتومی برهم‌کنش‌کننده به‌کار رفت.

لاپلاسی چگالی الکترونی و توپولوژی آن

چگالی الکترونی که به سادگی از تابع موج یک سامانه مولکولی قابل استنتاج است، تابع اسکالری است که دارای اطلاعات بسیار مفیدی در مورد مولکول و اتم‌های سازنده آن است. اما چگالی الکترونی تنها تابعی نیست که در روش کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ لاپلاسی چگالی الکترونی تابع اسکالر دیگری است که آن هم می‌تواند در کنار چگالی الکترونی- اطلاعات ارزشمندی در مورد اتم‌ها و مولکول‌ها در اختیار ما قرار دهد. لاپلاسی چگالی الکترونی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (1)$$

در حقیقت، لاپلاسی چگالی الکترونی، ویژه مقدارهای ماتریس هسین چگالی الکترونی می‌باشد.

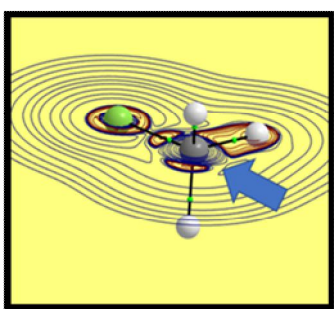
لاپلاسی هر تابع اسکالر نشان می‌دهد که آن تابع در هر نقطه انباشته شده است یا تهی‌شده. لاپلاسی با مقدار منفی در یک نقطه نشان‌دهنده آن است که مقدار تابع در نقطه مورد نظر، بیشتر از میانگین مقدار تابع در همسایگی آن نقطه است. به عبارت دیگر، آن تابع در این نقطه انباشتگی دارد. اما مقدار مثبت لاپلاسی یک تابع در یک نقطه حاکی از این است که مقدار تابع در آن نقطه کمتر از مقدار میانگین نقاط همسایه است، یا تابع در آن نقطه تهی‌شده است. پس، در اینجا که تابع مورد نظر چگالی الکترونی است، لاپلاسی آن نشان می‌دهد که در کدام بخش مولکول انباشتگی چگالی الکترونی و در کدام بخش تهی‌شدگی آن را داریم. توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی می‌تواند ساختار لایه‌ای هر اتم (آزاد یا در مولکول) را به‌خوبی نمایان سازد. آخرین لایه از آن (که منطبق بر لایه ظرفیت اتم می‌باشد) از دو بخش تشکیل شده است: پوسته ظرفیت با انباشتگی بار (V_{SCC}) که مقدار لاپلاسی چگالی بار در آنجا منفی است و پوسته ظرفیت با بار تهی‌شده (V_{SCD}) که لاپلاسی چگالی الکترون در آنجا مثبت است.

گفتنی است در نوشته‌های مرتبط با شیمی، عموماً از تابع L بجای تابع $\nabla^2 \rho$ استفاده می‌شود [43]. در واقع تابع L منفی تابع $\nabla^2 \rho$ می‌باشد؛ یعنی $L = -\nabla^2 \rho$. تابع L دارای توپولوژی ویژه خود می‌باشد که می‌تواند اطلاعات شیمیایی مهم و مفیدی را فراتر از آنچه که می‌توان از توپولوژی چگالی الکترونی استخراج کرد- در اختیار شیمی‌دانان قرار دهد [44 و 45]. همانند چگالی الکترونی، توپولوژی تابع L بر اساس نقاط بحرانی آن توصیف می‌شود (به نقاطی که در آن $\nabla L = 0$ است، نقطه بحرانی گفته می‌شود). در اینجا نیز هر نقطه بحرانی بر اساس مرتبه، r ، و نشان، s ، آن و با نماد (r, s) توصیف می‌گردد. r تعداد ویژه مقدارهای غیر صفر و s جمع جبری علامت ویژه مقدارها می‌باشد. با توجه به نقش عمده لایه ظرفیت اتم‌ها در شیمی مولکول‌ها، توپولوژی تابع L در پوسته ظرفیت با انباشتگی بار اتم‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به طور کلی سه گونه نقطه بحرانی در پوسته ظرفیت با انباشتگی بار هر اتم وجود دارد: $(3, -3)$ ، $(3, -1)$ و $(3, +1)$. یک نقطه بحرانی $(3, -3)$ که "لومپ" نام دارد:

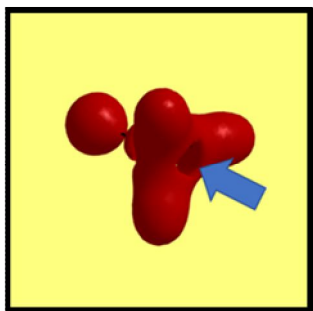
نتایج و بحث روی نتایج

برهمکنش لومپ-هول

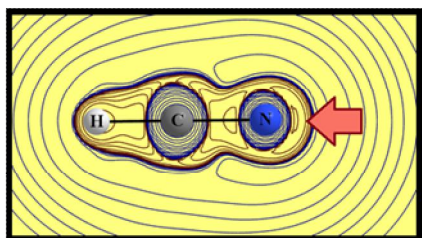
لومپ-هول در کمپلکس $\text{FH}_3\text{C}^{\cdots}\text{NCH}$ در شکل 4 نشان داده شده است. به همین شکل و با کمک توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی تشکیل کمپلکس‌های تترا- $\text{FH}_3\text{Si}^{\cdots}\text{NCH}$ ، $\text{FH}_3\text{Ge}^{\cdots}\text{NCH}$ ، $\text{CIH}_3\text{C}^{\cdots}\text{NCH}$ ، $\text{CIH}_3\text{Si}^{\cdots}\text{NCH}$ و $\text{CIH}_3\text{Ge}^{\cdots}\text{NCH}$ را برهمکنش لومپ در NCH هول در اتم‌های سیلیسیم و ژرمانیم مرتبط دانست (شکل‌های پ-1 و پ-2 را در پیوست ببینید). پیش از این نشان داده شده بود که برهمکنش‌هایی همچون پیوندهای هالوژنی [50 و 51]، پیوندهای نیکوژنی [8] یا پیوند بریلیومی [20] را می‌توان برهمکنش لومپ-هول نامید، اکنون می‌توان پیوندهای تترا را هم به این فهرست اضافه نمود.



شکل 1. کانتور تابع L در مولکول CH_3F . خطوط قرمز و آبی رنگ کانتور به ترتیب مقدارهای مثبت و منفی L را نشان می‌دهند. پیکان آبی رنگ به محل هول در اتم کربن اشاره دارد.



شکل 2. نقشه سه‌بعدی مقدارهای مثبت تابع L در مولکول CH_3F . پیکان آبی رنگ به محل هول در اتم کربن اشاره دارد.



شکل 3. کانتور تابع L در مولکول NCH. خطوط قرمز و آبی رنگ کانتور به ترتیب مقدارهای مثبت و منفی L را نشان می‌دهند. پیکان قرمز رنگ به محل لومپ در اتم کربن اشاره دارد.

توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی ابزار قدرتمندی برای پیش‌بینی جایگاه‌هایی از مولکول که توانایی تشکیل پیوندهای ضعیف را دارند، می‌باشد. پیش از این، بررسی‌های مختلف نشان داده‌اند که اتم تترا در برخی مولکول‌ها می‌تواند برهمکنش‌هایی با بازهای لوئیس برقرار کند. در این بخش، توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی در مولکول‌های SiH_3F ، CH_3F و GeH_3F مورد بررسی قرار می‌گیرد. گفتنی است که این مولکول‌ها تنها به عنوان نمونه‌هایی از ترکیب‌های اتم‌های تترا در کربن، سیلیسیم و ژرمانیم که می‌تواند با گونه‌های الکترون‌دهنده تشکیل پیوند تترا دهند، انتخاب شده‌اند. در این پژوهش، از مولکول NCH به‌عنوان باز لوئیس استفاده شده است. محاسباتی که در سطح $MP2/aug-cc-pvtz$ انجام شد، نشان می‌دهد که کمپلکس‌های $\text{FH}_3\text{Si}^{\cdots}\text{NCH}$ ، $\text{FH}_3\text{C}^{\cdots}\text{NCH}$ و $\text{FH}_3\text{Ge}^{\cdots}\text{NCH}$ همگی کمپلکس‌های پایدار بوده، دارای بسامد موهومی نبوده و انرژی برهمکنش آنها (پس از تصحیح $BSSE$) به ترتیب 2/0، 3/8 و 4/4 کیلوکالری بر مول می‌باشد. همچنین، گراف مولکولی این کمپلکس‌ها (شکل 1 مرجع [27] را ببینید) وجود یک مسیر پیوند (BP) و نقطه بحرانی پیوندی (BGP) میان اتم تترا و اتم نیتروژن NCH را تایید می‌نماید که می‌تواند نشانی از تشکیل پیوند تترا تعبیر گردد. با قرار دادن اتم کلر بجای فلور، قدرت برهمکنش در کمپلکس‌ها اندکی کاهش می‌یابد به طوری که انرژی برهمکنش (پس از تصحیح $BSSE$) در کمپلکس‌های $\text{CIH}_3\text{C}^{\cdots}\text{NCH}$ ، $\text{CIH}_3\text{Si}^{\cdots}\text{NCH}$ و $\text{CIH}_3\text{Ge}^{\cdots}\text{NCH}$ به ترتیب برابر با 1/9، 3/7 و 4/0 کیلوکالری بر مول می‌باشد.

از آنجا که لاپلاسی چگالی الکترونی می‌تواند بخش‌هایی از مولکول که دارای تهی‌شدگی الکترون هستند را به خوبی نمایان سازد، دور از انتظار نخواهد بود که با بررسی توزیع لاپلاسی چگالی الکترونی بتوان دلیلی برای توانایی مرکزهای تترا در تشکیل پیوند غیرکووالانسی یافت. در شکل‌های 1 و 2 کانتور و نقشه سه‌بعدی تابع L در مولکول CIH_3F نشان داده شده است. کانتورهای L در صفحه‌ای از مولکول که شامل اتم‌های کربن، فلور و یکی از اتم‌های هیدروژن می‌باشد، رسم شده است. خطوط آبی و قرمز در این کانتور به ترتیب مقدارهای منفی و مثبت L را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در لایه ظرفیت ($VSCC$) اتم کربن، یک ناحیه با L منفی وجود دارد (در شکل با پیکان آبی رنگ مشخص شده است) که نشان از تهی‌شدگی چگالی الکترونی در این بخش از مولکول دارد. این ناحیه در واقع همان نقطه بحرانی ($3, +1$) یا "هول" در لایه ظرفیت اتم کربن است. نقشه سه بعدی از تابع L (شکل 2) وجود هول در لایه ظرفیت اتم کربن را بهتر نشان می‌دهد. در حقیقت وجود هول نشان می‌دهد که اتم کربن در این مولکول می‌تواند به عنوان اسید لوئیس عمل کرده و با گونه‌های الکترون‌دهنده تشکیل یک کمپلکس پایدار دهد. از سوی دیگر، لاپلاسی چگالی الکترونی مولکول NCH وجود یک نقطه بحرانی ($3, -3$) یا "لومپ" را در لایه ظرفیت اتم نیتروژن نشان می‌دهد (شکل 3). یعنی اتم نیتروژن در NCH دارای یک ناحیه با انباشتگی چگالی الکترون می‌باشد که می‌تواند به عنوان باز لوئیس عمل کند. در هنگام تشکیل کمپلکس $\text{FH}_3\text{C}^{\cdots}\text{NCH}$ ، لومپ اتم نیتروژن با هول اتم کربن برهمکنش می‌کند. در واقع موقعیت لومپ در باز لوئیس و هول در اسید لوئیس است که ساختار نهایی کمپلکس را تعیین می‌کند. برهمکنش

قطبش، V_{Pol}^{AB} ، تقسیم نمود [52 و 53]. جمله E_{int}^{AB} به شکل:

$$V_{CT}^{AB} = \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

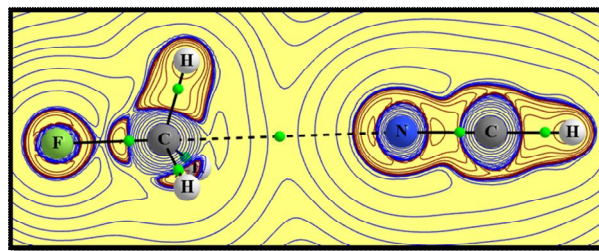
تعریف می‌گردد که در آن Q_A و Q_B به ترتیب بار اتم‌های A و B و R_{AB} فاصله آنها در مولکول می‌باشد. بدین ترتیب، جمله V_{Pol}^{AB} عبارت است از:

$$V_{Pol}^{AB} = V_{cl}^{AB} - V_{CT}^{AB} \quad (8)$$

بارهای اتمی محاسبه‌شده بر روی اتم‌های نترل در کمپلکس‌های $FH_3T^{\cdots}NCH$ نشان می‌دهد که بزرگترین بار مربوط به اتم سیلیسیم (+2/97) می‌باشد و پس از آن به ترتیب ژرمانیم (+2/08) و کربن (+0/63) قرار دارند. از آنجا که اتم نیتروژن در هر سه کمپلکس دارای بار منفی تقریباً یکسانی است، جمله انتقال بار در برهمکنش جفت سیلیسیم-نیتروژن از همه بیشتر بوده و همین موضوع پتانسیل الکتروستاتیک کلاسیکی آن را از دیگر جفت‌های نترل-نیتروژن بیشتر نموده است. با جایگزین کردن فلونور با کلر نیز تغییر معناداری در این روند رخ نمی‌دهد. اگر چه بار مثبت اتم نترل در هر سه کمپلکس‌های کلردار اندکی کاهش یافته است (که این خود باعث کوچکتر شدن جمله الکتروستاتیک در آن‌ها می‌شود)، اما همچنان قوی‌ترین برهمکنش الکتروستاتیک متعلق به زوج سیلیسیم-نیتروژن است (جدول پ-1 پیوست).

برخلاف پتانسیل کلاسیکی، جمله کوانتومی همبستگی-تبادلی، V_{XC}^{AB} ، نقش ناچیزی در برهمکنش میان اتمی نترل-نیتروژن بازی می‌کند. بزرگ‌ترین (منفی‌ترین) مقدار V_{XC}^{AB} متعلق به جفت ژرمانیم-نیتروژن است. این جمله در جفت‌های سیلیسیم-نیتروژن و کربن-نیتروژن تقریباً برابر و در حدود 0/005 a.u. می‌باشد. در حقیقت، جمله V_{XC}^{AB} معیاری از خصلت کوالانسی یک برهمکنش است و به نوعی متناسب با تعداد الکترون‌های به اشتراک گذاشته‌شده میان دو اتم می‌باشد [54]. بنابراین، بیشتر بودن V_{XC}^{AB} در جفت ژرمانیم-نیتروژن را می‌توان به بیشتر بودن تعداد الکترون‌های اشتراکی میان آن دو نسبت داد. در ستون آخر جدول‌های 1 تا 3 و جدول پ-1 نمایه عدم استقرار الکترون، D_{AB} ، آورده شده است. این نمایه تعداد اتم‌های به اشتراک گذاشته‌شده میان دو اتم را نشان می‌دهد [48]. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، میان دو اتم Ge و N حدود 0/07 الکترون به اشتراک گذاشته شده است در حالی که در جفت‌های سیلیسیم-نیتروژن و کربن-نیتروژن این عدد حدود 0/03 الکترون می‌باشد. به هر حال، در همه کمپلکس‌ها، برهمکنش میان اتم نترل و اتم نیتروژن به طور عمده دارای ماهیت الکتروستاتیک بوده و سهم کوالانسی در آنها بسیار ناچیز می‌باشد. هر چند این همه ماجرا نیست و برای درک بهتر و کامل‌تر ماهیت پیوندهای نترل، می‌بایست برهمکنش میان دیگر اتم‌ها را هم در نظر گرفت.

در جدول‌های 1 تا 3، جمله‌های انرژی میان همه اتم‌های NCH و همه اتم‌های FTH_3 در کمپلکس‌های مربوطه آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برخی از برهمکنش‌ها نقش پایدارکننده (E_{int}^{AB} با علامت منفی) و برخی دیگر نقش ناپایدارکننده (E_{int}^{AB} با علامت مثبت) در تشکیل کمپلکس نترل بازی می‌کنند. در این میان، برهمکنش نیتروژن و



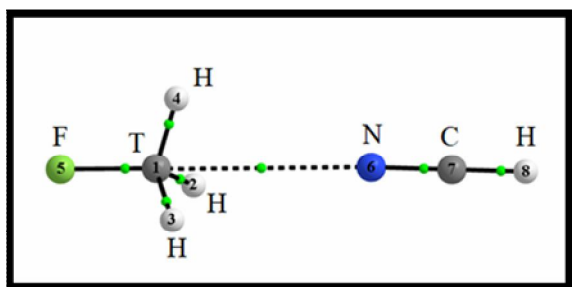
شکل 4. کانتور تابع L و برهمکنش لومپ-هول در کمپلکس $FH_3C^{\cdots}NCH$. خطوط قرمز و آبی رنگ کانتور به ترتیب مقدارهای مثبت و منفی L را نشان می‌دهند.

گفتن این نکته نیز لازم است که اگر چه رسم پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) نیز می‌تواند جهت بررسی و پیش‌بینی توانایی مولکول‌ها در تشکیل پیوندهای غیرکوالانسی به کار رود، از آنجا که لاپلاسی چگالی الکترونی (بر اساس قضیه ویریال) پتانسیل کامل کوانتومی را در نظر می‌گیرد [43]، می‌تواند در مقایسه با MEP (که در آن تنها پتانسیل الکتروستاتیک کلاسیکی منظور می‌شود) نتایج دقیق‌تری را ارائه نماید [8 و 50].

پیوند نترلی از دید اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده

همان‌گونه که پیشتر اشاره شد، اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده این امکان را فراهم می‌سازد که ویژگی‌های یک مولکول و یا برهمکنش میان چند مولکول را در مقیاس اتمی بررسی کرد و انرژی سامانه را به اجزای درون اتمی و میان اتمی بخش‌بندی نمود. در این بخش، برهمکنش میان FTH_3 (که در آن یکی از اتم‌های C، Si یا Ge می‌باشد) و مولکول NCH با دیدی اتمی و از منظر اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین برای مقایسه کمپلکس‌های دارای کلر (یعنی $ClH_3T^{\cdots}NCH$) نیز مطالعه شده‌اند. انرژی برهمکنش‌های میان اتمی، E_{int}^{AB} ، در ساختارهای $FH_3T^{\cdots}NCH$ در جدول‌های 1 تا 3 آورده شده است. همچنین سهم جمله‌های کلاسیکی، V_{cl}^{AB} ، و کوانتومی، V_{XC}^{AB} ، در انرژی برهمکنش هر زوج اتم در این جدول‌ها نشان داده شده است. گفتنی است از آنجا که در این بخش به بررسی برهمکنش میان دو جزء FH_3T و NCH می‌پردازیم، در جدول‌های 1 تا 3، تنها برهمکنش‌های میان اتم‌های این دو آورده شده است و برهمکنش‌های میان اتم‌های درون هر جزء نشان داده نشده است.

در هر سه کمپلکس فلونوردار، یک برهمکنش جانبی (E_{int}^{AB} با علامت منفی) میان دو اتم اصلی درگیر در پیوند نترل (یعنی T و N که در گراف مولکولی با یک BP به یکدیگر متصل شده‌اند، شکل 5) وجود دارد. قابل توجه است که در این سه ساختار، قوی‌ترین برهمکنش (E_{int}^{AB} منفی‌تر) مربوط به زوج Si و N می‌باشد، پس از آن Ge و N قرار دارد و در آخر، ضعیف‌ترین برهمکنش متعلق به زوج اتم‌های C و N می‌باشد. همین روند در کمپلکس‌های دارای کلر نیز مشاهده می‌گردد. در حقیقت، می‌توان برهمکنش قوی‌تر میان Si و N را به برهمکنش کلاسیکی (الکتروستاتیک) بزرگتر در آن نسبت داد (جدول 2). برهمکنش کلاسیکی میان دو اتم، V_{cl}^{AB} ، را می‌توان به دو بخش انتقال بار، V_{CT}^{AB} ، و



شکل 5. گراف مولکولی کمپلکس های $FH_3T \cdots NCH$ همراه با شماره آنها. نقطه‌های سبزرنگ نقطه‌های بحرانی پیوندی هستند.

جدول 2. جمله‌های انرژی‌های میان‌اتمی IQA (برحسب واحد اتمی) و نمایه عدم استقرار الکترون در کمپلکس سیلیسیم. (شماره اتم‌ها بر اساس شکل 5 می‌باشد)

Atom A	Atom B	E_{int}^{AB}	V_{cl}^{AB}	V_{XC}^{AB}	D_{AB}
Si1	N6	-0.577	-0.572	-0.005	0.030
H2	N6	0.132	0.140	-0.008	0.051
H3	N6	0.132	0.141	-0.008	0.051
H4	N6	0.132	0.141	-0.008	0.051
F5	N6	0.121	0.121	0.000	0.006
Si1	C7	0.427	0.427	0.000	0.002
H2	C7	-0.105	-0.105	0.000	0.004
H3	C7	-0.106	-0.105	0.000	0.004
H4	C7	-0.106	-0.105	0.000	0.004
F5	C7	-0.093	-0.093	0.000	0.001
Si1	H8	0.071	0.071	0.000	0.000
H2	H8	-0.017	-0.017	0.000	0.000
H3	H8	-0.017	-0.017	0.000	0.000
H4	H8	-0.017	-0.017	0.000	0.000
H8	F5	-0.0167	-0.017	0.000	0.000
مجموع		-0.040	-0.008	-0.032	0.205

برهمکنش‌کننده مانند معادله‌های (2) تا (8) در اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده می‌باشد با این تفاوت که در اینجا A و B نشان‌دهنده گروه‌های مختلف هستند. در کمپلکس‌های بررسی‌شده در این پژوهش، NCH و FH_3 (یا $CITH_3$) به عنوان دو گروه برهمکنش‌کننده در نظر گرفته شد و جمله‌های گروه‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده میان آنها محاسبه گردید. در واقع هر جمله گروه‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده در هر کمپلکس، مجموع همه جمله‌های اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده مربوطه می‌باشد. به عبارت دیگر جمله‌های گروه‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده باعث می‌شود که در بررسی ماهیت پیوند تترل، اثر همه برهمکنش‌ها میان

هیدروژن‌های FH_3 جالب توجه است. انرژی‌های برهمکنش نیتروژن-هیدروژن در کمپلکس $FH_3C \cdots NCH$ دارای علامت منفی هستند (جدول 1). به عبارت دیگر، در این سه کمپلکس برهمکنش‌های نیتروژن-هیدروژن از نوع جاذبه بوده و باعث پایدارتر شدن کمپلکس می‌گردند. اگرچه پتانسیل انتقال بار عامل اصلی جاذبه میان نیتروژن و هیدروژن‌ها می‌باشد (بار اتمی هیدروژن‌ها مثبت و بار اتم نیتروژن منفی است)، اما از نقش برهمکنش‌های کوانتومی (کوالانسی) نیز نمی‌توان چشم‌پوشی کرد. بیش از 37 درصد برهمکنش هر جفت نیتروژن-هیدروژن ناشی از سهم همبستگی-تبادلی می‌باشد.

رفتار برهمکنش‌های نیتروژن-هیدروژن در کمپلکس‌های دارای سیلیسیم (جدول 2) یا ژرمانیم (جدول 3) کاملاً متفاوت است. در این کمپلکس‌ها، هم بار اتمی نیتروژن و هم بار اتم‌های هیدروژن منفی است که این خود منجر به برهمکنش الکتروستاتیک دافعه (V_{cl}^{AB} مثبت) میان نیتروژن و هیدروژن‌ها می‌شود. اگرچه برهمکنش کوانتومی V_{XC}^{AB} میان این اتم‌ها از نوع جاذبه است، اما به قدر کافی بزرگ نیست تا بر دافعه الکتروستاتیکی غلبه نماید. بنابراین، برهمکنش‌های نیتروژن-هیدروژن در کمپلکس‌های $FH_3Si \cdots NCH$ و $FH_3Ge \cdots NCH$ دافعه بوده و عامل ناپایدارکننده کمپلکس می‌باشند.

روش اتم‌های کوانتومی برهمکنش‌کننده این امکان را فراهم می‌سازد که علاوه بر برهمکنش‌های میان‌اتمی، برهمکنش‌های میان‌گروهی را نیز محاسبه نمود. در این حالت، معمولاً به آن "گروه‌های کوانتومی برهمکنش-کننده" (IQF) گفته می‌شود. تمام رابطه‌ها در روش گروه‌های کوانتومی

جدول 1. جمله‌های انرژی‌های میان‌اتمی IQA (برحسب هارتری) و نمایه عدم استقرار الکترون در کمپلکس کربن. (شماره اتم‌ها بر اساس شکل 5 می‌باشد)

Atom A	Atom B	E_{int}^{AB}	V_{cl}^{AB}	V_{XC}^{AB}	D_{AB}
C1	N6	-0.100	-0.095	-0.005	0.033
H2	N6	-0.006	-0.004	-0.002	0.014
H3	N6	-0.006	-0.004	-0.002	0.014
H4	N6	-0.006	-0.004	-0.002	0.014
F5	N6	0.091	0.091	0.000	0.005
C1	C7	0.072	0.072	0.000	0.002
H2	C7	0.003	0.003	0.000	0.001
H3	C7	0.003	0.003	0.000	0.001
H4	C7	0.003	0.003	0.000	0.001
F5	C7	-0.070	-0.070	0.000	0.000
C1	H8	0.013	0.0125	0.000	0.000
H2	H8	0.000	0.0004	0.000	0.000
H3	H8	0.000	0.0004	0.000	0.000
H4	H8	0.000	0.0005	0.000	0.000
F5	H8	-0.013	-0.0125	0.000	0.000
مجموع		-0.016	-0.003	-0.013	0.086

مقدار نمایه عدم استقرار الکترون میان دو گروه FTH_3 و NCH نیز در جدول‌های 1 تا 3 آورده شده است. بیشترین تعداد الکترون به اشتراک گذاشته شده میان دو گروه مربوط به کمپلکس‌های ژرمانیم ($0/21$ الکترون) و سیلیسیم ($0/21$ الکترون) است. در کمپلکس کرین تعداد الکترون‌های اشتراکی کمتر و در حدود $0/08$ الکترون می‌باشد. در کمپلکس $FH_3C \cdots NCH$ ، جفت اتم کرین-نیترژن بیشترین سهم را در الکترون-های اشتراکی میان NCH و FCH_3 دارند؛ حدود 38 درصد از کل الکترون‌های اشتراکی مربوط به کرین-نیترژن می‌باشد. در کمپلکس $FH_3Ge \cdots NCH$ نیز حدود 34 درصد از الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده متعلق به جفت ژرمانیم-نیترژن است. اما در کمپلکس $FH_3Si \cdots NCH$ ، تنها 15 درصد از الکترون‌های اشتراکی از سوی جفت سیلیسیم-نیترژن تامین شده است. برهم‌کنش‌های میان نیترژن و هیدروژن‌های FTH_3 نیز نقش عمده‌ای در اشتراک الکترون میان دو گروه بازی می‌کنند. این موضوع به ویژه در مورد کمپلکس $FH_3Si \cdots NCH$ قابل توجه است که سهم هر کدام از نیترژن-هیدروژن‌ها در اشتراک الکترون حتی از سهم سیلیسیم-نیترژن هم بیشتر است. در این کمپلکس حدود 75 درصد از الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده میان NCH و FH_3Si متعلق به جفت‌های نیترژن-هیدروژن می‌باشد. این در حالی است که در کمپلکس‌های $FH_3C \cdots NCH$ و $FH_3Ge \cdots NCH$ ، سهم سه برهم-کنش نیترژن-هیدروژن به ترتیب حدود 50 و 55 درصد می‌باشد.

نتیجه گیری

بررسی لاپلاسی چگالی الکترونی در مولکول‌های FH_3T و CIH_3T (که در آنها T یکی از اتم‌های C، Si یا Ge می‌باشد) نشان می‌دهد که در لایه ظرفیت اتم T در این مولکول‌ها و در راستای پیوند این اتم با فلورنر (یا کلر)، ناحیه‌ای با تهی‌شدگی الکترونی وجود دارد. این ناحیه که معمولاً از آن به عنوان *هول* یاد می‌شود در واقع نشان‌دهنده بخشی از مولکول است که می‌تواند به عنوان اسید لوویس عمل کرده و با بخش‌هایی از یک مولکول دیگر که دارای لومپ (محلی با انباشتگی الکترون) هستند برهم‌کنش اسید-باز لوویس را ایجاد نمایند. ساختار بهینه شده کمپلکس‌های تترلی $FH_3T \cdots NCH$ (یا $CIH_3T \cdots NCH$) نیز این موضوع را تایید می‌نماید و نشان می‌دهد که پیوند تترل دقیقاً در راستای پیوند F-T (یا Cl-T) و از برهم‌کنش لومپ-هول ایجاد می‌گردد. از این دید، می‌توان پیوند تترلی را قابل مقایسه با دیگر پیوندهای غیر کوالانسی همچون پیوند هالوژنی، پیوند نیکوژنی و پیوند بریلیومی دانست.

در سطح اتمی و از دیدگاه روش اتم‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده، برهم‌کنش‌های کوانتومی همبستگی-تبادلی نقش عمده‌ای در تشکیل پیوندهای تترلی بازی می‌کنند. این در حالی است که سهم جمله کلاسیکی الکتروستاتیک در تکتک برهم‌کنش‌های میان اتمی بیشتر از سهم جمله کوانتومی است. اما از آنجا که برهم‌کنش‌های کلاسیکی در جفت اتم‌های مختلف دارای رفتاری متفاوت می‌باشند (برخی جاذبه و برخی دافعه هستند)، یکدیگر را خنثی می‌سازند و همین باعث کاهش سهم الکتروستاتیک در برابر سهم همبستگی-تبادلی در برهم‌کنش کلی میان دو مولکول اسید و باز می‌گردد. اگر چه در تشکیل کمپلکس تترلی برهم‌کنش اصلی میان اتم تترل و نیترژن NCH می‌باشد، اما نمی‌توان از اثر دیگر برهم‌کنش‌ها میان جفت اتم‌های دیگر چشم‌پوشی کرد. در این بین، نقش

جدول 3. جمله‌های انرژی‌های میان‌اتمی IQA (برحسب واحد اتمی) و نمایه عدم استقرار الکترون در کمپلکس ژرمانیم. (شماره اتم‌ها بر اساس شکل 5 می‌باشد)

Atom A	Atom B	E_{int}^{AB}	V_{cl}^{AB}	V_{XC}^{AB}	D_{AB}
Ge1	N6	-0.413	-0.400	-0.013	0.072
H2	N6	0.080	0.086	-0.006	0.039
H3	N6	0.080	0.086	-0.006	0.039
H4	N6	0.080	0.086	-0.006	0.039
F5	N6	0.104	0.104	0.000	0.007
Ge1	C7	0.298	0.298	0.000	0.004
H2	C7	-0.065	-0.064	0.000	0.003
H3	C7	-0.065	-0.065	0.000	0.003
H4	C7	-0.065	-0.065	0.000	0.003
F5	C7	-0.080	-0.080	0.000	0.001
Ge1	H8	0.050	0.050	0.000	0.000
H2	H8	-0.011	-0.011	0.000	0.000
H3	H8	-0.011	-0.011	0.000	0.000
H4	H8	-0.011	-0.011	0.000	0.000
H8	F5	-0.015	-0.015	0.000	0.000
مجموع		-0.0433	-0.0104	-0.0329	0.212

FTH_3 (یا CIH_3) منظور گردد. مقدار جمله‌های مختلف گروه‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده برای کمپلکس‌های $FH_3T \cdots NCH$ در ردیف آخر جدول‌های 1 تا 3 با عنوان "مجموع" آورده شده است. نتایج مربوط به کمپلکس‌های $CIH_3T \cdots NCH$ نیز در جدول پ-1 پیوست قابل مشاهده است.

در همه کمپلکس، برهم‌کنش میان دو گروه NCH و $FH_3T \cdots NCH$ از نوع جاذبه است. اما نکته قابل توجه آن است که برهم‌کنش کلی میان این دو گروه بیشتر از نوع کوانتومی است و برهم‌کنش الکتروستاتیک نقش ناچیزی را بازی می‌کند. جمله همبستگی-تبادلی در کمپلکس $FH_3C \cdots NCH$ حدود 76 درصد از برهم‌کنش کل را به خود اختصاص داده است. سهم این جمله در کمپلکس‌های سیلیسیم و ژرمانیم از این هم بیشتر بوده و به ترتیب به 80 و 82 درصد می‌رسد. در واقع، اگر چه در مورد تکتک برهم‌کنش‌های میان اتمی، سهم جمله الکتروستاتیک بسیار بیشتر از جمله همبستگی-تبادلی می‌باشد، اما از آنجا که جمله‌های الکتروستاتیک میان جفت اتم‌های مختلف دارای علامت متفاوت می‌باشند، یکدیگر را خنثی می‌کنند و باعث کاهش مقدار عددی جمله کلاسیکی در برهم‌کنش میان دو گروه می‌گردند. بنابراین، اگر چه به طور معمول برهم-کنش‌های تترل همانند دیگر پیوندهای غیرکوالانسی در دسته پیوندهای با منشأ الکتروستاتیک کلاسیکی طبقه‌بندی می‌گردند، اما محاسبات گروه‌های کوانتومی برهم‌کنش‌کننده نمایان می‌سازد که سهم جمله‌های کوانتومی نه تنها قابل چشم‌پوشی نیست بلکه بیشتر از الکتروستاتیک نیز می‌باشد.

- 14) A.C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 14884.
- 15) W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8132.
- 16) J.L. Casals-Sainz, F. Jiménez-Grávalos, A. Costales, E. Francisco, Á.M. Pendás, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 849.
- 17) K. Eskandari, *Comput. Theor. Chem.* 1090 (2016) 74.
- 18) M.M. Montero-Campillo, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Adv. Inorg Chem.* 73 (2019) 73.
- 19) M. Yáñez, P. Sanz, O. Mó, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 2763.
- 20) K. Eskandari, *J. Mol. Model.* 18 (2012) 3481.
- 21) K.E. Riley, P. Hobza, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 3.
- 22) K.T. Mahmudov, A.V. Gurbanov, F.I. Guseinov, M.F.C.G. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* 387 (2019) 32.
- 23) R.R. Knowles, E.N. Jacobsen, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010) 20678.
- 24) B. Rybtchinski, *ACS Nano* 5 (2011) 6791.
- 25) M. Bartkowski, S. Giordani, *Nanoscale* 12 (2020) 9352.
- 26) Z. Su, R. Zhang, X.-Y. Yan, Q.-Y. Guo, J. Huang, W. Shan, Y. Liu, T. Liu, M. Huang, S.Z. Cheng, *Prog. Polym. Sci.* 103 (2020) 101230.
- 27) S.J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1824.
- 28) A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Rec.* 16 (2016) 473.
- 29) A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 12317.
- 30) A. Karim, N. Schulz, H. Andersson, B. Nekoueshahraki, A.-C.C. Carlsson, D. Sarabi, A. Valkonen, K. Rissanen, J.r. Gräfenstein, S. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 17571.
- 31) Z. Rezaei, M. Solimannejad, M.D. Esrafil, *Comput. Theor. Chem.* 1074 (2015) 101.
- 32) S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 7852.
S.A. Southern, D.L. Bryce, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 11891.
- 33) S.A. Southern, M.S. West, M.J. Bradshaw, D.L. Bryce, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 2111.
- 34) X. García-LLinás, A. Bauzá, S.K. Seth, A. Frontera, *The J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 5371.
- 35) M. Hou, Q. Li, S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.* 731 (2019) 136584.
- برهمکنش‌های میان اتم نیتروژن NCH و هیدروژن‌های FH₃T از دیگر برهمکنش‌ها چشمگیرتر است. جالب توجه است که برهمکنش در جفت‌های نیتروژن-هیدروژن در کمپلکس کربن بیشتر از طریق سهم الکتروستاتیکی باعث پایداری کمپلکس می‌گردد، در حالی‌که در کمپلکس‌های سیلیسیم و ژرمانیم، به اشتراک‌گذاری الکترون و برهمکنش همبستگی-تبادلی میان نیتروژن و هیدروژن‌ها نقش پررنگی در پایداری این کمپلکس‌ها بازی می‌کنند.

سپاسگزارى

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر صمیمانه خود از استفاده از امکانات پردازی مرکز ابررایانش ملی شیخ بهایی را اعلام می‌نماید. این مرکز تحت حمایت معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشد.

پیوست

مراجع

- 1) P. Hobza, J. Rezac, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4911.
- 2) P. Hobza, R. Zahradník, K. Müller-Dethlefs, *Collection of Czechoslovak Chem. Commun.* 71 (2006) 443.
- 3) K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* 100 (2000) 143.
- 4) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- 5) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2478.
- 6) G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1711.
- 7) I. Alkorta, F. Blanco, M. Solimannejad, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 10856.
- 8) K. Eskandari, N. Mahmoodabadi, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 13018.
- 9) S. Scheiner, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 280.
- 10) S. Zahn, R. Frank, E. Hey-Hawkins, B. Kirchner, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 6034.
- 11) C.B. Aakeroy, D.L. Bryce, G.R. Desiraju, A. Frontera, A.C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, *Pure Appl. Chem.* 91 (2019) 1889.
- 12) M.D. Esrafil, F. Mohammadian-Sabet, *Chem. Phys. Lett.* 634 (2015) 210.
- 13) M.D. Esrafil, N. Saedi, M. Solimannejad, *J. Mol. Model.* 21 (2015) 1.



- 41) M. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 1096.
- 42) R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*: Oxford University Press, New York, 1990.
- 43) P. Popelier, *Coord. Chem. Rev.* 197 (2000) 169.
- 44) N.O. Malcolm, P.L. Popelier, *Faraday Discuss.* 124 (2003) 353.
- 45) A.M. Pendás, M. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4581.
- 46) A. Martín Pendás, M. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 184112.
- 47) C.F. Matta, R.J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*: John Wiley & Sons, 2007.
- 48) R.W.F. Bader, C.F. Matta, *Found. Chem.* 15 (2013) 253.
- 49) K. Eskandari, H. Zariny, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 9.
- 50) K. Eskandari, M. Lesani, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 4739.
- 51) N. Orangi, K. Eskandari, J.C. Thacker, P.L. Popelier, *Chem. Phys. Chem.* 20 (2019) 1922.
- 52) J.C. Thacker, P.L. Popelier, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 1439.
- 53) E. Francisco, D. Menéndez Crespo, A. Costales, Á. Martín Pendás, *J. Comput. Chem.* 38 (2017) 816.
- 36) S. Scheiner, *Faraday Discuss.* 203 (2017) 213.
- 37) D. Mani, E. Arunan, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 10081.
- 38) J.L. Casals-Sainz, A.C. Castro, E. Francisco, Á.M. Pendás, *Molecules* 24 (2019) 2204.
- 39) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, J.L.S.A.F. Izmaylov, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox, "Gaussian 09 version D. 01", Gaussian Inc., Wallingford, 2009.
- 40) T.A. Keith, "AIMAll, Version 19.10.12", TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019.