**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**
**высшего профессионального образования**
**«Южно-Уральский государственный университет»**
**(национальный исследовательский университет)**
**Факультет «Химический»**
**Кафедра «Органическая химия»**

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**
**Рецензент,** д.ф.-м.н., проф.
Зав. кафедрой квантовой химии
РХТУ им. Д.И. Менделеева
_____В.Г. Цирельсон
«20» июня 20 16 г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**
**Заведующий кафедрой,** д.х.н., проф.
_____
_____
_____ Д.Г. Ким
«24» 06 20 16 г.

# Индексы делокализации электронов в описании нековалентных взаимодействий иодорганических соединений

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**
**ЮУрГУ – 04.04.01. 2016. 133-645. ВКР**

**Руководитель**, д.х.н., доцент, проф.
кафедры неорганической химии
_____ Е.В. Барташевич
«15» июня 20 16 г.

**Автор**
**студент группы** Хим-211
_____С.Э.Мухитдинова
«10» июня 20 16 г.

**Нормоконтролер**, к.х.н. доцент
_____ В.С. Сенчурин
«11» июня 20 16 г.

**Челябинск 2016**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**
**высшего профессионального образования**
**«Южно-Уральский государственный университет»**
**(национальный исследовательский университет)**
**Факультет «Химический»**
**Кафедра «Органическая химия»**
**Специальность 04.04.01 «Химия»**

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____Д. Г. Ким
«15» 09 2016 г.

# З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу студента
Мухитдиновой Светланы Эдуардовны

Группа Хим-211

1 Тема работы

Индексы делокализации электронов в описании нековалентных взаимодействий иодорганических соединений
утверждена приказом по университету от 15 апреля 2016 г. № 661

2 Срок сдачи студентом законченной работы 24 июня 2016 г.

3 Исходные данные к работе (проекту)

В настоящее время возрастает сложность организации материалов с требуемыми свойствами и как следствие из этого возникает необходимость понимать их свойства на атомном и субатомном уровнях. Структура которых в свою очередь в решающей степени зависит от ковалентной химической связи и нековалентных взаимодействий атомов. В следствии чего возникает трудность визуализации функции для твердых тел, в связи с чем возникает потребность в новых удобных функциях определяемые в реальном пространстве описывающие свойства химических связей. И такой функцией является индекс делокализации электронов.

4 Перечень вопросов, подлежащих разработке

1) вычислить локальные свойства электронной плотности в иодсодержащих молекулярных комплексах и кристаллах в двух базисных наборах: с учетом и без учета релятивистских эффектов;
2) исследование количественной взаимосвязи индексов делокализации электронов (нелокальные свойства связи) с квантово-топологическими характеристиками в критических точках электронной плотности (локальные свойства связи) в комплексах;
3) установить возможность количественного описания свойств как ковалентных, так и галогенных связей иода по единым математическим моделям;
4) установить возможность экстраполяции индексов делокализаций электронов в кристаллах с помощью найденных моделей для изолированных комплексов.

5 Иллюстративный материал (плакаты, альбомы, раздаточный материал, макеты, электронные носители и др.)

_____

_____

6 Дата выдачи задания 15.09.2014 г.

Руководитель _____ Е.В. Барташевич

Задание принял к исполнению _____ С.Э. Мухитдинова

# КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

| Наименование этапов выпускной квалификационной работы (проекта) | Срок выполнения этапов работы (проекта) | Отметка о выполнении руководителя |
|---|---|---|
| Экспериментальная часть | 15.09.2014-25.04.2016 | |
| Литературный обзор | 25.04.2015-09.06.2016 | |
| Обработка экспериментальных данных | 15.01.2016-09.06.2016 | |
| Оформление выпускной квалификационной работы | 05.03.2016-10.06.2016 | |
| Подготовка к защите выпускной квалификационной работы | 11.03.2016-24.06.2016 | |

Заведующий кафедрой_____/Д.Г. Ким/

Руководитель работы (проекта) _____/Е.В. Барташевич/

Студент_____/С.Э. Мухитдинова/

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**
**высшего профессионального образования**
**«Южно-Уральский государственный университет»**
**(национальный исследовательский университет)**
**Факультет «Химический»**
**Кафедра «Органическая химия»**

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**
**Рецензент,** д.ф.-м.н., проф.
Зав. кафедрой квантовой химии
РХТУ им. Д.И. Менделеева
_____В.Г. Цирельсон
«___» _____20____ г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**
**Заведующий кафедрой,** д.х.н., проф.
_____
_____
_____ Д.Г. Ким
«___» _____20____ г.

# Индексы делокализации электронов в описании нековалентных взаимодействий иодорганических соединений

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**
**ЮУрГУ – 04.04.01. 2016. 133-645. ВКР**

**Руководитель**, д.х.н., доцент, проф.
кафедры неорганической химии
_____ Е.В. Барташевич
«____» _____20___ г.

**Автор студент группы** Хим-211
_____С.Э.Мухитдинова
«____» _____20___ г.

**Нормоконтролер**, к.х.н. доцент
_____ В.С. Сенчурин
«____» _____20___ г.

**Челябинск 2016**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**
**высшего профессионального образования**
**«Южно-Уральский государственный университет»**
**(национальный исследовательский университет)**
**Факультет «Химический»**
**Кафедра «Органическая химия»**
**Специальность 04.04.01 «Химия»**

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____Д. Г. Ким
«____»_____20__ г.

**З А Д А Н И Е**
на выпускную квалификационную работу студента
Мухитдиновой Светланы Эдуардовны

Группа Хим-211

1 Тема работы

Индексы делокализации электронов в описании нековалентных взаимодействий иодорганических соединений
утверждена приказом по университету от 15 апреля 2016 г. № 661

2 Срок сдачи студентом законченной работы 24 июня 2016г.

3 Исходные данные к работе (проекту)

В настоящее время возрастает сложность организации материалов с требуемыми свойствами и как следствие из этого возникает необходимость понимать их свойства на атомном и субатомном уровнях. Структура которых в свою очередь в решающей степени зависит от ковалентной химической связи и нековалентных взаимодействий атомов. В следствии чего возникает трудность визуализации функции для твердых тел, в связи с чем возникает потребность в новых удобных функциях определяемые в реальном пространстве описывающие свойства химических связей. И такой функцией является индекс делокализации электронов.

4 Перечень вопросов, подлежащих разработке

1) вычислить локальные свойства электронной плотности в иодсодержащих молекулярных комплексах и кристаллах в двух базисных наборах: с учетом и без учета релятивистских эффектов;
2) исследование количественной взаимосвязи индексов делокализации электронов (нелокальные свойства связи) с квантово-топологическими характеристиками в критических точках электронной плотности (локальные свойства связи) в комплексах;
3) установить возможность количественного описания свойств как ковалентных, так и галогенных связей иода по единым математическим моделям;
4) установить возможность экстраполяции индексов делокализаций электронов в кристаллах с помощью найденных моделей для изолированных комплексов.

5 Иллюстративный материал (плакаты, альбомы, раздаточный материал, макеты, электронные носители и др.)_____

_____

6 Дата выдачи задания 15.09.2014 г.

Руководитель_____Е.В. Барташевич

Задание принял к исполнению_____С.Э. Мухитдинова

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

| Наименование этапов выпускной квалификационной работы (проекта) | Срок выполнения этапов работы (проекта) | Отметка о выполнении руководителя |
|---|---|---|
| Экспериментальная часть | 15.09.2014-25.04.2016 | |
| Литературный обзор | 25.04.2015-09.06.2016 | |
| Обработка экспериментальных данных | 15.01.2016-09.06.2016 | |
| Оформление выпускной квалификационной работы | 05.03.2016-10.06.2016 | |
| Подготовка к защите выпускной квалификационной работы | 11.03.2016-24.06.2016 | |

Заведующий кафедрой_____/Д.Г. Ким/

Руководитель работы (проекта) _____/Е.В. Барташевич/

Студент_____/С.Э. Мухитдинова/

# РЕФЕРАТ

Мухитдинова С.Э. Индексы делокализации электронов в описании нековалентных взаимодействий иодорганических соединений – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-211, 2016. – 80с.,11 ил., 28 табл., библиогр. список – 59 наим., 1 схема, 2 приложения.

Галогенные связи, нековалентные взаимодействия, индекс делокализации электронов, квантово-топологические свойства электронной плотности, иодорганические комплексы и кристаллы.

Объектом исследования являются структурообразующие взаимодействия иодсодержащих углеводородов.

Цель работы – количественное описание и характеризация связей, образуемых атомом иода в комплексах и кристаллах иодсодержащих органических соединений на основе локальных и нелокальных свойств электронной плотности.

Для достижения цели были решены следующие задачи и получены соответствующие результаты:

– были рассчитаны нелокальные характеристики электронной плотности: индексы делокализации электронов для связей I···X, где X=N, S, H, C образуемых атомом иода в ряду комплексов иодорганических соединений. Для этих же связей были рассчитаны локальные характеристики электронной плотности: плотность кинетической $G(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $V(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов, собственные числа матрицы Гессе $\lambda_1(r_b)$, $\lambda_2(r_b)$, $\lambda_3(r_b)$;
– в критических точках связей иода при использовании базисного набора 6-311G(d, p) линейная, в то время как при учете релятивистского эффекта на уровне базисного набора DZPDKH – логарифмическая;
– были установлены количественные взаимосвязи индекса делокализации электронов с локальными свойствами в критических точках электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, $V(\mathbf{r}_b)$, $G(\mathbf{r}_b)$ и описаны линейными двухфакторными уравнениями с высокими коэффициентами корреляции;
– однофакторные уравнения, описывающие топологические индексы делокализации $\delta_{topo}$ приводят к отрицательным значениям индексов порядков связей $\delta$ слабейших ванн-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах, что делает не пригодными данные уравнения для расчета индексов делокализации электронов;
– предложена двухфакторная модель для описания индексов делокализации электронов для связей I···X,где X=N, S, H, C в кристаллах, которая зависит от электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$ и плотности кинетической $G(\mathbf{r}_b)$ энергии.

Область применения – полученные данные могут применяться для индентификации нековалентных взаимодействий в иодорганических комплексах и кристаллах, а также помогут прогнозировать типы связывания структурных единиц между собой в кристаллах и твердых телах, топологию формирующихся при этом мотивов, оценивать вероятность их образования, что в дальнейшем необходимо при разработке экспертных систем, направленных на прогназирование структуры веществ и материалов с требуемыми свойствами.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ ..... 8
1ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ..... 11
1.1 Инженерия кристаллов ..... 11
1.2 Методы расчетов энергии и электронных свойств молекул ..... 12
1.3 Методы расчетов энергии и электронных свойств кристаллов ..... 15
1.4 Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах (QTAIMC) ..... 16
1.5 Матрица плотности ..... 19
1.6 Индекс делокализации электронов ..... 22
1.7 Обзор работ по матрице делокализации электронов ..... 24
1.8 Связь между порядком связи и индексом делокализации электронов ..... 25
2ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ..... 27
3ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ..... 39
3.1 Изолированные комплексы ..... 39
3.1.1 Зависимость индексов делокализации электронов от квантово-топологических характеристик в критических точках электронной плотности для I-I/I…I связей в изолированных комплексах ..... 39
3.1.2 Однофакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-I/I…I контактов ..... 41
3.1.3 Двухфакторные и трехфакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-I/I…I связей ..... 44
3.1.4 Анализ предложенных двухфакторных и трехфакторных моделей для контактов I–I/I…I ..... 48
3.1.5 Двухфакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C контактов ..... 48
3.2 Расчет индексов делокализации электронов в кристаллах ..... 50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ..... 58
ABSTRACT ..... 63
ПРИЛОЖЕНИЕ А ..... 64
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ..... 72

# ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает сложность организации материалов с требуемыми свойствами и как следствие из этого возникает необходимость понимать их свойства на атомном и субатомном уровнях. Структура которых в свою очередь в решающей степени зависит от ковалентной химической связи и нековалентных взаимодействий атомов. Вследствие чего возникает трудность визуализации функции для твердых тел, в связи, с чем возникает потребность в новых удобных функциях определяемые в реальном пространстве описывающие свойства химических связей. И такой функцией является индекс делокализации электронов.

Как правило, трудности в изучении связей в кристаллах возникают во время кристаллизации в подборе предопределенной молекулярной упаковки из-за вмешательства со стороны сильных конкурирующих взаимодействий с одной стороны, и тенденции к плотноупакованной структуре с другой. Первым этапом в инженерии кристаллов (инженерия кристаллов – это создание кристаллов с заданным взаимным расположением молекул) является этап компьютерного моделирования. На этом этапе обычно выявляются структурообразующие взаимодействия, определяющие пространственную упаковку молекул в кристалле.

Нековалентные галоген-галогенные взаимодействия являются предметом многочисленных интересов в инженерии кристаллов. Много лет назад, направляющие предпочтения в этих взаимодействиях были замечены и классифицировались как тип 1 и тип 2 по Джеффри. Актуальность изучения структурообразующих контактов Hal···Hal в кристаллах состоит в том, что это малоизученная область, разобравшись в которой, мы сможем получить ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях, которые в свою очередь определяют структурные, термодинамические, теплофизические и другие свойства веществ.

Комплексы молекулярного иода с органическими лигандами отличаются структурным многообразием и имеют широкое практическое применение. Медицинские препараты молекулярного иода обладают широким спектром противомикробного действия. Комплексы иода могут выступать в качестве интермедиатов в реакции галогенциклиации, электронная структура которых может служить полезным источником информации объясняющая предпочтительность реакции. Соединения иодсодержащие также обладают магнитными и электропроводными свойствами.

Молекулярные структуры, полученные из данных рентгеноструктурного анализа, не обязательно отвечают равновесию. Как правило, это структуры, в которых положения атомов усреднены по времени, а легкие атомы водорода чаще всего локализованы механически. Кроме того, геометрия трехмерной упорядоченной кристаллической структуры отлична от равновесной геометрии фрагмента этого же кристалла, представленного димером – парой соседних молекул. Выделенная молекула может не сохранять прежнюю взаимную

ориентацию после локализации равновесной геометрии, т. е. в отсутствии взаимодействий с другими молекулами. А также могут наблюдаться существенные конформационные изменения, удлинение контактов межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим, одной из поставленных перед нами задач стало рассмотрение применимости результатов оценки межмолекулярных взаимодействий в димерном приближении для оценки свойств, связанных с межмолекулярным взаимодействием в кристаллическом состоянии.

Таким образом, цель нашей работы: количественное описание и характеризация связей, образуемых атомом иода в комплексах и кристаллах иодсодержащих органических соединений на основе локальных и нелокальных свойств электронной плотности.

Задачи:

5) вычислить локальные свойства электронной плотности в иодсодержащих молекулярных комплексах и кристаллах в двух базисных наборах: с учетом и без учета релятивистских эффектов;
6) исследование количественной взаимосвязи индексов делокализации электронов (нелокальные свойства связи) с квантово-топологическими характеристиками в критических точках электронной плотности (локальные свойства связи) в комплексах;
7) установить возможность количественного описания свойств как ковалентных, так и галогенных связей иода по единым математическим моделям;
8) установить возможность экстраполяции индексов делокализаций электронов в кристаллах с помощью найденных моделей для изолированных комплексов.

**Список выступлений на научно-практических конференциях:**

1) 9 Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2015», 7-10 апреля 2015 года, Институт химии СПбГУ;
2) 7 Всероссийская молодежная конференция: «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», 13-17 апреля 2015 года, Ивановский Государственный Университет;
3) VIII Национальная кристаллохимическая конференция, 30 мая-3 июня 2016 года, Суздаль.

**Список научных трудов (<u>РИНЦ</u>, Scopus, Web of science) и объектов интеллектуальной собственности:**

1) Барташевич, Е.В. Индексы делокализации электронов как критерии идентификации сильных галогенных связей иода / Е.В. Барташевич, С.Э. Насибуллина, В.Г. Цирельсон // Журнал структурной химии. – Том: 56. – Номер: 6. – Страницы: 1223-1225 Опубликовано: ноябрь 2015; (статья Web of Science)
2) Bartashevich, E.V. Exploring heterocyclic cations ability to form the iodide–iodine halogen bond: case study of chalcogenazolo(ino)quinolinium crystals /

E.V. Bartashevich, S.E. Nasibullina, O.I. Bol’shakov, V.G. Tsirelson // Structural Chemistry. – Страницы: 1-11 Опубликовано: ноябрь 2015; (статья Web of Science)

3) Yushina, I.D. Variations of structure modeling methods and RAMAN spectral characteristics for the iodine crystal / I.D. Yushina, L.M. Bulatova, S.E. Nasibullina, E.V. Bartashevich // Вестник Южно-Уральского государственного университета Серия «Химия». – Том: 7. – Номер: 3. – Страницы: 25-32 Опубликовано: июнь 2015; (статья ВАК)
4) Насибуллина, С.Э. Характеристики ковалентных и галогенных связей молекул йода в кластерном подходе / С.Э. Насибуллина, Л.М. Булатова, Е.В. Барташевич // Наука ЮУрГУ. [Электронный ресурс]: материалы 67-й науч. конф. проф.-препод. состава, аспирантов и сотрудников. Секции естественных наук. ЮУрГУ – Челябинск: Издательский Центр ЮУрГУ, Страницы: 354-359 Опубликовано: 2015. (статья РИНЦ).

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Инженерия кристаллов

Инженерия кристаллов представляет собой конструирование и получение кристаллического материала на основе знаний или, по крайней мере, представлений о стерических и топологических особенностях имеющихся строительных блоков, а также об их способности межмолекулярным взаимодействиям. Такая способность была названа межмолекулярной валентностью по аналогии с общепринятой валентностью атома элемента. Наряду с этим будут необходимы сведения по кинетике и термодинамике процессов образования центров кристаллизации, знание условий получения кристаллов различных типов плотной упаковки и понимание важности их взаимодействий, которые, действуя сообща, «монтируют» кристаллический объект [1].

**Ковалентные галоген···галогенные и нековалентные галогенные взаимодействия**

Понятие галогенной связи не так хорошо изучено, как водородная связь, хотя эти взаимодействия имеют много общего. Оба взаимодействия электростатические и межмолекулярные, которые осуществляются с помощью донора электронов и акцептора электронов. В водородных связях D···Нвыступает в качестве донора водородной связи, т.е. акцептора электронов. Акцепторами водородной связи, т.е. донорами электронов, являются такие атомы как кислород или азот.

Из-за сходства связей, терминология водородной связи адаптирована в галогенной связи. Галоген в D···X выступает в качестве донора электронов галогенной связи, роль акцептора электронов в галогенной связи, так же выполняет атом галогена. Ключевым моментом в галогенной связи является поляризуемость атома галогена. Известно, что самые сильные галогенные связи образуются на легко поляризуемых галогенах, сила галогенных связей обычно уменьшается в ряду I>Br>Cl>F.

Галогенная связь обычно определяется как электростатическое взаимодействие между кислотами и основаниями Льюиса их обозначают, как XB, где X – это атом галогена и B – основание Льюиса [2]. Сильные направленные предпочтения галогенной связи возникают из-за тенденции максимизировать два основных вклада в энергию взаимодействия, т.е. электростатику и перенос заряда. Которые, в свою очередь, минимизируют обменное отталкивание, которое также является направленным.

Галогенные связи успешно используются в проектировании жидких кристаллов, органических полупроводников, магнитных материалов, нелинейно-оптических материалов, а также шаблонов для твердого синтеза [3, 4, 5, 6, 7]. Традиционно, галогенные связи разделяют на два класса: тип 1 и тип 2 (рисунок 1.1) [8]. Существует множество концепций и теорий объясняющие XB, наиболее известной является теория σ-дырки.

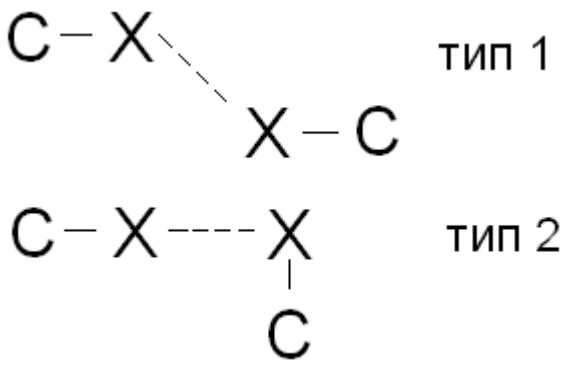



Рисунок 1.1 – Классификация нековалентных взаимодействий галогенов: только тип 2 – галогенная связь

### 1.2 Методы расчетов энергии и электронных свойств молекул

Точный ответ о строении, энергии и химических свойствах исследуемого соединения могут дать методы, основанные на методе Хартри-Фока, которые используют волновую функцию (φ), как характеристику состояния квантовой системы. Для этого учитывают полную энергию коррелированного движения электронов и представление атомной орбитали, не содержащее погрешности базисного набора. В данное время такие расчеты возможны только для самых простых молекул. Даже наиболее удачные приближения к Full CI, такие как CC или MCSCF, применимы к молекулярным системам, содержащим порядка 10 тяжелых атомов. Существует альтернатив этим методам, он основан на использовании теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT [9]). Несмотря на грубые приближения, DFT методы, во многих случаях и для многих систем дают результаты на уровне или даже превышающие по точности таковые, полученные методами объединенных кластеров или квадратичного КВ [10].

Чтобы понять значение функционала, сперва дадим определение функции. Функция y = f (x) - это такое соответствие между двумя числовыми множествами A и B, при котором каждому числу x - A сопоставляется одно-единственное число y - B [11]. А функционал ставит в соответствие число и функцию, которая, в свою очередь, сопоставлена другому числу, т.е. y=F[f(x)] или просто y = F[f]. С функционалом можно проводить те же операции, что и с функцией.

Ключевой физической величиной в методах DFT является электронная плотность ρ. В методе Хартри – Фока уравнение электронной плотности для одного электрона выглядит следующим образом:

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

а для многоэлектронной системы:

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

Электронная плотность в отличие от волновой функции:

– физически определена и измеряема;

– волновая функция N-электронной системы зависит от 3N координат электронов (или даже 4N, если принимать во внимание спин), а электронная плотность всегда есть функция от трех координат независимо от числа электронов в молекуле [11].

Существуют много методов, применяемые для расчета свойств изолированных молекул, находящихся в стационарных электронных состояниях. Квантовая химия рассматривает молекулу как образование из электронов и точечных ядер. Известно, что энергия молекул имеет составляющие, связанные как с кинетическими энергиями каждого электрона и ядра, так и с энергиями их кулоновских взаимодействий.

Наиболее часто для расчетов применяют обменно-корреляционный функционал B3LYP [12], в котором эмпирически «смешаны» различные способы описания обмена и корреляции:

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

Функционал LYP имеет следующий вид

$$\varepsilon_c^{LYP} = -a\frac{\gamma}{1+d\rho^{-1/3}}\left\{1 + 2b\rho^{-2/3}\exp\left(-c\rho^{-1/3}\right)\left[\frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\left(\rho_\uparrow^{8/3} + \rho_\downarrow^{8/3}\right) - -\rho t_w + \frac{1}{9}\left(\rho_\uparrow t_w^\uparrow + \rho_\downarrow t_w^\downarrow\right) + \frac{1}{18}\left(\rho_\uparrow\nabla^2\rho_\uparrow + \rho_\downarrow\nabla^2\rho_\downarrow\right)\right]\right\}. \qquad (4)$$

Название функционала B3LYP связано с первыми буквами фамилий авторов, предложивших используемые здесь формулы для описания обмена и корреляции, а цифра 3 указывает, что обменная часть функционала состоит из трех членов. Коэффициенты *a*, *b*, *c*, равные 0,80, 0,72 и 0,81 соответственно, найдены подгонкой к 56 энергиям атомизации, 42 потенциалам ионизации, 8 значениям сродства к протону для широкого круга молекул, а также к энергиям атомов с $Z \leq 10$.

При выборе базисного набора для решения электронного уравнения Шрёдингера для атомов и молекул, руководствуются следующими двумя основными критериями: размер и точность. Важно, чтобы базисный набор был компактным при заданном уровне точности.

**Валентно-расщепленный базисный набор – 6-311G(d,p)**

Данный базисный набор относят к *базисным наборам Попла*. Это валентно-расщепленный контрактированный базисный набор типа *k-nlmG*. Число *k* перед дефисом обозначает, сколько примитивов используется для представления óстовных орбиталей. Числа *nlm* после дефиса обозначают как число функций, на которые расщепляются валентные орбитали, так и количество примитивов,

которые используются для их представления. Три числа (*nlm*) – трижды расщеплённый валентный базис. Значения перед буквой *G* (*Gaussian*) относятся к диффузным функциям базиса, которые важны для описания анионов и слабых связей (например, ван-дер-ваальсовых и водородных связей). Поляризационные функции располагают после буквы ***G***, в свою очередь помогают лучше описать химическую связь, учитывая смещение центра тяжести электронного заряда, а также необходимы для расчетов с учетом корреляции электронов, чтобы обеспечить описание возбужденных состояний.

Базис **6-311G(d,p)**. Это трижды валентно-расщеплённый базис, где о́стовные орбитали построены из 6 сгруппированных примитивов, а валентные орбитали расщеплены на три функции, представленные 3, 1 и 1 гауссовыми функциями.

Наличие поляризационных функций в базисе обозначается после буквы G в скобках, отдельно для тяжёлых атомов и атомов водорода [12].

**Двухэкспоненциальный базисный набор с релятивистской поправкой – DZPDKH**

Базисный набор называется "дабл-зета" (*Double Zeta*) – *DZ*. Термин "*зета*" происходит от греческой буквы $\varsigma$, которая обозначает орбитальную экспоненту. Величины экспонент могут быть рассчитаны исходя из минимума энергии для отдельных атомов. Оптимизация экспонент вариационными методами показала, что отношение между двумя соседними экспонентами почти постоянно: $\frac{\varsigma_n}{\varsigma_{n+1}} \approx const$. Этот факт можно использовать для упрощения процедуры оптимизации экспонент. Этот базисный набор содержит две *s*-функции для атомов водорода и гелия, четыре *s*-функций и шесть *p*-функций для атомов 2-го периода. Также этот базисный набор называется *двухэкспоненциальным*.

Базисный набор DZ имеет двойное количество орбиталей с различными экспонентами. Более компактная функция соответствует большему значению экспоненты, и эта функция вносит больший вклад в образование $\sigma$-связи. Более диффузная функция имеет меньшее значение экспоненты и лучше описывает $\pi$-связь. Таким образом, двойной набор функций позволяет лучше описывать распределение электронов в разных направлениях. Во многих случаях функции с большим значением углового момента (квантовое число *l*) также играют важную роль. Такие функции называются *поляризационными*.

Включение поляризационных функций с большей величиной углового момента является важным для корреляционных методов, например, не только *d*-, но и *f*-функций для элементов 2-го периода. Электронная корреляция описывает понижение энергии за счёт того, что электроны стремятся "избегать" друг друга. Можно выделить два типа корреляции: 1) *радиальную;* 2) *угловую*. Радиальная корреляция (*in-out*) относится к ситуации, когда один электрон располагается близко к ядру, а другой – далеко от ядра. Для описания подобного типа корреляции базисный набор должен содержать функции одинакового типа, но с разными орбитальными экспонентами. Угловая корреляция относится к такой

ситуации, когда два электрона располагаются по разные стороны от ядра. Для описания угловой корреляции в базисный набор необходимо включить функции с одинаковыми экспонентами, но с разными угловыми моментами. Поэтому, для описания угловой корреляции *s*-функции необходимо использовать *p*-функции, а также *d*-, *f*- и т.д.

Добавление к DZ-базису единичного набора поляризационных функций – *p*-функций водорода и *d*-функций тяжёлых атомов даёт DZ-поляризационный базис – *DZP* [12].

DKH – это поправка Дугласа-Кролла-Гесса, которая известна для большинства тяжелых элементов, учитывающая релятивистские эффекты последних [13].

### 1.3 Методы расчетов энергии и электронных свойств кристаллов

Программа CRYSTAL была разработана совместно группами Теоретической химии в университете Турина (Италия) и Вычислительных материалов в лаборатории Дарсбери (Великобритания).

Кристалл мыслится как объект, неограниченный в пространстве, однако неограниченными являются лишь идеальные кристаллы. Для анализа строения кристалла используется геометрическое понятие «кристаллическая решетка». Решеткой является совокупность точек (атомов), которые возникают из отдельной произвольно выбранной точки кристалла под действием группы трансляции. Это расположение замечательно тем, что относительно каждой точки все остальные расположены совершенно одинаково. Применение к решетке любой из присущих ей трансляций приводит к её параллельному переносу и совмещению с ней самой же. Для удобства анализа точки решётки обычно совмещают с центрами каких-либо атомов из числа входящих в кристалл, либо с центрами групп атомов.

Пакет CRYSTAL предназначен для расчета свойств и электронных волновых функций периодических систем, колебательного и фононного спектра, диэлектрической проницаемости, оптических и других характеристик кристаллов.

В каждом случае фундаментальное приближение – это расширение одночастичных волновых функций в виде линейной комбинации функций Блоха определенные в терминах локальных функций.

Локальные функции, в свою очередь, это линейные комбинации функций гауссового типа, чьи показатели и коэффициенты определяются во входном файле. Используются функции s, p и d симметрии. Также доступны sp оболочки, их использование может привести к значительной экономии времени процессоров.

Программа может автоматически обрабатывать элементы пространственной симметрии: 230 пространственных групп, 80 слоевых групп, 99 стержневых групп, 45 точечных групп [14].

**Оптимизация геометрии в программе CRYSTAL**

Рассмотрим схему процесса оптимизации геометрии [14]:

## 1.4 Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах (QTAIMC)

Согласно теореме Хоэнберга – Кона [15], функционал распределения электронной плотности – это энергия основного состояния ($E_{gs}$) многоэлектронной системы, с помощью которой определяются все свойства системы

$$E_{gs} = F[\rho(r)]. \quad (5)$$

Главное достижение QTAIM Бэйдер – 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(Ω,r), задающей границу подсистемы, в каждой точке, в которой градиент функции электронной плотности, нормальный к этой поверхности, обращается в нуль [16, 17, 18]:

$$\nabla\rho(r)\cdot n(r)=0, \quad (6)$$

$$\forall r \in S(\Omega,r),$$

где n(r) – единичный нормальный вектор к поверхности S в каждой точке, задаваемой радиус–вектором r;

Ω – область пространства, отвечающая атому.

Квантовая подсистема определяется в реальном пространстве, так как граничное условие задается в терминах электронной плотности.

Было установлено, что молекулу или кристалл можно представить, как совокупность фрагментов, каждый из которых содержит только одно ядро. Бэйдер предложил, что открытые подсистемы многоядерной многоэлектронной системы соответствуют понятию атома в молекуле или кристалле [19]. Значения ожидаемых для подсистемы непосредственно определяют атомные характеристики в молекуле. Заряд атома (q), например, равен

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

где Z– заряд ядра атома.

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

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

Интеграл плотности Лагранжиана по всей многоэлектронной системе и для атома Ω равен нулю

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

Известно, что вириал плотности силы приводит к выражению:

$$-L(r) = 2G(r) + V(r), \quad (10)$$

где G(r) и V(r) – локальные плотности кинетической и потенциальной энергии соответственно [19]. Также V(r) определяет среднее эффективное поле, действующее на электрон в многоэлектронной системе.

Из уравнения (10) видно, что Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ связан с плотностями локальной кинетической и потенциально энергии в каждой точке системы:

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

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

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

$$h_e(r) = V(r) + G(r) = -K(r), \quad (12)$$

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

Величина K(r) может принимать положительные и отрицательные значения. Кинетические энергии K(r) и G(r) связаны друг с другом выражением [20]:

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

Ранее оценка величины энергии $E(\Omega)$ из экспериментальных данных считалась невозможной, поскольку для расчета плотностей кинетической и потенциальной энергии необходимо было знание полной волновой функции молекулы, которая недоступна из экспериментальных данных [21]. В 1997 году доказали, что приближенное описание плотности кинетической энергии как функции $\rho(r)$ и ее производных получается с помощью градиентного разложения:

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

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

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

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

Интегрирование величины $h_e(\mathrm{r})$ по атомному бассейну дает экспериментальное значение $\mathrm{E}(\Omega)$ [21].

Существует много методов, применяемых для расчета свойств изолированных молекул, находящихся в стационарных электронных состояниях. Квантовая химия рассматривает молекулу, как образование из электронов и точечных ядер. Известно, что энергия молекул имеет составляющие, связанные как с кинетическими энергиями каждого электрона и ядра, так и с энергиями их кулоновских взаимодействий.

### 1.5 Матрица плотности

Рассмотрим смесь независимых состояний $|\varphi_n\rangle$ (n=1,2,…) со статистическими весами $W_n$. Эти состояния не обязательно должны быть ортонормированы по отношению друг к другу. Оператор плотности, описывающий смесь, определяется следующим образом:

$$\rho = \sum_n W_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|, \quad (17)$$

где суммирование ведется по всем состояниям, имеющиеся в смеси; ρ называют также статистическим оператором.

Чтобы представить оператор (17) в матричной форме, следует прежде всего выбрать удобный набор базисных состояний, например $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$, …, который удовлетворяет условию:

$$|\varphi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle, \quad (18)$$

где индекс n нумерует различные собственные состояния. Формула (18) является математическим выражением принципа суперпозиции. Используя принцип суперпозиции, имеем

$$\left|\varphi_n\right\rangle = \sum_{m`} a_{m`}^{(n)} \left|\phi_{m`}\right\rangle, \tag{19}$$

$$\left\langle\varphi_n\right| = \sum_{m} a_{m}^{(n)*} \left\langle\phi_{m}\right|; \tag{20}$$

тогда выражение (17) принимает вид

$$\rho = \sum_{nm`m} W_n a_{m`}^{(n)} a_{m}^{(n)*} \left|\phi_{m`}\right\rangle\left\langle\phi_m\right|. \tag{21}$$

Беря матричные элементы выражения (21) между состояниями $\left|\phi_j\right\rangle$ и $\left\langle\phi_i\right|$ применяя условия ортонормировки

$$\left\langle\phi_n \mid \phi_m\right\rangle = \delta_{nm}, \tag{22}$$

получаем

$$\left\langle\phi_i\left|\rho\right|\phi_j\right\rangle = \sum_{n} W_n a_i^{(n)} a_j^{(n)*}. \tag{23}$$

Набор всех элементов (23), где *i* и *j* пробегают по всем базисным состояниям, которые включены в сумму (19) и (20), дает явное матричное представление оператора (17), или так называемую *матрицу плотности*. Поскольку при этом использованы базисные состояния $\left|\varphi_n\right\rangle$, принято говорить, что набор (23) дает элементы матрицы плотности в $\{\left|\varphi_n\right\rangle\}$-*представлении* [22].

Величины, подобные порядку связи, могут быть также вычислены и для несвязанных между собой атомов. Хотя эти величины не имеют прямого отношения к длинам связей, образуемая ими матрица играет важную роль в квантовой химии. Эта матрица называется *матрицей плотности первого порядка* для одноконфигурационного приближения ЛКАО:

$$\rho_1(r`, r) = N\int \psi^*(r`, \sigma_1, 2, \ldots N)\psi(r, \sigma_1, 2, \ldots N)d\sigma_1 d\tau_2 \ldots d\tau_N, \tag{24}$$

где $\sigma_1$ – спиновая переменная первого электрона, обозначения $2, \ldots N$ и $d\tau_2 \ldots d\tau_N$ включают спиновые переменные, а множитель $N$ возникает из-за тождественности электронов системы. По аналогии с матрицей плотности первого порядка может быть введена *матрица плотности второго порядка:*

$$\rho_2(r`_1, r`_2; r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2}\int \psi^*(r`_1, \sigma_1, r`_2, \sigma_2, 3, \ldots N)\psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, 3, \ldots N)d\sigma_1 d\sigma_2 d\tau_3 \ldots d\tau_N, \tag{25}$$

и, при необходимости, матрицы плотности более высоких порядков. Очевидно, что «диагональная» часть матрицы плотности первого порядка $\rho_1(r,r)=\rho(r)$ задает функцию распределения электронной плотности; аналогично $\rho_2(r_1,r_2)=\rho_2(r_1,r_2;r_1,r_2)$ является вероятностью обнаружить два электрона в точках $r_1, r_2$ [22].

*Матрица плотности для кристалла,* который моделируется в программе CRYSTAL 09/14 [23, 24] циклическим кластером из конечного числа примитивных ячеек, имеет следующее выражение:

$$\rho(\mathbf{r}';\mathbf{r})=2\sum_{n=1}^{n}\sum_{k}\phi_n^*\left(\mathbf{k};\mathbf{r}'\right)\phi_n\left(\mathbf{k};\mathbf{r}\right) \tag{26}$$

Здесь **k** - волновой вектор, который представляют в пространстве векторов обратной решетки $\mathbf{b}_i$:

$$\mathbf{k}=k_1\mathbf{b}_1+k_2\mathbf{b}_2+k_3\mathbf{b}_3,\ |k_i|<0.5 \tag{27}$$

$$\mathbf{b}_1=2\pi\frac{\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3}{V_a};\ \mathbf{b}_2=2\pi\frac{\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1}{V_a};\ \mathbf{b}_3=2\pi\frac{\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2}{V_a}; \tag{28}$$

где $V_a$ – объем примитивной ячейки прямой решетки. Операции симметрии пространственной группы действуют на векторы **k** только своей ортогональной частью, причем все элементы симметрии проходят через точку **k** = 0, называемую точкой зоны Бриллюэна.

Для базисных функций в кристалле используют суммы атомных функций Блоха:

$$\phi_n\left(\mathbf{k};\mathbf{r}\right)=\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\,U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{29}$$

где $U_{n\mathbf{k}}$ – периодическая функция в прямой решетке. Локализованные орбитали для кристаллов определяются функциями Ванье:

$$W_n^{a_m}(r)=\frac{1}{\sqrt{L}}\sum_{k}exp(-i\,\mathbf{k}\,a_m)\phi_n(\mathbf{k};\mathbf{r}) \tag{30}$$

где $\alpha_m$ – вектор трансляции,

n – номер энергетической зоны,

L – число примитивных ячеек.

Линейные комбинации функций Блоха $\phi_n(\mathbf{k};\ \mathbf{r})$, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы трансляций, входят в *кристаллические орбитали* [25]:

$$\chi_\mu(\mathbf{k};\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r};\mathbf{A}_\mu;\mathbf{g}) \tag{31}$$

где $\phi_\mu^0(\mathbf{r};A_m)$ – атомная орбиталь, центрированная на атоме $\mathbf{A}_\mu$ центральной ячейки,

$\phi_\mu^{\mathbf{g}}(\mathbf{r};\mathbf{A}_\mu;\mathbf{g})$ – атомная орбиталь, центрированная на эквивалентном атоме, удаленном на вектор трансляции **g**.

### 1.6 Индекс делокализации электронов

Каждый атом имеет область пространства, принадлежащий ему ("атомный домен" или "атомный бассейн»). Проинтегрировав одноэлектронную функцию, каждого атомного бассейна, получим вносимый в него атомный вклад. Если разбиение физического пространства является исчерпывающим, то полный интеграл, может быть точно восстановлен путем суммирования всех атомных вкладов.

Разложение пространства на атомные домены, как правило, осуществляется в рамках теории QTAIM [26]. Индекс делокализации δ (A, B) [26, 27, 28], между атомами A и B получается путем интегрирования обменно-корреляционной плотности по атомным бассейнам, соответствующих атомов:

$$\begin{aligned} \delta &= \int_{\Omega_A}\int_{\Omega_B} \gamma_{XC}(r_1,r_2)dr_1dr_2 + \int_{\Omega_B}\int_{\Omega_A} \gamma_{XC}(r_1,r_2)dr_1dr_2 = \\ &= 2\int_{\Omega_A}\int_{\Omega_B} \gamma_{XC}(r_1,r_2)dr_1dr_2, \end{aligned} \tag{32}$$

где $\gamma_{XC}$ - обменно-корреляционная плотность:

$$\gamma_{XC}(r_1,r_2) = \gamma^1(r_1)\gamma^1(r_2) - \gamma^2(r_1,r_2). \tag{33}$$

Подставив уравнение (33) в уравнение (32), получим следующее выражение

$$\begin{aligned} \delta &= \int_{\Omega_A}\int_{\Omega_B} \gamma^1(r_1)\gamma^1(r_2)dr_1dr_2 + 2\int_{\Omega_B}\int_{\Omega_A} \gamma^2(r_1,r_2)dr_1dr_2 = \\ &= 2\langle N_A\rangle\langle N_B\rangle - 2\langle N_A N_B\rangle \end{aligned} \tag{34}$$

где величины $\langle N_A\rangle$ и $\langle N_A N_B\rangle$ соответствуют числу электронов и электронных пар над атомным бассейном ($\Omega_A$) и атомной пары бассейна ($\Omega_A$, $\Omega_B$), соответственно. Уравнение (34) является очень важным, поскольку оно показывает, что индекс делокализации может быть ковариационно связан с заселенностью в областях атомов A и B:

$$Cov[N_A, N_B] = \langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle, \tag{35}$$

который в свою очередь является мерой корреляции между двумя заселенностями. Когда волновая функция является однодетерминантной, то δ может быть легко получен из численного интегрирования уравнения (32) над атомными бассейнами:

$$\begin{aligned} \delta(A,B) &= \frac{1}{2}\int_{\Omega_A}\int_{\Omega_B} \gamma^1(r_1,r_2)\gamma^1(r_2,r_1)dr_1dr_2 + \\ &+\frac{1}{2}\int_{\Omega_B}\int_{\Omega_A} \gamma^1(r_1,r_2)\gamma^1(r_2,r_1)dr_1dr_2 = \int_{\Omega_A}\int_{\Omega_B} \left|\gamma^1(r_1,r_2)\right|^2 dr_1dr_2. \end{aligned} \tag{36}$$

Для системы с замкнутой оболочкой индекс делокализации может быть выражен как

$$\delta\,(A,B) = 4\sum_{i,j} S_{ij}^A S_{ij}^B, \tag{37}$$

где $S_{ij}^A$ – матрица атомных перекрываний между двумя занятыми молекулярными орбиталями $\chi_i$ и $\chi_j$ в бассейне атома А.

Используя разложение молекулярных орбиталей (МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), матрица плотности первого порядка для однодетерминантной волновой функции с замкнутой оболочкой имеет вид

$$\gamma^1(r,r`) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\chi_\nu^*(r)\chi_\mu(r`), \tag{38}$$

может быть выражено с точки зрения набора базисных функций $\{\chi_\mu\}$, где расширяется волновая функция, а элементы так называемой матрицы плотности, D, определяются следующим образом:

$$D_{\mu\nu} = 2\sum_{i}^{occ} C_{\mu i}C_{\nu i}^*, \tag{39}$$

где С – матрица, содержащая коэффициенты МО. Подставляя уравнение 39 в уравнение 37, можно выразить альтернативное выражение для δ(А, В):

$$\delta(A,B) = \sum_{\mu,\lambda}(DS^A)_{\mu\lambda}(DS^B)_{\lambda\mu}. \tag{40}$$

Интересное свойство индекса делокализации, то что он определен таким образом, что он не является отрицательной величиной. Действительно, в соответствии с формулой (40) обменно-корреляционная плотность для одно-детерминантной волновой функции является неотрицательной двухэлектронной функцией. Даже если это свойство обменно-корреляционной плотности не имеет места на коррелированном уровне, то индекс делокализации обязательно неотрицателен, так как, для данной пары атомов, любое увеличение $<N_A>$ обязательно подразумевает уменьшение $<N_B>$; следовательно, ковариация обоих величин является отрицательной.

Индекс делокализации был первоначально определен Бейдером в качестве меры степени корреляционных взаимодействий между электронами в различных областях [28] и лишь только позже стал изучаться, как порядок связи. В 1999 году Фрадера и др. пересмотрели индекс и определили его как индекс электронного обмена, отказавшись от идеи использования его в качестве порядка связи (ковалентной или нет) по нескольким причинам [27].

### 1.7 Обзор работ по матрице делокализации электронов

Изучению матриц локализации–делокализации электронов посвящены работы Чериф Матта [29, 30].

Матричное представление молекулы построено путем: перечисления полного набора индексов локализации $\{\Lambda(\Omega_i)\}$, соответствующие диагоналям и полный набор половинного индекса делокализации (δ), $\{\delta(\Omega_i,\Omega_j)/2 - \delta(\Omega_j,\Omega_i)/2, i \neq j\}$, как недиагонального элемента. Индексы локализации и делокализации определены в квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [29].

Индексы локализации $\{\Lambda(\Omega_i)\}$ и индексы делокализации (δ) характеризуют электронную заселенность в молекуле (N), индекс локализации отражает количество электронов, локализованных в атомном бассейне, в то время как индекс делокализации определяет количество электронов, распределенных между двумя атомными бассейнами. Учет наборов $\{\Lambda(\Omega_i)\}$ и δ/2 в матричном формате, определяют матрицу локализации-делокализации электронов (LDM), как:

$$\zeta \equiv \left.\begin{bmatrix} \Lambda(\Omega_1) & \delta(\Omega_1,\Omega_j)/2 & \cdots & \delta(\Omega_1,\Omega_n)/2 \\ \delta(\Omega_2,\Omega_1)/2 & \Lambda(\Omega_2) & \cdots & \delta(\Omega_1,\Omega_n)/2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta(\Omega_n,\Omega_1)/2 & \delta(\Omega_n,\Omega_2)/2 & \cdots & \Lambda(\Omega_n) \end{bmatrix}_{n\times n} \begin{matrix} = \mathrm{N}(\Omega_1) \\ = N(\Omega_2) \\ \vdots \\ = N(\Omega_n) \end{matrix} \right\} \sum_{i=1}^{n} \mathrm{N}(\Omega_i) = N.$$

$$\underbrace{= \mathrm{N}(\Omega_1) \qquad = \mathrm{N}(\Omega_2) \qquad = \mathrm{N}(\Omega_n)}_{\sum_{i=1}^{n} \mathrm{N}(\Omega_i) = N} \qquad tr(\zeta) = N_{лок} \tag{41}$$

$$\sum_{column} \delta(\Omega_i,\Omega_j)/2 - \delta(\Omega_j,\Omega_i)/2, i \neq j$$

где сумма любой строки или столбца приводит в результате к атомной заселенности, т.е.

$$\mathrm{N}(\Omega_i) = \Lambda(\Omega_i) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{n}\delta(\Omega_i,\Omega_j). \tag{42}$$

Общая электронная заселенность молекул, сумма столбцов или сумма строк, могут быть представлены в виде суммы двух генеральных совокупностей:

$$N = \sum_{i=1}^{n}\mathrm{N}(\Omega_i) = \sum_{i=1}^{n}\Lambda(\Omega_i) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\delta(\Omega_i,\Omega_j) = N_{лок} + N_{делок}, \tag{43}$$

где

$$N_{лок} = \sum_{i=1}^{n}\Lambda(\Omega_i), \tag{44}$$

и

$$N_{делок} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\delta(\Omega_i,\Omega_j) = N - tr(\zeta) = N - N_{лок}. \tag{45}$$

Как видно из уравнений (41) - (45), LDM содержит информацию о локализации и делокализации электронов атомной заселенности (и, следовательно, косвенно об атомных зарядах $g(\Omega) = Z_\Omega - N(\Omega)$, $Z_\Omega$ является атомным номером). Матрица также неявно содержит межатомные расстояния, с уменьшением индексов делокализации электронов увеличиваются расстояния, зависимость имеет приблизительно экспоненциальную корреляцию.

### 1.8 Связь между порядком связи и индексом делокализации электронов

Авторы в работе [31] показали, что индекс делокализации может использоваться для оценки формального порядка связи в QTAIM, была найдена линейная корреляция между индексом делокализации электронов и формальным порядком связи.

Согласно теории молекулярных орбиталей, формальный порядок связи составляет половину разницы между количеством связующих и анти-связывающих электронов в данной связи [32]. Квантовая теория атомов в молекулах [33] (QTAIM) также может быть использована для расчета формального порядка связи, так как плотность заряда в критической точке связи,

возрастает по мере уменьшения длины связи [34, 35]. Таким образом, существует связь между плотностью заряда в критической точке связи и порядком связи:

$$n = \exp[A(\rho_b - B)], \tag{46}$$

где $\rho_b$ – плотность заряда в критической точке связи, B = $\rho_b$ для одинарной связи (n = 1) и $A = d\ln(n_b)/d\rho_b$. A и B произвольные постоянные, и они действительны только для конкретной пары элементов, участвующих в связи [31]. Бейдер с соавторами [34, 35] установили корреляцию между плотностью заряда связи в критической точке связи с формальным порядком связи.

Матта и др. [36, 37] предложили корреляцию между порядком связи и электронной плотностью (46) с помощью индекса делокализации электронов.

Индекс делокализации, полученный путем интегрирования плотности дырки Ферми, непосредственно связан с порядком связи [38]. Индекс делокализации электронов характеризует число электронов, которые обобществляются парой атомов:

$$\delta = 2F(\Omega,\Omega') = 2[F^{\alpha}(\Omega,\Omega') + F^{\beta}(\Omega,\Omega')] = -2\sum_{i,j}^{N} S_{i,j}(\Omega)S_{i,j}(\Omega'), \tag{47}$$

где $S_{i,j}$ – матрица атомных перекрываний между двумя занятыми молекулярными орбиталями i и j в бассейне атома Ω,

$F^{\alpha}(\Omega,\Omega')$ – корреляция Ферми для α электронов атомного бассейна Ω делокализованный в другом атомном бассейне $\Omega'$:

$$F^{\alpha}(\Omega,\Omega') = -\sum_{i,j}^{N\alpha} NS_{i,j}(\Omega)S_{i,j}(\Omega'). \tag{48}$$

Расчет плотности дырки Ферми показывает, что не существует пары электронов в химической связи, за исключением электронных пар в ядре атомов [38, 39, 40]. Хотя концепция индекса делокализации электронов отличается от концепции Льюиса порядка связи, индекс делокализации может быть использован для оценки порядка связи ковалентных связей альтернативным способом.

Уравнение (46) позволяет калибровать экспериментальную плотность заряда в критической точке связи с помощью расчетных индексов делокализации. Анжиан и др. [41], Фултон и Миксон [42] использовали формулу индекса делокализации электронов для вычисления порядка связи непосредственно.

# 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами данного исследования выступили иодсодержащие соединения с атома иода, участвующим в нековалентных взаимодействиях I···X,где X = I, S, N, C, H, (таблица 2.1).

Локализацию равновесной геометрии рассматриваемых структур производили с помощью программ Firefly 8.0.1 [43] (для приближения изолированных молекул) и CRYSTAL14 (для кристаллов) посредством квантово-химических расчетов с помощью функционала B3LYP в разных базисных наборах: 6-311G(d,p), DZVP, DZPDKH.

Разработка моделей для расчета индексов делокализации электронов в кристаллах осуществлялась по схеме 2.1.

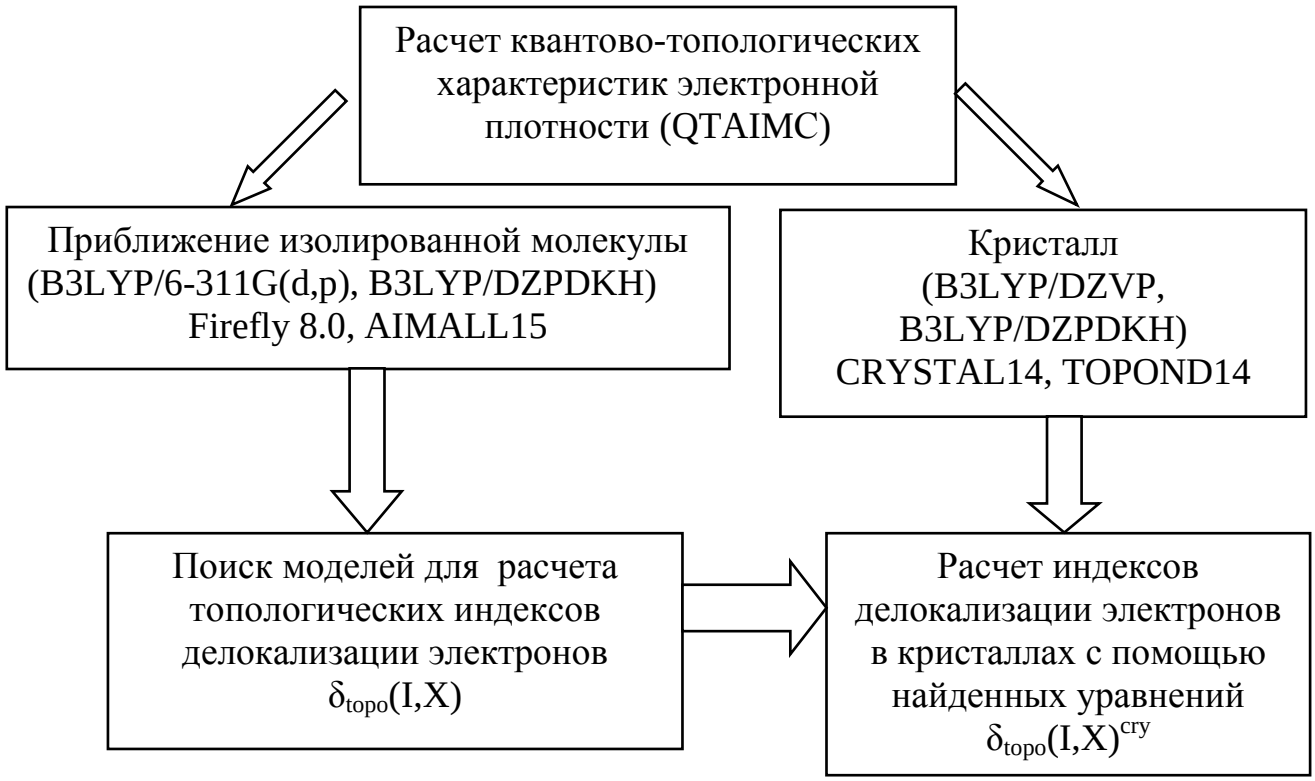
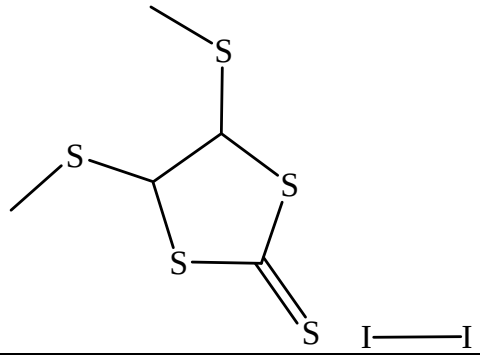
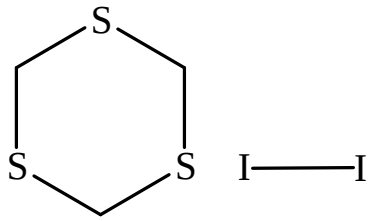
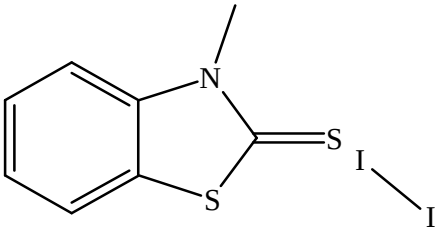
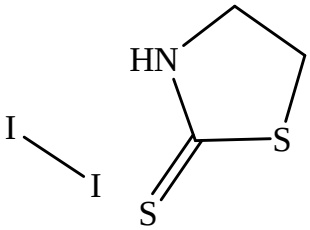
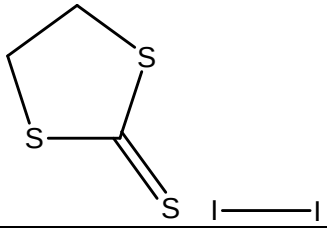
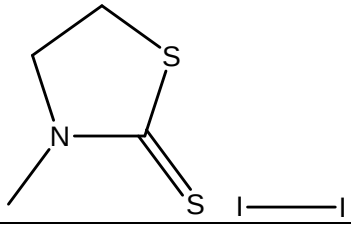
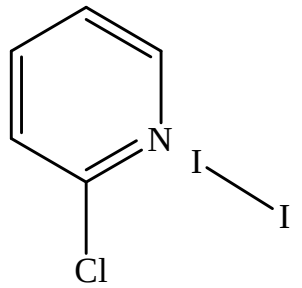
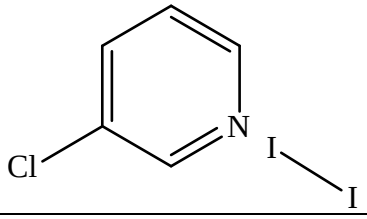
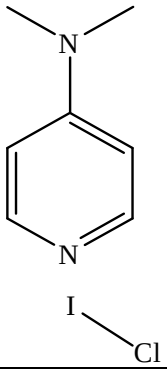
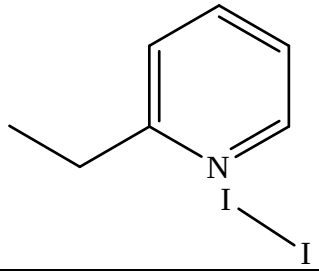
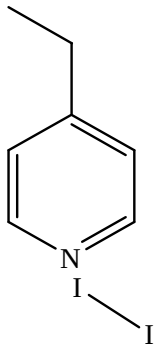
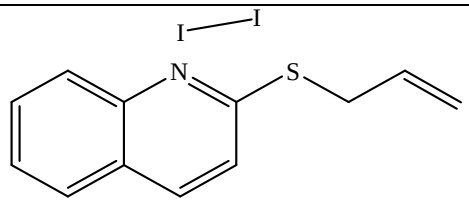



Схема 2.1 – Методология разработки моделей для расчета индексов делокализации электронов в кристаллах

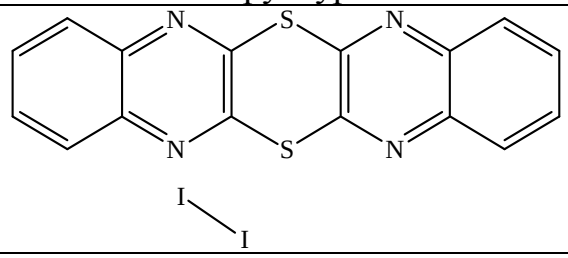
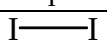
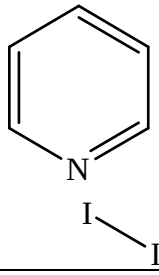
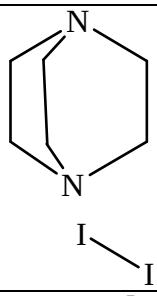
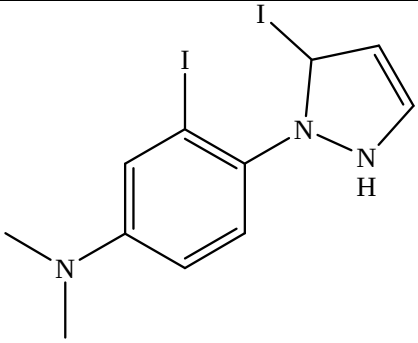
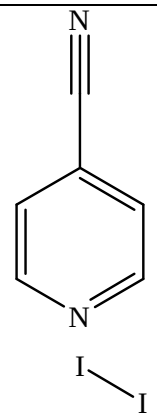
Таблица 2.1 – Объекты исследования

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 4,5-диметилсульфанил-1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ [44] |
|  | 1,3,5-тритиан·$I_2$[45] |
|  | N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ [46] |
|  | 1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ [47] |
|  | 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ [48] |
|  | N-метил-1,3-тиоазолидин-2-тион·$I_2$ [49] |

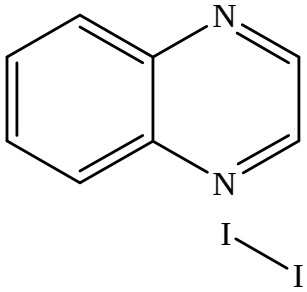
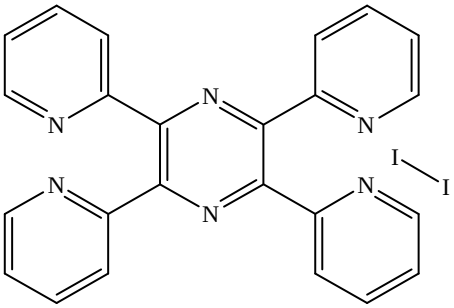
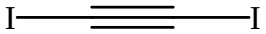
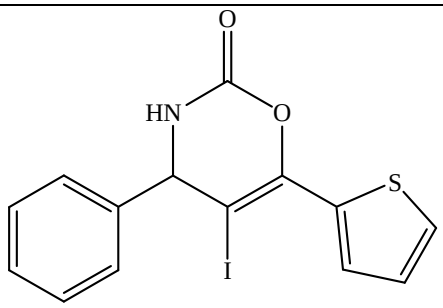
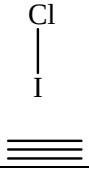
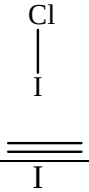
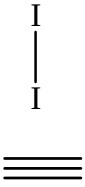
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 2-хлорпиридин·$I_2$ |
|  | 3-хлорпиридин·$I_2$ |
|  | 4-N,N-диметиламинопиридин·$I_2$ |
|  | 2-этилпиридин·$I_2$ |
|  | 4-этилпиридин·$I_2$ |
|  | 2-аллилсульфанилхинолин·$I_2$ |

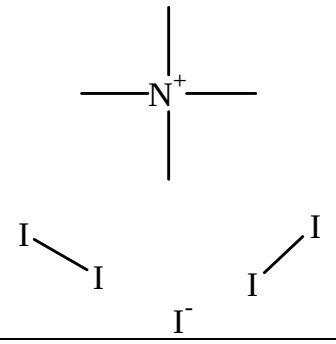
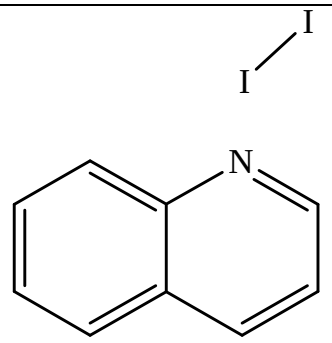
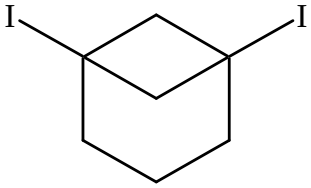
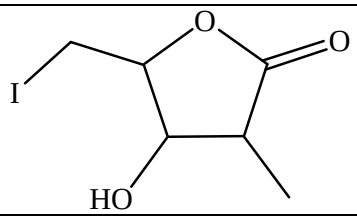
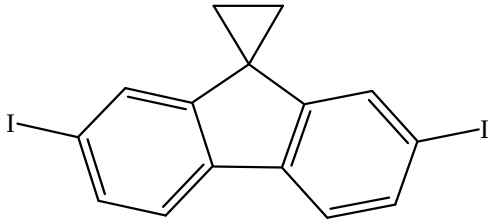
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | дихиноксалино[2,3-b; 3',2'-e]-1,4-дитиан |
|  | аммиак·$I_2$ |
|  | пиридин·$I_2$ |
|  | 1,4-диазобицикло[2.2.2]октан·$I_2$ [50] |
|  | 3-иод-4-(3-иод-1*H*-пиразолил-2)-N, N-диметиланилин [51] |
|  | 4-Цианопиридин·$I_2$ |

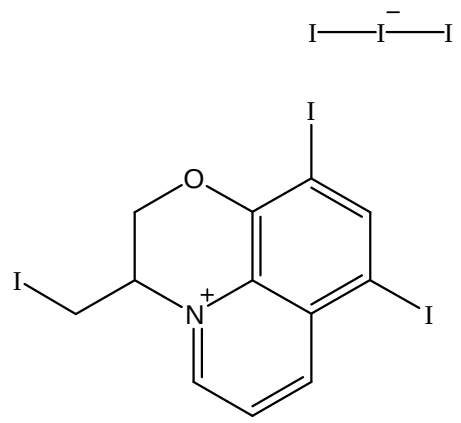
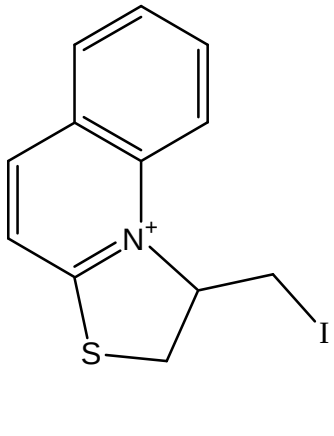
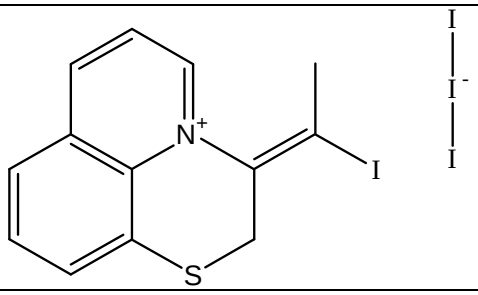
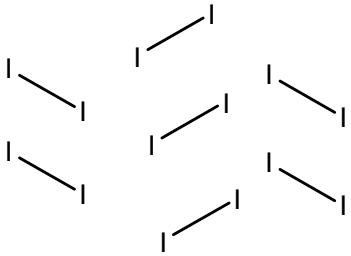
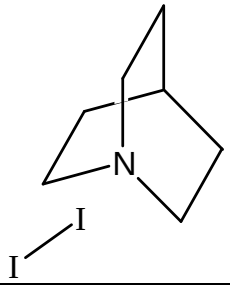
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 1,4-Бензопиразин·$I_2$ |
|  | 2,3,5,6-тетрапиридилпиразин·$I_2$ |
|  | дииодацетилен [52] |
|  | 5-иод-4-фенил-6-(2-тиенил)-3,4-дигидро-3*H*-1,3-оксазин-2-он |
| | этилен·$I_2$ |
|  | ацетилен·ICl |
|  | этилен·ICl |
|  | ацетилен·$I_2$ |

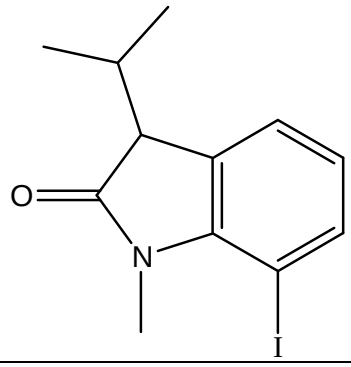
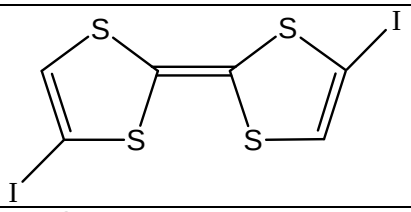
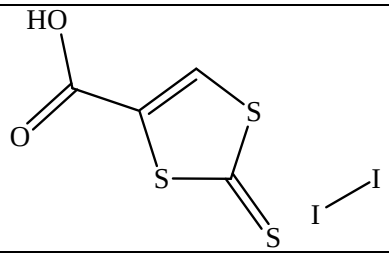
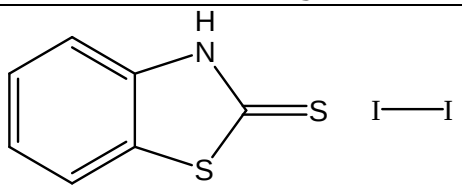
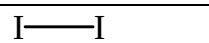
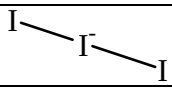
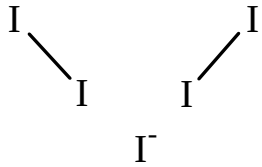
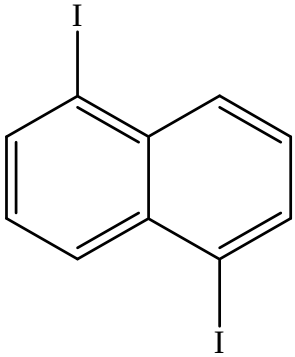
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ |
|  | хинолин·$I_2$ |
|  | 1,5-дииодидбицикло[3.1.1]гептан |
|  | 4-гидрокси-5-иодметил-3-метил-оксолан-2-он |
|  | 2`,7`-дииодстиро(циклопропан-1`,9`) флурин |
| | 1,4-дииодбута-1,3-диен |

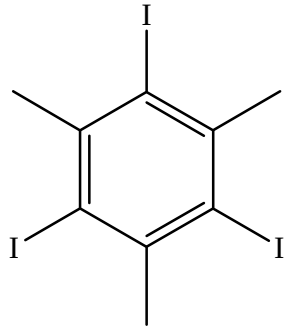
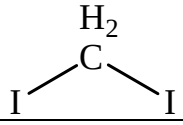
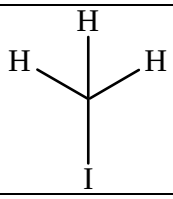
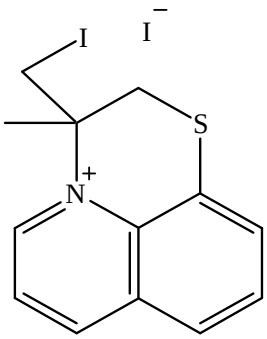
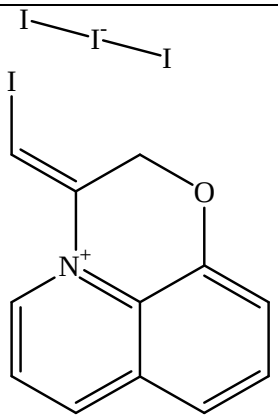
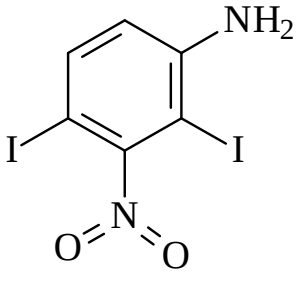
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 3-иодметил-7,9-дииод-1,4-оксазипано[4,5,6-*j*,*a*]хинолиний·$I_3^-$ |
|  | 3-иодметил-тиазоло[3,2-b] хинолиний·$I^-$ |
|  | 3-(2-иодэтенил-2)-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*]хинолиний·$I_3^-$ |
|  | $7I_2$ |
|  | 1-азобицикло[2.2.2]октан |

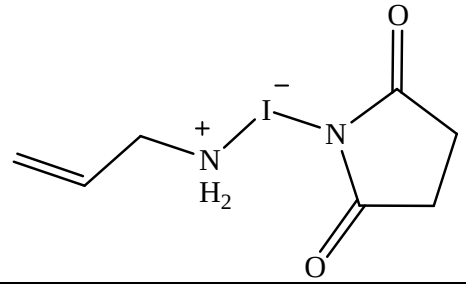
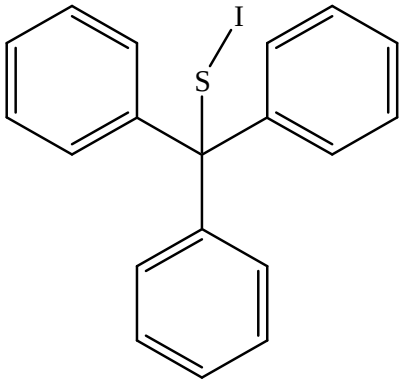
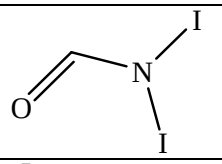
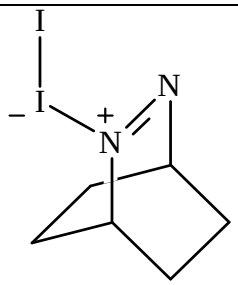
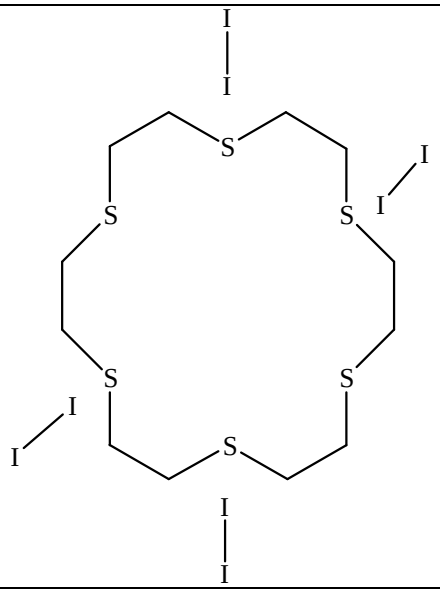
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он |
|  | 2,6-дииодтетратиафульвален |
|  | 2-тиоксо-1,3-дитиол-4-карбоновая кислота·$I_2$ |
|  | бензо-1,3-тиазол-2-тион·$I_2$ |
|  | $I_2$ |
|  | $I_3^-$ |
|  | $I_5^-$ |
|  | 1,5-дииоднафталин |

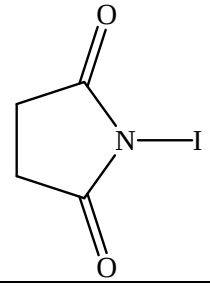
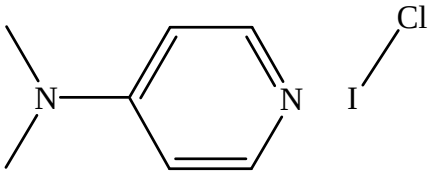
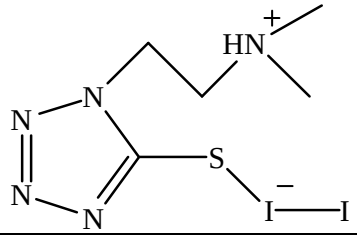
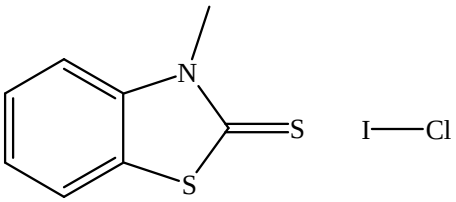
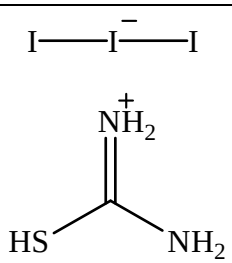
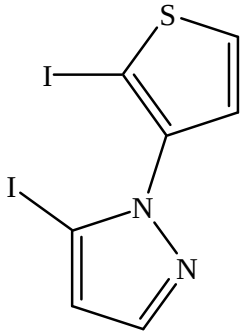
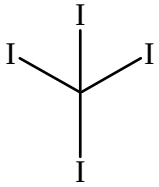
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол [53] |
|  | дииодметан |
|  | иодметан |
|  | 3-иодметил-3-метил-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*]хинолиний моноиодид |
|  | 3-(2-иодметилен-1)-1,4-тиазино[3,4,5-*j*,*a*]хинолиний·$I_3^-$ |
|  | 2,4-дииод-3-нитроанилин [54] |

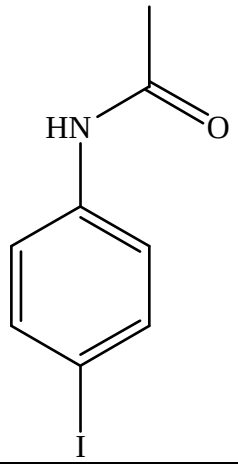
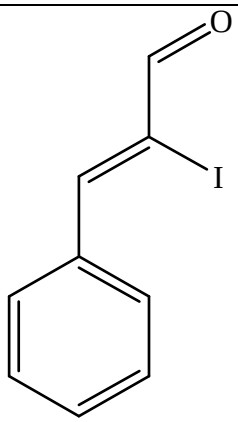
Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | 2,5-диоксопирролидин-1-иловый иодид N-аллиламония |
|  | трифенилметилиодсульфид |
|  | N,N-дииодформамид |
|  | N-дииод-2,3-диазобицикло[2.2.2]октен-2 |
|  | 1,4,7,10,13,16-гексатиоциклооктадекан·4$I_2$[55] |

Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | N-иодсукцинимид |
|  | 4-N,N-диметиламинопиридин·ICl |
|  | 1-(2-(диметиламмония)этил)-5-тио-1,2,3,4-тетразол дииодид [56] |
|  | N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·ICl [57] |
|  | диаминометиленсульфония·$I_3^-$ |
|  | 5-иод-1-(2-иод-3-тиенил)-*1H*-пиразол |
|  | тетраиодидметан |

Продолжение таблицы 2.1

| Структура | Название соединения |
|---|---|
|  | N-(4-иодфенил)ацетамида |
|  | 2-иод-3-фенилакролеин [58] |

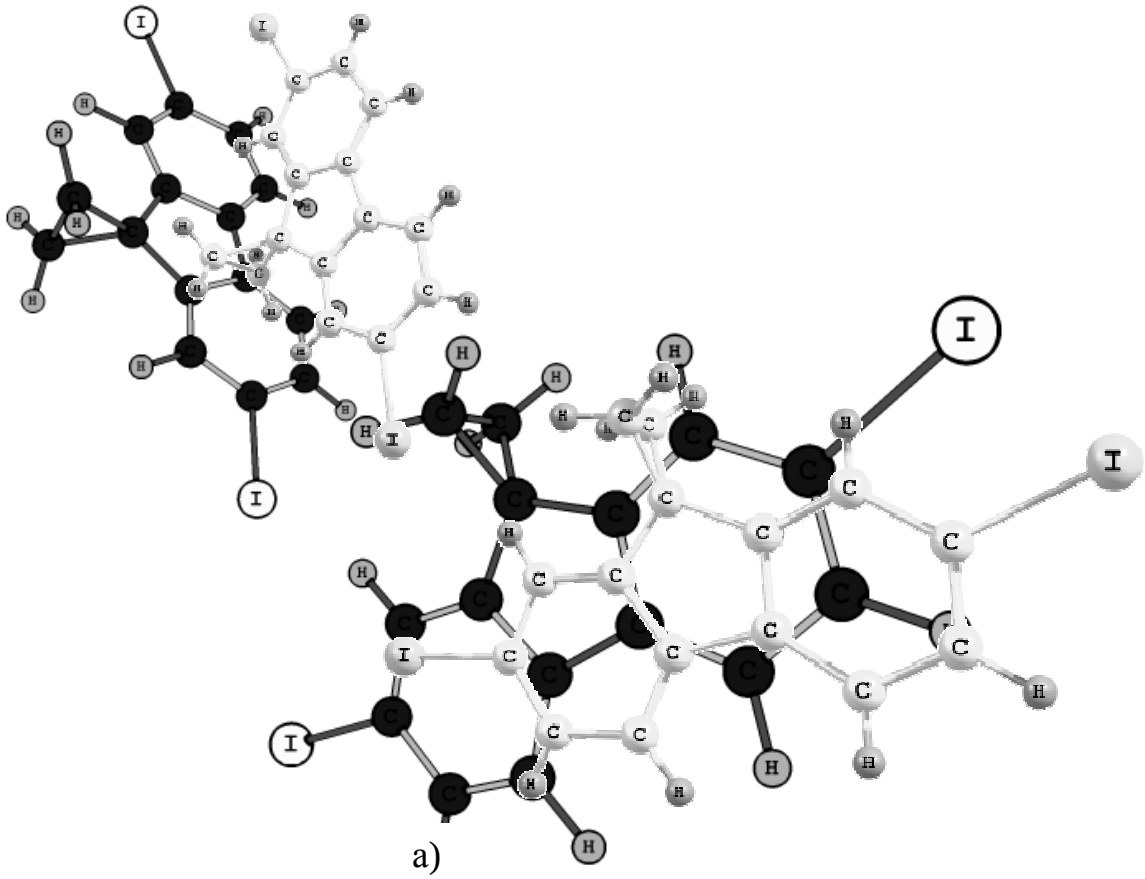
# 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## 1.2 Изолированные комплексы

### 3.1.1 Зависимость индексов делокализации электронов от квантово-топологических характеристик в критических точках электронной плотности для I-I/I…I связей в изолированных комплексах

В ходе исследовательской работы была проведена оптимизация геометрии молекул в изолированном приближении, а также были получены локальные характеристики электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, плотности потенциальной $G(\mathbf{r}_b)$ и кинетической $V(\mathbf{r}_b)$ энергии в критических точках связей I–I/I…I для изолированных комплексов (таблица А.1 и таблица А. 2). Рассчитаны собственные числа матрицы Гессе электронной плотности $\lambda_1(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_3(\mathbf{r}_b)$. Все вычисления проведены с помощью пакета программ AIMALL [59]. Для анализа нами были выбраны структуры, в которых не был нарушен принцип «типа II взаимодействий галогенов», т.е. галогенные связи не разрушались (рисунок 3.1).

Квантово-топологические характеристики электронной плотности в критических точках связей играют важную роль в построении эмпирических зависимостей, необходимые для оценки физико-химических свойств и реакционной способности соединений. В ряду изучаемых соединений нами было исследовано поведение свойств $P(\mathbf{r}_b)$, таких как: величины электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, сумма отрицательных собственных чисел матрицы Гессе электронной плотности $\lambda_{12}(\mathbf{r}_b)$ ($\lambda_{12}=\lambda_1+\lambda_2$), плотность потенциальной $G(\mathbf{r}_b)$ и кинетической $V(\mathbf{r}_b)$ энергий в критических точках, отвечающих взаимодействиям I–I/I…I. Было показано поведение величин $\rho(\mathbf{r}_b)$, $G(\mathbf{r}_b)$, $V(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_{12}(\mathbf{r}_b)$ в зависимости от индексов делокализации электронов (рисунок 3.2), сравниваются расчеты, произведенные в двух разных базисных наборах 6-311G(d,p) и DZPDKH. Как мы видим зависимость электронной плотности и суммы собственных чисел матрицы Гессе электронной плотности от индекса делокализации электронов представляет собой линейную корреляцию в обоих базисных наборах. Так же можно отметить, что показания потенциальной энергии в валентно-расщепленном базисе имеют завышенные значения, в отличие от базиса, учитывающий релятивистский эффект. Главным отличием является найденная зависимость индекса делокализации от кинетической плотности энергии для базисного набора 6-311G(d,p), которая в свою очередь характеризуется линейной корреляцией, в то время как для базисного набора DZPDKH, кривая имеет логарифмическую зависимость.



а)

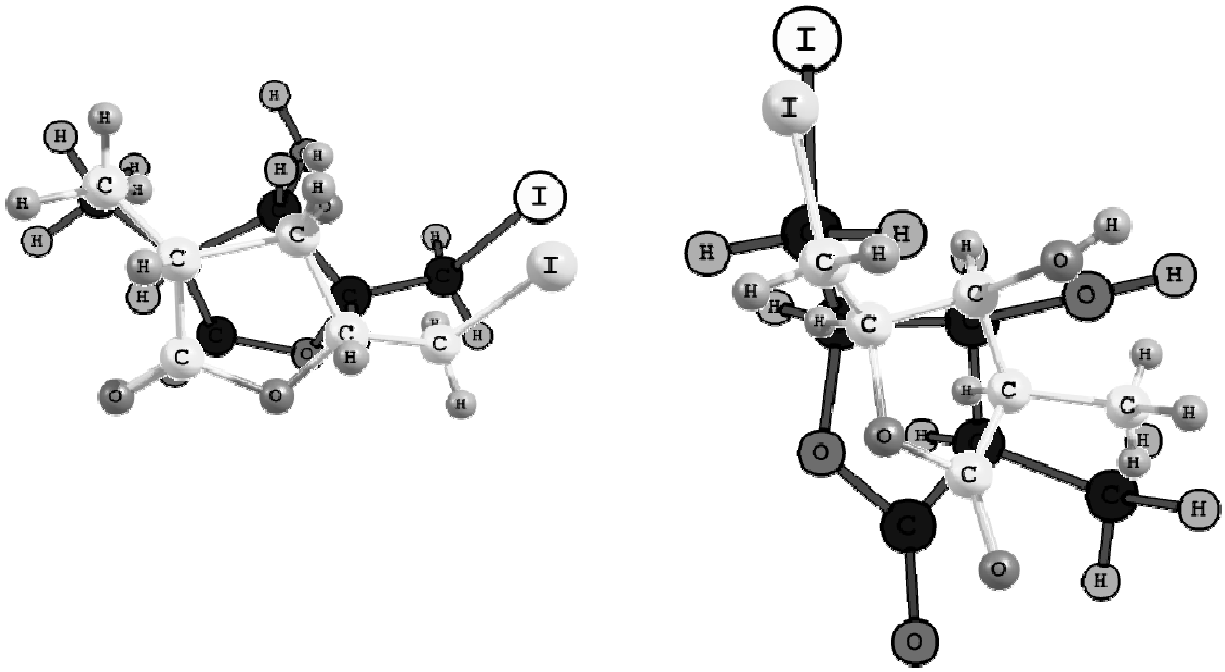


Рисунок 3.1 – Примеры изменений геометрии структуры димера в случае максимального значения RMSD = 1,575 Å (а) и для минимально наблюдаемого значения RMSD = 0,436 Å (б). Светлым оттенком отмечена структура, наблюдаемая в кристалле, темным – локализованная равновесная геометрия в изолированном комплексе

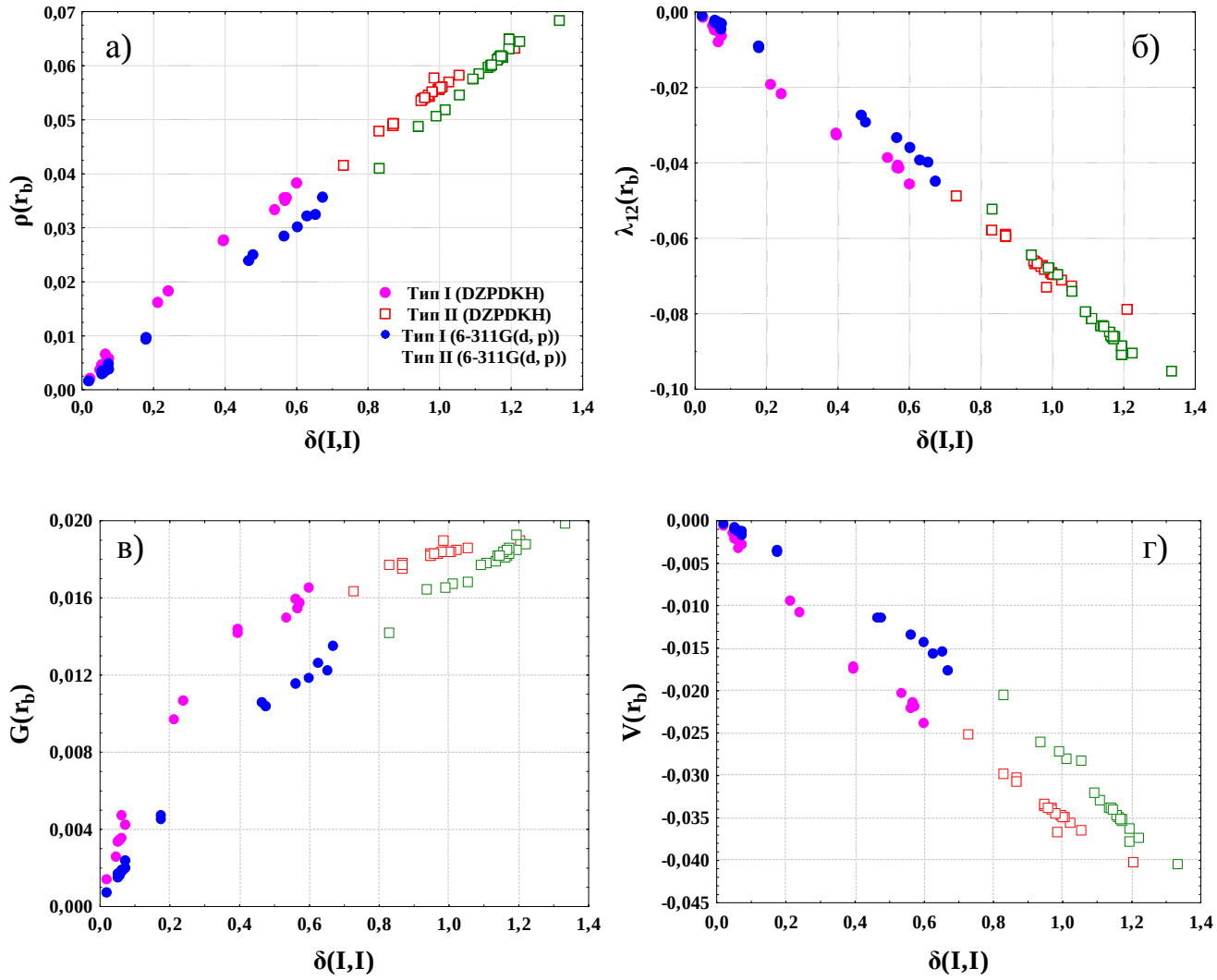



Рисунок 3.2 – Зависимость электронной плотности (а), суммы собственных чисел матрицы Гессе электронной плотности (б), плотности кинетической энергии электронов (в), плотности потенциальной энергии (г) от индекса делокализации в критических точках связи, отвечающих ковалентным и межмолекулярным связям I–I/I…I

### 3.1.2 Однофакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-I/I…I контактов

Исходя из найденных зависимостей индексов делокализации электронов от квантово-топологических свойств электронной плотности, нами были предложены однофакторные уравнения (49) для нахождения индекса делокализации электронов, с помощью квантово-топологических характеристик электронной плотности в критических точках связей:

$$\delta = a_0 + a_1 P(\mathbf{r}_b), \qquad (49)$$

где $P(\mathbf{r}_b)$ – квантово-топологические свойства электронной плотности в критической точке связи $\rho(\mathbf{r}_b)$, $G(\mathbf{r}_b)$, $V(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_{12}(\mathbf{r}_b)$.

Установленные значения параметров в уравнениях вида (49) и найденные статистические характеристики моделей, такие как квадрат коэффициента линейной корреляции $R^2$, среднеквадратичное отклонение SD, максимальное $\Delta_{max}$, минимальное $\Delta_{min}$ значения отклонений приведены в таблице 3.1.

Полученные модели (49) применили для расчета индексов делокализации электронов, для иодуглеводородов с участием атома иода I···I в изолированных комплексах, оптимизацию которых проводили в двух базисных наборах с учетом и без учета релятивистских эффектов. Была найдена взаимосвязь топологических индексов делокализации электронов, найденные с помощью уравнений вида (49), ($\delta_{topo}$) с индексом делокализации электронов в изолированных комплексах ($\delta$) (рисунок 3.3). Топологические индексы делокализации электронов в обоих базисных наборах имеют значения меньше нуля. Это свидетельствует о том, что предложенные нами модели, для вычисления индексов делокализации электронов для I-I/I…I контактов, не могут использоваться для их расчета.

Таблица 3.1 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик контактов I–I/I…I

| B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|
| $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1G(r_b)$ | |
| $a_0$=-0,214±0,054 $a_1$=61,775±3,528 $R^2$=0,895<br>$\Delta_{max}$ =0,253 $\Delta_{min}$ = -0,279 SD=0,013 | $a_0$=-0,101±0,022 $a_1$=67,557±1,512 $R^2$=0,982<br>$\Delta_{max}$ =0,098 $\Delta_{min}$ = -0,138 SD= 0,062 |
| $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\rho(r_b)$ | |
| $a_0$=-0,056±0,011 $a_1$=18,777±0,255 $R^2$=0,993<br>$\Delta_{max}$ =0,081 $\Delta_{min}$ = -0,066 SD=0,032 | $a_0$=0,001±0,005 $a_1$=19,077±0,101 $R^2$=0,999<br>$\Delta_{max}$ =0,032 $\Delta_{min}$ = -0,044 SD= 0,015 |
| $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1V(r_b)$ | |
| $a_0$=-0,035±0,011 $a_1$=-29,222±0,412 $R^2$=0,993<br>$\Delta_{max}$ =0,067 $\Delta_{min}$ = -0,079 SD=0,033 | $a_0$=0,063±0,012 $a_1$=-31,852±0,480 $R^2$=0,992<br>$\Delta_{max}$ =0,093 $\Delta_{min}$ = -0,074 SD= 0,042 |
| $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\lambda_{12}(r_b)$ | |
| $a_0$=-0,030±0,009 $a_1$=-14,822±0,181 $R^2$=0,995<br>$\Delta_{max}$ =0,071 $\Delta_{min}$ = -0,066 SD=0,029 | $a_0$=0,057±0,011 $a_1$=-13,148±0,169 $R^2$=0,994<br>$\Delta_{max}$ =0,074 $\Delta_{min}$ = -0,055 SD=0,036 |

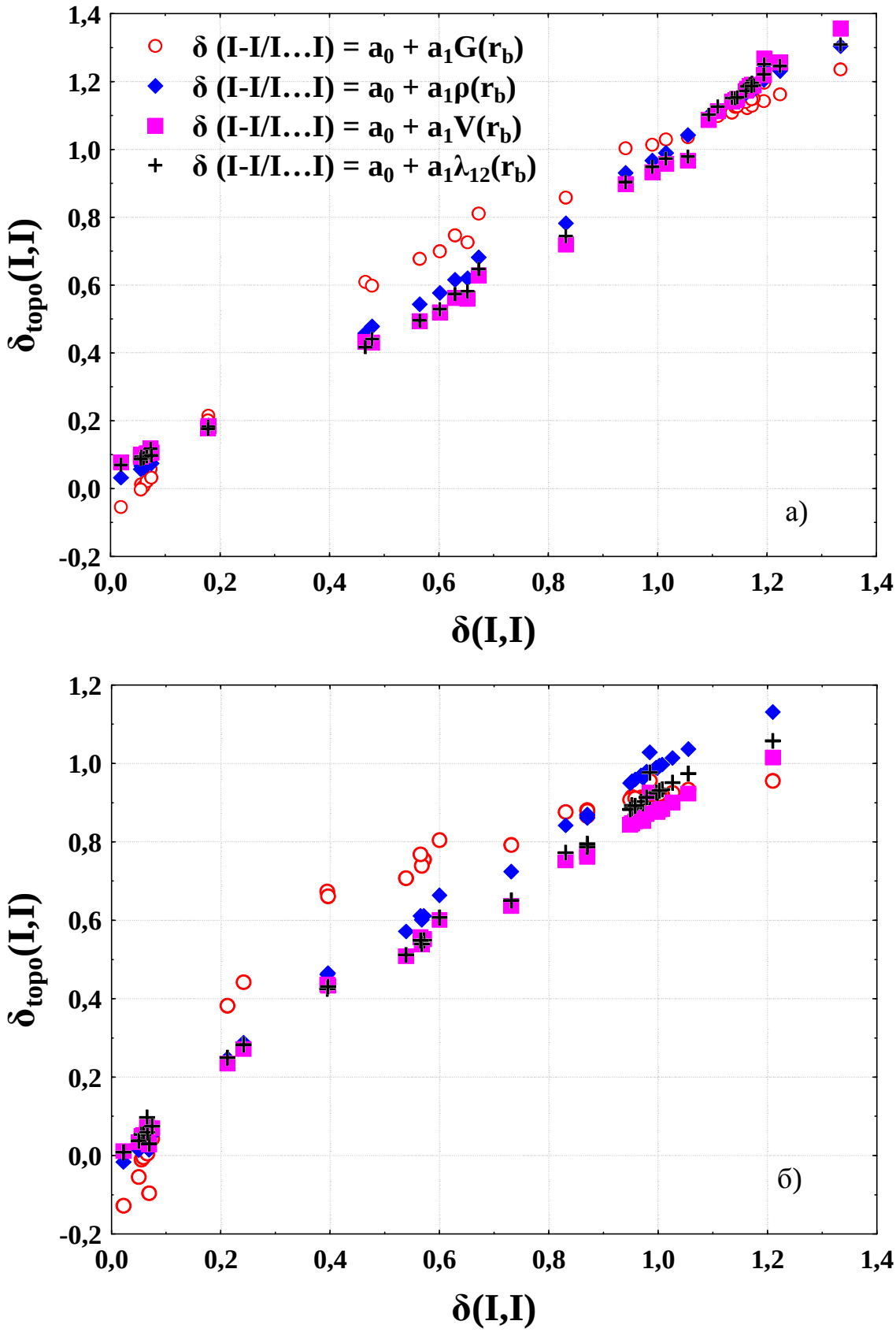



Рисунок 3.3 – Взаимосвязь рассчитанных, с помощью однофакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}$) с индексом делокализации электронов в изолированных комплексах (δ): а) 6-311G(d, p), б) DZPDKH

### 3.1.3 Двухфакторные и трехфакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-I/I…I связей

Так как найденные нами однофакторные модели для расчета индекса делокализации электронов, в зависимости от квантово-топологических характеристик в критической точке связи, не подходят для нахождения индекса делокализации электронов. В связи с этим следующей нашей задачей было усовершенствовать предложенные модели.

Для этого мы изучили поведение индекса делокализации электронов от нескольких квантово-топологических характеристик электронной плотности в критических точках связей. Были предложены двухфакторные (50-52) и трехфакторные (53-54) уравнения. Значения параметров уравнений и найденные их статистические характеристики, такие как квадрат коэффициента линейной корреляции $R^2$, среднеквадратичное отклонение SD, максимальное $\Delta_{max}$, минимальное $\Delta_{min}$ значения приведены в таблице 3.2.

$$\delta = a_0 + a_1 V(r_b) + a_2 G(r_b), \quad (50)$$

$$\delta = a_0 + a_1 \rho(r_b) + a_2 G(r_b), \quad (51)$$

$$\delta = a_0 + a_1 \rho(r_b) + a_2 V(r_b), \quad (52)$$

$$\delta = a_0 + a_1 \rho(r_b) + a_2 \lambda_{12}(r_b) + a_3 \lambda_3(r_b), \quad (53)$$

$$\delta = a_0 + a_1 \rho(r_b) + a_2 \lambda_{12}(r_b) + a_3 G(r_b), \quad (54)$$

Таблица 3.2 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик для контактов I–I/I…I

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 1 | $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1V(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_1$=-35,148±0,91 $a_2$=-12,587±1,595 $R^2$=0,997 $\Delta_{max}$=0,046 $\Delta_{min}$=-0,069 SD=0,022 | $a_1$=-19,841±0,894 $a_2$=25,937±1,601 $R^2$=0,998 $\Delta_{max}$ =0,056 $\Delta_{min}$ = -0,054 SD=0,020 |
| 2 | $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_1$=23,805±0,398 $a_2$=-17,731±1,116 $R^2$= 0,998 $\Delta_{max}$ = 0,041 $\Delta_{min}$= -0,054 SD =0,015 | $a_1$=17,443±0,573 $a_2$=5,440±1,835 $R^2$=0,99 $\Delta_{max}$ =0,040 $\Delta_{min}$ = -0,041 SD=0,015 |
| 3 | $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2V(r_b)$ | |
| | $a_0$=-0,08±0,025 $a_1$=38,279±16,911 $a_2$=30,529±26,311 $R^2$=0,993 $\Delta_{max}$=0,100 $\Delta_{min}$ =-0,058 SD=0,033 | $a_0$=-0,015±0,006 $a_1$=24,697±1,257 $a_2$=9,476±2,119 $R^2$=0,999 $\Delta_{max}$=0,046 $\Delta_{min}$ = -0,034 SD=0,014 |
| 4 | $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2\lambda_{12}(r_b) + a_3\lambda_3(r_b)$ | |
| | $a_0$=-0,019±0,006 $a_1$=29,714±4,709 $a_2$=7,051±2,808 $a_3$=-0,363±0,550 $R^2$=0,99 $\Delta_{max}$ =0,030 $\Delta_{min}$ =-0,039 SD=0,012 | $a_0$=0,015±0,006 $a_1$=36,998±3,837 $a_2$=12,063±2,909 $a_3$=-3,217±0,241 $R^2$=0,99 $\Delta_{max}$=0,033 $\Delta_{min}$= -0,039 SD=0,013 |

Окончание таблицы 3.2

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 5 | $\delta$ (I-I/I…I) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2\lambda_{12}(r_b) + a_3G(r_b)$ | |
| | $a_0$=0,005±0,006 $a_1$=43,222±3,977 $a_2$=13,789±2,850 $a_3$=-25,149±1,782 $R^2$=0,99 $\Delta_{max}$ =0,037 $\Delta_{min}$ = -0,035 SD=0,011 | $a_0$=-0,019±0,006 $a_1$=30,559±5,021 $a_2$=7,195±2,581 $a_3$=-3,986±5,041 $R^2$=0,99 $\Delta_{max}$ =0,032 $\Delta_{min}$ = -0,038 SD=0,013 |

С помощью новых моделей были рассчитаны индексы делокализации электронов ($\delta_{topo}$) в изолированных комплексах галогенуглеводородов с участием атома иода I···I, оптимизацию которых проводили в условиях периодических расчетов в двух базисных наборах: DZPDKH и 6-311G(d,p). Вычисленные индексы делокализации электронов ($\delta_{topo}$) были сравнены с полученными индексами делокализации электронов ($\delta$) из изолированных молекул (рисунках 3.4-3.5). Как мы видим значения топологических индексов делокализации электронов ($\delta_{topo}$), рассчитанные по двухфакторным моделям (50-52) хорошо согласуются с индексами делокализации электронов ($\delta$) из изолированных комплексов в двух базисных наборах. В то время как топологические индексы делокализации электронов, найденные с помощью трехфакторных уравнений (53-54) имеют завышенные результаты, что не позволяет нам использовать их для расчета индекса делокализации электронов в кристаллах.

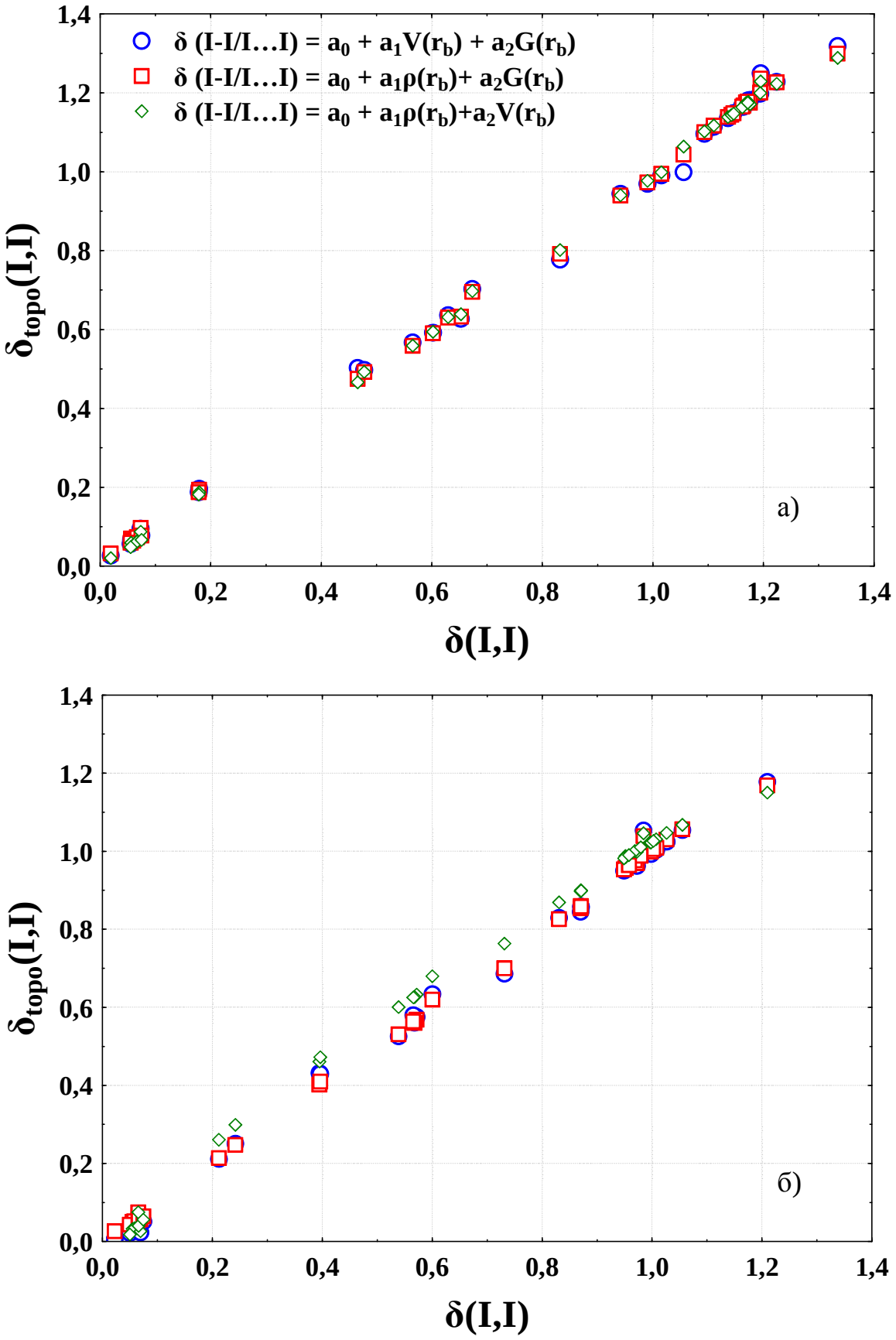



Рисунок 3.4 – Взаимосвязь рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}$) с индексом делокализации электронов в изолированных комплексах (δ): а) 6-311G(d, p), б) DZPDKH

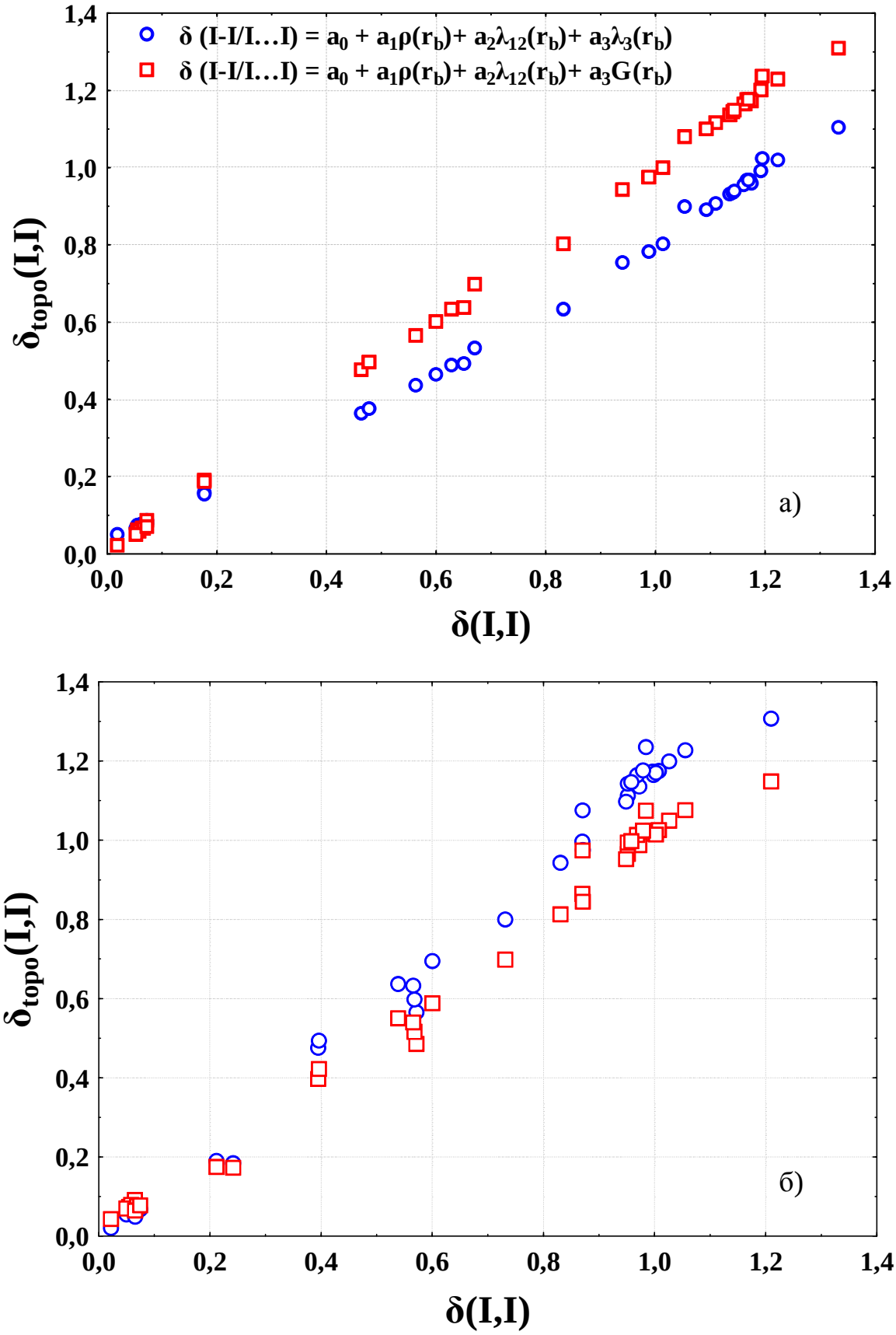



Рисунок 3.5 – Взаимосвязь рассчитанных, с помощью трехфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}$) с индексом делокализации электронов в изолированных комплексах (δ): а) 6-311G(d, p), б) DZPDKH

### 3.1.4 Анализ предложенных двухфакторных и трехфакторных моделей для контактов I–I/I…I

С целью проверки эффективности предложенных уравнений, для расчета индекса делокализации электронов контактов I–I/I…I в изолированных комплексах, была отобрана и проанализирована тестовая выборка (таблицы 3.3-3.4). Исходя из полученных данных, мы видим, что наименьшие отклонения имеют двухфакторные уравнению, что подтверждает нашу гипотезу о применении их для расчета индексов делокализации электронов в иодорганических соединениях.

Таблица 3.3 – Отклонения топологических индексов делокализации от индексов делокализаци в изолированных комплексах, для базисного набора 6-311G(d,p)

| Название соединения | δ | $\Delta\delta_{topo}$ (V, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, V) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, $\lambda_{12}$, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, $\lambda_{12}$, $\lambda_3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N-дииод-2,3-диазобицикло[2.2.2]октен-2 | 1,156 | 0,006 | 0,002 | 0,000 | -0,214 | -0,002 |
| 4,5-диметилсульфанил-1,3-дитиолан-2-тион-1,3-дитиол-2-тион·$I_2$ | 1,158 | 0,006 | 0,004 | 0,002 | -0,208 | 0,002 |
| 1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 1,087 | 0,004 | 0,008 | 0,011 | -0,204 | 0,005 |
| | 1,332 | -0,014 | -0,033 | -0,045 | -0,230 | -0,027 |

Таблица 3.4 – Отклонения топологических индексов делокализации от индексов делокализаци в изолированных комплексах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\Delta\delta_{topo}$ (V, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, V) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, $\lambda_{12}$, G) | $\Delta\delta_{topo}$ (ρ, $\lambda_{12}$, $\lambda_3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N-дииод-2,3-диазобицикло[2.2.2]октен-2 | 0,985 | -0,002 | 0,004 | 0,028 | 0,125 | 0,001 |
| 4,5-диметилсульфанил-1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,943 | 0,004 | 0,008 | 0,037 | 0,134 | 0,009 |
| 1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 0,916 | 0,006 | 0,009 | 0,042 | 0,138 | 0,010 |
| | 1,203 | -0,025 | -0,034 | -0,054 | 0,073 | -0,033 |

### 3.1.5 Двухфакторные уравнения для нахождения индексов делокализации электронов для I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C контактов

На примере I-I/I…I контактов нами были предложены и проанализированы однофакторные, двухфакторные и трехфакторные модели, из чего мы сделали вывод, что наилучшими моделями для вычисления индексов делокализации электронов являются двухфакторные модели. Таким образом, мы также рассчитали локальные характеристики электронной плотности ρ($\mathbf{r}_b$), плотности

кинетической $G(\mathbf{r}_b)$, потенциальной $V(\mathbf{r}_b)$ энергии и собственные числа матрицы Гессе электронной плотности $\lambda_1(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_3(\mathbf{r}_b)$ в критических точках связей I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C для изолированных комплексов (таблица А.3–таблица А.10). На основе полученных данных предложили двухфакторные уравнения для вычисления индексов делокализации электронов для I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C контактов (таблицы 3.5–3.8).

Таблица 3.5 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик для контактов I-N/I…N

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 1 | $\delta$ (I-N/I…N) = $a_0 + a_1V(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0 $a_1$= 6.919±1.949 $a_2$= 21.517±2.583 $R^2$= 0.993 $\Delta_{max}$= 0.043 $\Delta_{min}$= -0.047 SD= 0.023 | $a_0$= 0 $a_1$= 14.419±0.779 $a_2$= 32.102±1.039 $R^2$= 0.994 $\Delta_{max}$= 0.033 $\Delta_{min}$= -0.030 SD= 0.018 |
| 2 | $\delta$ (I-N/I…N) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0 $a_1$= 4.905±0.288 $a_2$= 5.612±0.399 $R^2$= 0.999 $\Delta_{max}$= 0.018 $\Delta_{min}$ = -0.013 SD= 0.007 | $a_0$= 0 $a_1$= 11.452±0.308 $a_2$= -2.684±0.427 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.011 $\Delta_{min}$= -0.022 SD= 0.009 |
| 3 | $\delta$ (I-N/I…N) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2V(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0 $a_1$= 6.134±0.254 $a_2$= -2.961±0.265 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.014 $\Delta_{min}$= -0.017 SD= 0.009 | $a_0$= 0 $a_1$= 10.605±0.164 $a_2$= 1.151±0.170 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.013 $\Delta_{min}$= -0.019 SD= 0.009 |

Таблица 3.6 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик для контактов I-S/I…S

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 1 | $\delta$ (I-S/I…S) = $a_0 + a_1V(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0.015±0.011 $a_1$= -19.390±0.866 $a_2$= -0.172±1.663 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.026 $\Delta_{min}$ = -0.026 SD= 0.013 | $a_0$= -0.020±0.009 $a_1$= -13.204±1.003 $a_2$= 17.573±1.877 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.018 $\Delta_{min}$ = -0.029 SD= 0.012 |
| 2 | $\delta$ (I-S/I…S) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0 $a_1$= 19.146±0.398 $a_2$= -12.613±0.851 $R^2$= 0.999 $\Delta_{max}$= 0.010 $\Delta_{min}$= -0.015 SD= 0.008 | $a_0$= -0.014±0.006 $a_1$= 13.498±0.720 $a_2$= 3.424±2.056 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.010 $\Delta_{min}$ = -0.025 SD= 0.009 |
| 3 | $\delta$ (I-S/I…S) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2V(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0 $a_1$= 2.977±1.162 $a_2$= -15.377±1.719 $R^2$= 0.998 $\Delta_{max}$= 0.020 $\Delta_{min}$ = -0.029 SD= 0.013 | $a_0$= 0.015±0.005 $a_1$= 17.340±1.179 $a_2$= 4.081±1.798 $R^2$= 0.999 $\Delta_{max}$= 0.008 $\Delta_{min}$ = -0.025 SD= 0.008 |

Таблица 3.7 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик для контактов I-H/I…H

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 1 | $\delta$ (I-H/I…H) = $a_0 + a_1V(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$= 0.040±0.005 $a_1$= -29.781±2.993 $a_2$= -23.399±3.265 $R^2$= 0.98 $\Delta_{max}$= 0.004 $\Delta_{min}$= -0.007 SD= 0.003 | $a_0$= 0.031±0.005 $a_1$= -178.338±27.359 $a_2$= -138.365±23.229 $R^2$= 0.94 $\Delta_{max}$= 0.007 $\Delta_{min}$ = -0.005 SD= 0.004 |
| 2 | $\delta$ (I-H/I…H) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$=0 $a_1$=9.048±1.002 $a_2$=-5.381±1.581 $R^2$= 1.581 $\Delta_{max}$= 0.006 $\Delta_{min}$= -0.005 SD= 0.003 | $a_0$= 0 $a_1$= 16.639±1.355 $a_2$=-17.967±2.567 $R^2$= 0.979 $\Delta_{max}$= 0.004 $\Delta_{min}$ = -0.004 SD= 0.002 |
| 3 | $\delta$ (I-H/I…H) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2V(r_b)$ | |
| | $a_0$=0 $a_1$= 9.552±1.128 $a_2$= 7.282±2.099 $R^2$= 0.971 $\Delta_{max}$= 0.006 $\Delta_{min}$ = -0.006 SD= 0.003 | $a_0$= 0 $a_1$= 17.590±1.619 $a_2$= 24.906±3.865 $R^2$= 0.977 $\Delta_{max}$= 0.004 $\Delta_{min}$ = -0.006 SD= 0.003 |

Таблица 3.8 – Значения параметров и статистических показателей квантово-топологических характеристик для контактов I-C/I…C

| № модели | B3LYP/DZPDKH | B3LYP/6-311G(d, p) |
|---|---|---|
| 1 | $\delta$ (I-C/I…C) = $a_0 + a_1V(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$=0.066±0.026 $a_1$=-14.126±1.885 $a_2$=-8.421±3.781 $R^2$=0.993 $\Delta_{max}$ =0.084 $\Delta_{min}$ = -0.058 SD= 0.045 | $a_0$=0.089±0.050 $a_1$=-13.350±4.444 $a_2$=-7.465±9.451 $R^2$=0.972 $\Delta_{max}$ =0.184 $\Delta_{min}$= -0.133 SD= 0.086 |
| 2 | $\delta$ (I-C/I…C) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2G(r_b)$ | |
| | $a_0$=-0.024±0.010 $a_1$=9.599±0.499 $a_2$=0.575±1.017 $R^2$=0.999 $\Delta_{max}$=0.036 $\Delta_{min}$= -0.025 SD= 0.018 | $a_0$=0 $a_1$=9.589±0.633 $a_2$=-0.224±1.441 $R^2$=0.998 $\Delta_{max}$=0.059 $\Delta_{min}$ =-0.033 SD=0.025 |
| 3 | $\delta$ (I-C/I…C) = $a_0 + a_1\rho(r_b) + a_2V(r_b)$ | |
| | $a_0$=0 $a_1$=8.050±0.939 $a_2$=-1.732±1.012 $R^2$=0.998 $\Delta_{max}$=0.031 $\Delta_{min}$= -0.034 SD=0.020 | $a_0$=0 $a_1$=10.372±0.811 $a_2$=0.994±0.910 $R^2$=0.998 $\Delta_{max}$=0.049 $\Delta_{min}$=-0.031 SD=0.023 |

## 3.2 Расчет индексов делокализации электронов в кристаллах

В ходе исследовательской работы были оптимизированы и получены локальные характеристики электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$, плотности кинетической $G(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $V(\mathbf{r}_b)$ энергии, собственные числа матрицы Гессе электронной плотности $\lambda_1(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_3(\mathbf{r}_b)$ в критических точках связей I···X, где X=N, S, H, C в иодорганических кристаллах (таблица Б.1–таблица Б.2)). Все вычисления проведены с помощью программы CRYSTAL14 и TOPOND14.

Ранее нами были предложены и проанализированы модели для описания зависимостей индекса делокализации от квантово-топологических свойств, соответствующие критическим точкам связей контактов I···X, где X=N, S, H, C, было выяснено, что двухфакторные модели, для расчета индексов делокализации электронов в комплексах, дают лучшие результаты. В итоге мы применили полученные двухфакторные уравнения, для нахождения индексов делокализации электронов в кристаллах иодорганических соединений с участием атома иода

I···X, где X=N, S, H, C. Оптимизацию которых проводили в условиях периодических расчетов в двух базисных наборах Дугласа-Кролла-Гесса (DZPDKH) и полноэлектронном базисном наборе DZVP, состоящий из 11 оболочек.

**Применение двухфакторных уравнений для расчета индекса делокализации электронов для I–I/I…I, I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C контактов**

Найденные двухфакторные уравнения, для вычисления индексов делокализации электронов в зависимости от квантово-топологических характеристик в критических точках связи для I-I/I…I контактов в изолированных комплексах, были использованы нами для вычисления индексов делокализации электронов в кристаллах (рисунок 3.6). Как мы видим рассчитанные значения, полученные по двухфакторным моделям (50) и (51), индексов делокализаций электронов хорошо согласуются друг с другом. Но рассчитанные индексы делокализации электронов в кристаллах согласно уравнению (52), в обоих базисных наборах, имеют отрицательные величины, что не позволяет использовать данное уравнение для расчета индекса делокализации электронов в кристаллах для I–I/I…I контактов. Аналогичным образом были найдены топологические индексы делокализациий электронов для иодсодержащих углеводородов для контактов I-N/I…N, I-S/I…S, I-H/I…H, I-C/I…C (рисунки 3.7-3.10).

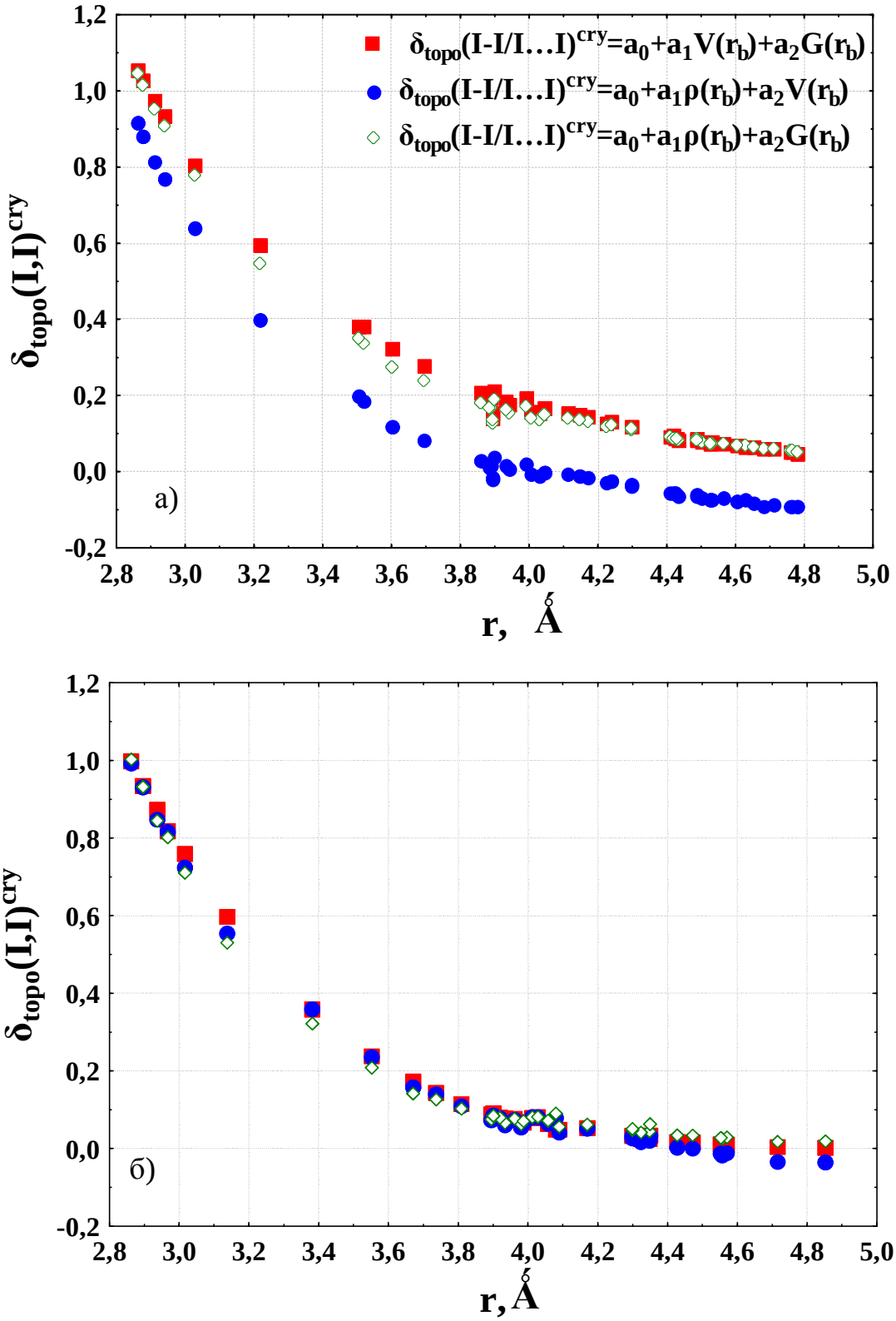



Рисунок 3.6 – Зависимость рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}(I,I)^{cry}$) от межъядерных расстояний (r) в кристаллах: а) DZVP, б) DZPDKH

Мы видим, что индексы делокализации электронов, вычисленные с помощью уравнения (50), для контактов I-N/I…N, имеют меньшие значения для сильных ковалентных связей, а для галогенных взаимодействий – высокие значения, в двух базисных наборах в отличие от значений полученные уравнениями (51, 52).

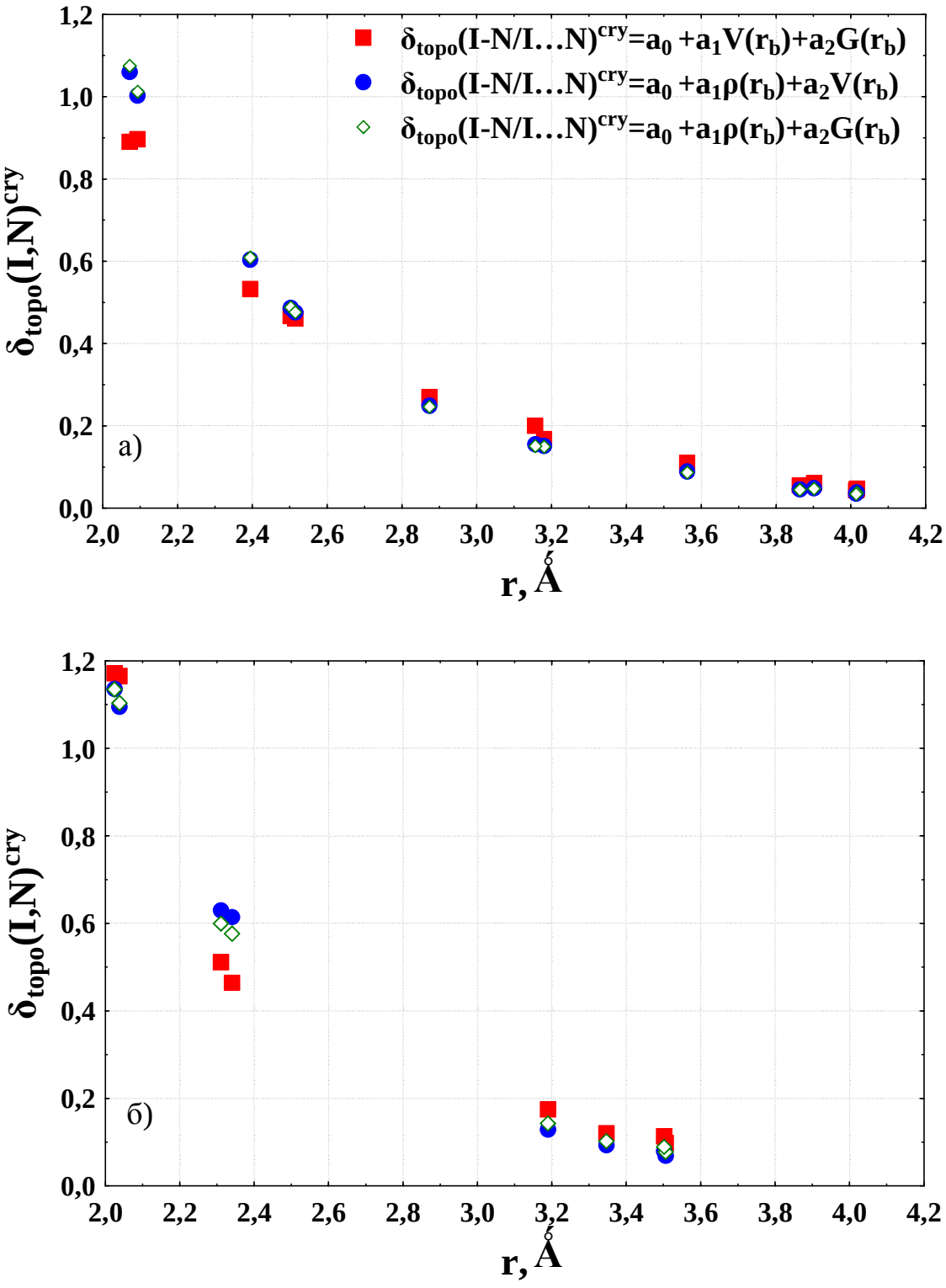



Рисунок 3.7 – Зависимость рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}(I,N)^{cry}$) от межъядерных расстояний (r, Å) в кристаллах: а) DZVP, б) DZPDKH

Индексы делокализации электронов для контактов I-H/I…H, вычисленные с помощью уравнения (50), имеют отрицательные значения, в базисном наборе не учитывающий релятивистский эффект, в отличие от значений полученными другими уравнениями (50, 51).

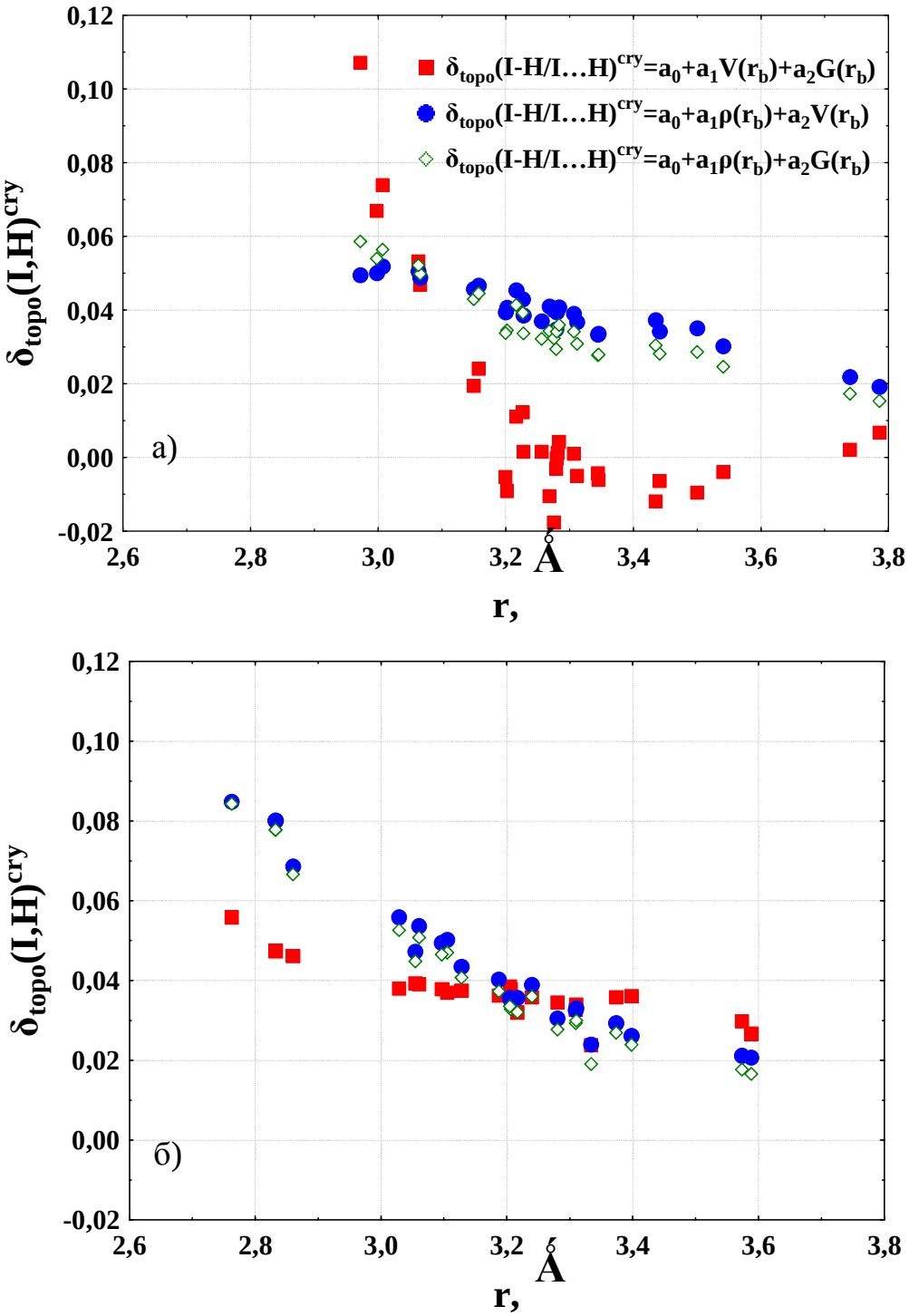



Рисунок 3.8 – Зависимость рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}(I,H)^{cry}$) от межъядерных расстояний (r, Å) в кристаллах: а) DZVP, б) DZPDKH

Мы видим, что индексы делокализации электронов, вычисленные с помощью уравнения (50), для контактов I-C/I…C, имеют высокие значения для сильных ковалентных связей и для галогенных взаимодействий, в двух базисных наборах в отличие от значений полученные уравнениями (51, 52).

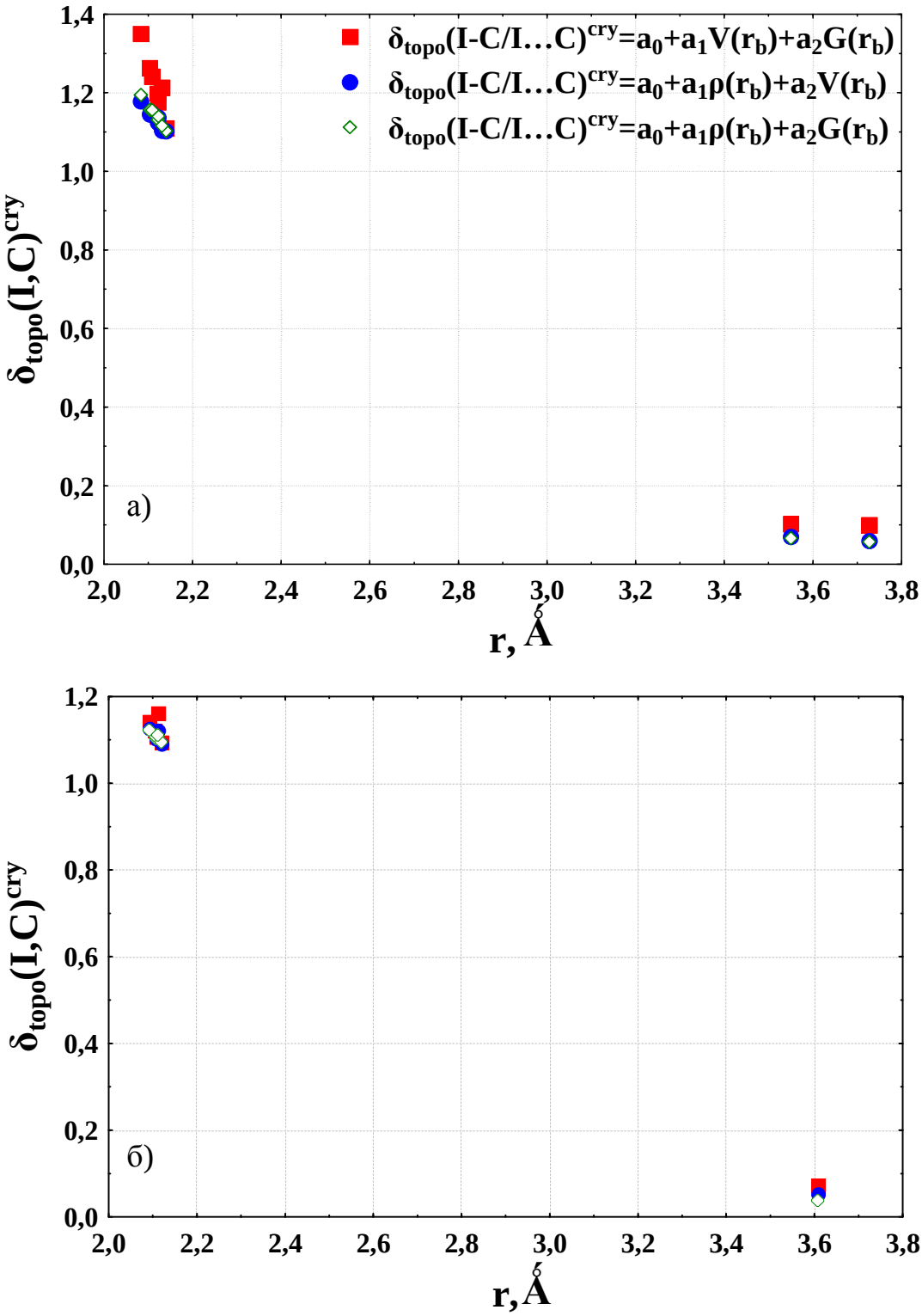



Рисунок 3.9 – Зависимость рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}(I,C)^{cry}$) от межъядерных расстояний (r, Å) в кристаллах: а) DZVP, б) DZPDKH

Индексы делокализации электронов для контактов I-S/I…S, вычисленные с помощью уравнения (52), имеют меньшие значения для сильных ковалентных связей и для галогенных взаимодействий, в двух базисных наборах в отличие от значений полученные уравнениями (50, 51).

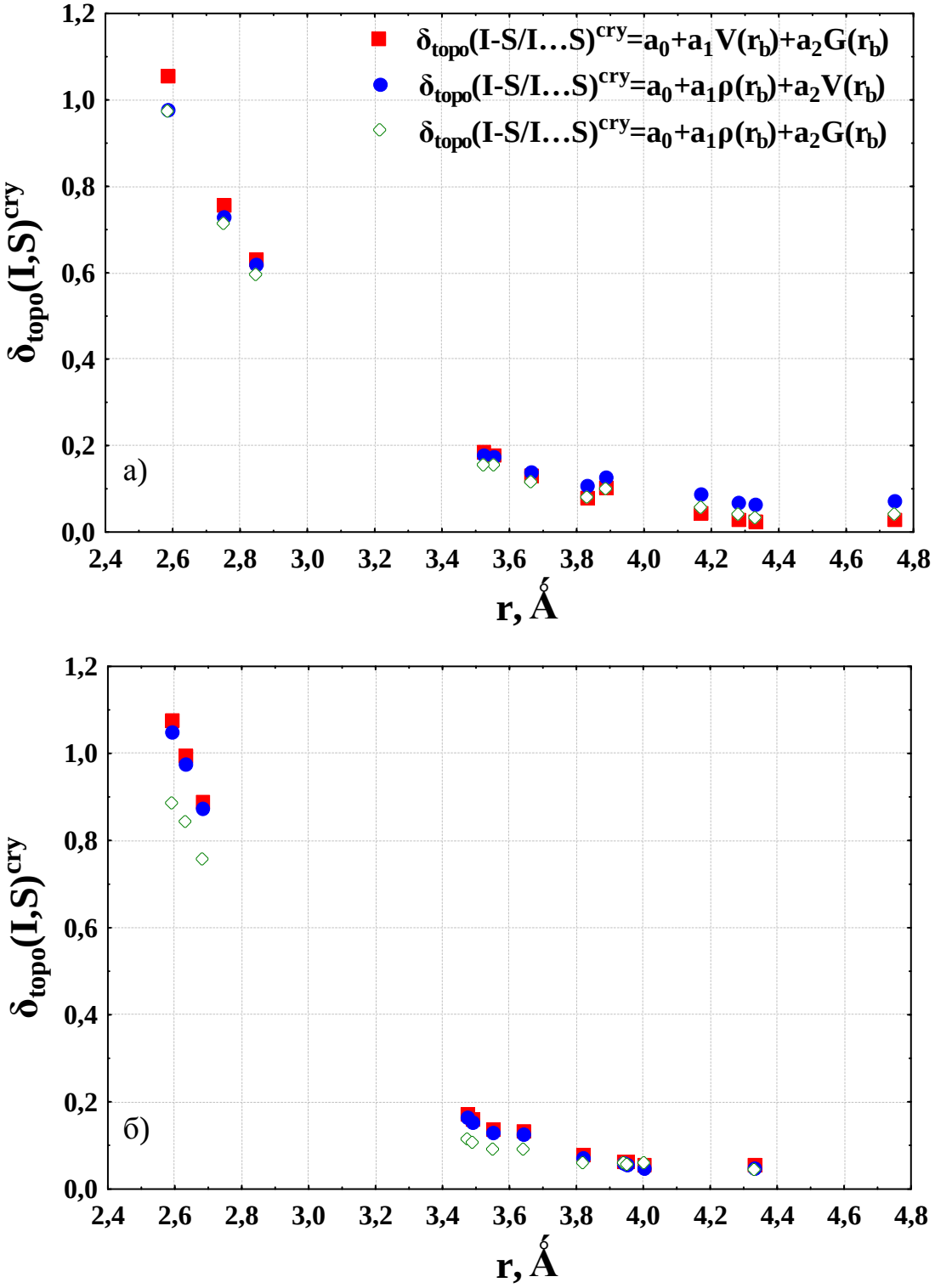



Рисунок 3.10 – Зависимость рассчитанных, с помощью двухфакторных уравнений, индексов делокализаций электронов ($\delta_{topo}(I,S)^{cry}$) от межъядерных расстояний (r, Å) в кристаллах: а) DZVP, б) DZPDKH

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассчитаны нелокальные характеристики электронной плотности: индексы делокализации электронов для связей I···X, где X=N, S, H, C образуемых атомом иода в ряду комплексов иодорганических соединений. Для этих же связей были рассчитаны локальные характеристики электронной плотности: плотность кинетической $G(\mathbf{r}_b)$ и потенциальной $V(\mathbf{r}_b)$ энергии электронов, собственные числа матрицы Гессе $\lambda_1(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_3(\mathbf{r}_b)$.

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы:

- предложены и исследованы многофакторные модели для расчетов индексов делокализации электронов в кристаллах, основанные на их линейных корреляциях с локальными свойствами в критических точках электронной плотности;
- найдено, что для связей с участием атома иода в кристаллах, I-X/I···X, где X= I, N, S, H, C, наилучшей является двухфакторная модель, основанная на электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_b)$ и плотности кинетической $G(\mathbf{r}_b)$ энергии;
- для связей иода I-I/I…I при использовании базисного набора 6-311G(d, p) взаимосвязь индексов делокализации с плотностью кинетической энергии в критических точках электронной плотности линейная, в то время как при учете релятивистского эффекта на уровне базисного набора DZPDKH – логарифмическая;
- однофакторные уравнения, описывающие топологические индексы делокализации электронов $\delta_{topo}$ приводят к отрицательным значениям индексов порядков связей для слабейших ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах, что делает непригодными данные уравнения для использования в кристаллах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Desiraju, C.R. Review of general principles. Comprehensive supramolecular chemistry / C.R. Desiraju, Ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, et al. // Oxford: Pergamon, 1996. – P.1–22.
2 Ding, X. Halogen bonding in crystal engineering / X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka // Recent Advances in Crystallography. – 2012. – P. 143–168.
3 Bruce, D.W. Structure–function relationships in liquid-crystalline halogen-bonded complexes / D.W. Bruce, P. Metrangolo, F. Meyer, et. al. // Chemistry – A European Journal. – 2010. – V. 16, N 31. – P. 9511–9524.
4 Fourmigu, M. Activation of hydrogen- and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors / M. Fourmigu, P. Batail // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, N 11. – P. 5379–5418.
5 Hanson, G.R. Halogen bonding between an isoindoline nitroxide and 1,4-Diiodotetrafluorobenzene: new tools and tectons for self-assembling organic spin systems / G.R. Hanson, P. Jensen, J. Mc Murtrie, et al. // Chemistry – A European Journal. – 2009. – V. 15, N 16. – P. 4156–64.
6 Cariati, E. Self-complementary nonlinear optical-phores targeted to halogen bond-driven self-assembly of electro-optic materials / E. Cariati, G. Cavallo, A. Forni, et al. // Crystal Growth & Design. – 2011. – V. 11, N 12. – P. 5642–5648.
7 Sun, A. Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine / A. Sun, J.W. Lauher, N.S. Goroff // Science. – 2006. – V. 312, N 5776. – P. 1030–1034.
8 Desiraju, G.R. The nature of halogen-halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? / G.R. Desiraju, R. Parthasarathy // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111. – P. 8725–8726.
9 Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. A1133–A1138.
10 http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/book_old.htm
11 Прохоров, Ю. В. Функция. Математический энциклопедический словарь / Ю. В. Прохоров // Ю. В. Прохоров. – М.: «Большая Российская энциклопедия», 1988. – 848 с.
12 Цирельсон, В.Г Квантовая Химия Молекулы, Молекулярные Системы и Твердые Тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – 3-е изд., испр. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495с.

13 Reiher, M. Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory / M. Reiher // John Wiley & Sons, Ltd. – 2012. – V. 2. – P. 139–149.
14 http://www.crystal.unito.it/index.php
15 Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn. // Phys.Rev. B. – 1964. – V. 136. – P. 864–871.
16 Bader, R.F.W. A topological theory of molecular structure / R.F.W. Bader, T.T. Nguyn-Dang, Y. Tal // ReptProg. Phys. – 1981. – V. 44. – P. 893–948.
17 Bader, R.F.W. Can there be more than a single definition of an atom in a molecule? / R.F.W. Bader // Can. J. Chem. – 1999. – V. 77. – P. 86–93.
18 Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // Chem. Rev. – 1991. – V. 91. – P. 893–928.
19 Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
20 Bader, R.F.W. The kinetic energy of molecular charge distributions and molecular stability / R.F.W. Bader, H.J.T. Preston // Int. J. Quant. Chem. – 1969. – V. 3. – P. 327–347.
21 Бушмаринов, И.С. Энергия атомов в теории «атомы в молекулах» и использование для решения химических задач / И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин // Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. Успехи химии. – 2009. – Вып. 78. – № 4. – С. 301–327.
22 Блум, К. Теория матрицы плотности и ее приложения / К. Блум; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 248с.
23 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, Italy. – 2006.
24 Dovesi, R. CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman // Int. J. Quant. Chem. – 2014. – V. 114. – P. 1287–1317.
25 Бандура, А.В. Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений / А. В. Бандура, Р. А. Эварестов. СПб.: С.-Петерб. ун-т, 2004. – 228 с.
26 Fradera, X. The Lewis Model and Beyond / X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 304-314.
27 Bader, R. F. W. Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules R. F. W. Bader, M. E. Stephens // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – P. 7391–7399.
28 Fradera, X. Electron-pairing analysis from localization and delocalization indices in the framework of the atoms-in-molecules theory / X. Fradera, J. Poater, S. Simon, M. Duran, M. Solá // Theor. Chem. Acc. – 2002. – V. 108. – P. 214–224.

29 Sumar, I. Electron localization-delocalization matrices in the prediction of pKa's and UV-wavelengths of maximum absorbance of p-benzoic acids and the definition of super-atoms in molecules / I. Sumar, P. W. Ayers, C. F. Matta // Chemical Physics Letters. – 2014. – V. 612. – P. 190–197.
30 Timm, M.J. The localization-delocalization matrix and the electron density-weighted connectivity matrix of a finite graphene nanoribbon reconstructed from Kernel fragments / M. J. Timm, C. F. Matta, L. Massa, L. Huang // The Journal of Physical Chemistry. – 2014. – P. 22–35.
31 Firme, C. L. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM / C. L. Firme, O.A.C. Antunes, P. M. Esteves // Chemical Physics Letters. – 2009. – V. 468. – P. 129–133.
32 Jules, J.L. Toward an experimental bond order / J.L. Jules, J.R. Lombardi // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 2003. – V. 664. – P. 255–271.
33 Bader, R.F.W. Atoms in molecules / R.F.W. Bader // Acc. Chem. Res. – 1985. – V. 18. – P. 9–15.
34 Bader, R.F.W. Molecular structure and its change: hydrocarbons / R.F.W. Bader, T.H. Tang, Y. Tal, F.W. Biegler-könig // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V. 104. – P. 940–945.
35 Bader, R.F.W. Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions / R.F.W. Bader, T.S. Slee, D. Cremer, E. Kraka // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 5061–5068.
36 Matta, C.F. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization / C.F. Matta, J. Hernandez-Trujillo // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V. 107. – P. 7496–7504.
37 Matta, C.F. Bonding in polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of the electron density and of electron delocalization / C.F. Matta, J. Hernandez-Trujillo // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109. – P. 10798–10798.
38 Fradera, X. The Lewis model and Beyond / X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 304–314.
39 Bader, R.F.W. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules / R.F.W. Bader, M.E. Stephens // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – P. 7391–7399.
40 Cioslowski, J. Covalent bond orders in the topological theory of atoms in molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 4142–4145.
41 Angyan, J.G. Covalent bond orders and atomic valence indices in the topological theory of atoms in molecules / J.G. Angyan, M. Loos, I. Mayer // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 5244–5248.
42 Fulton, R.L. Comparison of covalent bond indexes and sharing indexes / R.L. Fulton, S.T. Mixon // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 7530–7534.
43 Cranovsky A. A. Firefly version 8.0.1 http://classic.chem/msu.su/gran/gamess/index.html

44 Bricklebank, N. Reaction of thiones with dihalogens; comparison of the solid state structures of 4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione–diiodine, –dibromine and –iodine monobromide / N. Bricklebank, P. J. Skabara, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 3007–3014.
45 Bock, H. Crystallization and structure of donor-acceptor complexes between rigid or conformationally flexible thio-crowns and iodine / H. Bock, N. Nagel, A. Seibel // Liebigs Ann. Recueil. – 1997. – P. 2151–2159.
46 Corban, G. J. Synthesis, structural characterization, and computational studies of novel diiodine adducts with the heterocyclic thioamides N-methylbenzothiazole-2-thione and benzimidazole-2-thione: implications with the mechanism of action of antithyroid drugs / G. J. Corban, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, E.R.T. Tiekink, I. S. Butler, E. Drougas, A. M. Kosmas // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44, N 23. – P. 8617–8627.
47 Parigoridi, Ioanna-Efpraxia Structural motifs of diiodine complexes with amides and thioamides / Ioanna-Efpraxia Parigoridi, G. J. Corban, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, G. Kostakis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou and M. Kubicki // Dalton Trans . – 2008. – P. 5159–5165.
48 Arca, M. Reactions between chalcogen donors and dihalogens/interalogens: typology of products and their characterization by FT-Raman spectroscopy / M. Arca, M.C. Aragoni, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2008. – V. 2006. – P. 1–12.
49 Aragoni, M. C. Charge-transfer adducts of N-methylthiazolidine-2-thione with IBr and $I_2$: an example of polymorphism featuring interpenetrating three-dimensional subcomponent assemblies and halogen···π···halogen weak interactions / M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, Francesco A. Devillanova, T. Gelbrich, A. Garau, M.B. Hursthouse, F. Isaia, V. Lippolis // Crystal Growth & Design. – 2007. – V. 7, N 7. – P. 1284–1290.
50 Peuronen, A. Halogen bonding-based “catch and release”: reversible solid-state entrapment of elemental iodine with monoalkylated DABCO salts / A. Peuronen, A. Valkonen, M. Kortelainen, K. Rissanen, M. Lahtinen // Crystal Growth & Des. – 2012. – V. 12. – P. 4157−4169.
51 Chevallier, F. N-aryl pyrazoles: DFT calculations of CH acidity and deprotonative metallation using a combination of lithium and zinc amides / F. Chevallier, Y. S. Halauko, C. Pecceu, I. F. Nassar, To Uyen Dam, T. Roisnel, V. E. Matulis, O.A. Ivashkevich, F. Mongin // Org. Biomol. Chem. – 2011. – V. 9. – P. 4671−4684.
52 Sun, A. Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine / A. Sun, J.W. Lauher, N. S. Goroff // Science. – 2016. – V. 312. – P. 1030–1034.
53 Ishizawa, N. A synchrotron X-ray study of triclinic $LiCa_2Nb_3O_{10}$ with perovskite-type slabs / N. Ishizawa, R. Yamashita, S. Oishi, J. R. Hester, S. Kishimoto // Acta Cryst. – 2001. – V. C57. – P. 1006–1009.

54 Garden, S. J. Interplay of hydrogen bonds, iodo···nitro interactions and aromatic π···π stacking interactions in iodo-nitroanilines / S. J. Garden, S. P. Fontes, J. L. Wardell, J. M. S. Skakle, J. N. Low, C. Glidewell // Acta Cryst. – 2002. – V. B58. – P. 701–709.
55 Blake, A. J. Thioether–iodine charge-transfer complexes. Synthesis and low temperature single-crystal structures of complexes of penta-, hexa and octa-dentate homoleptic thioether macrocycles / A. J. Blake, F. A. Devillanova, A. Garau, L. M. Gilby, R. O. Gould, F. Isaia, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 2037–2046.
56 Tamilselvi, A. Interaction of heterocyclic thiols/thiones eliminated from cephalosporins with iodine and its biological implications / A. Tamilselvi, G. Mugesh // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2010. – V. 20. – P. 3692–3697.
57 Koskinen, L. Modification of the supramolecular structure of [(thione)IY] (Y = Cl, Br) systems by cooperation of strong halogen bonds and hydrogen bonds / L. Koskinen, P. Hirva, A. Hasu, S. Jääskeläinen, J. Koivistoinen, M. Pettersson, M. Haukka // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 2718–2727.
58 Bovonsombat, P. Halogen Bonding in (Z)-2-Iodocinnamaldehyde / P. Bovonsombat, F. Caruso, A. Jdaydani, M. Rossi // Molecules. – 2013. – V. *18*. – P. 8712–8724.
59 AIMAll (Version 14.11.23), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com)

## ABSTRACT

Mukhitdinova S.E. The delocalization index of electron in the description of noncovalent interactions of iodine organic compounds – Chelyabinsk: SUSU, Chem–211, 2016. – 80 p., 11 fig., 28 tables, 59 references, 1scheme, 2 app.

Halogen bonds, noncovalent interactions, the delocalization index of electron, quantum-topological properties of electron density, iodine-containing organic compounds.

The research objects are structure-forming interactions of iodine-containing hydrocarbons.

The aim of the research work is the quantitative description and characterization of the bonds, formed by the iodine atom, in the complexes and crystals of iodine-containing organic compounds on the basis of local and non-local characteristics of electron density.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

– non-local characteristics of electron density (the delocalization index of electrons for I···X bonds, where X = I, N, S, H, C, formed bythe iodine atom in complexes of iodine-containing organic compounds) were calculated. The local characteristics of the electron density (density of the kinetic $G(\mathbf{r}_b)$ and potential $V(\mathbf{r}_b)$ energy of electrons, eigenvalues of Hessian matrix $\lambda_1(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_2(\mathbf{r}_b)$, $\lambda_3(\mathbf{r}_b)$) were calculated for the same bonds;
– the connection in critical points of iodine bonds, found with the use of 6-311G (d,p) basis set, is linear, while found with the use of DZPDKH basis set, with allowance for relativistic effect, is logarithmic;
– quantitative interconnections of the delocalization index of electron and local properties in the critical points of the electron density $\rho(\mathbf{r}_b)$, $V(\mathbf{r}_b)$, $G(\mathbf{r}_b)$ were determined and described by two-factor equation with high correlation coefficients;
– single-factor equations, describing the topological delocalization index of electron $\delta_{topo}$, leads to negative values of bond order indexes $\delta$ of weakest van-

der-Waals interactions in crystals, therefore the equation data does not fit for the calculation of the delocalization index of electron;

– a two-factor model, depending on the electron density $\rho(\mathbf{r}_b)$ and the density of kinetic $G(\mathbf{r}_b)$ energy, is proposed for the description of the delocalization index for I ··· X bonds, where X = I, N, S, H, C, in thecrystals.

The obtained data can be used for proxy authentication of noncovalent interactions in iodine-containing organic complexes and crystals, for prediction of types of structural unit bindings (in crystals and solids) and topology of the formed motives, the data can help to estimate the probability of their formation. This is necessary for further development of expert systems, focusing on prediction of the structure of substances and materials with the required properties.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

А.1 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–I/I…I и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора 6-311G(d, p)

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-иодметил-7,9-дииод-1,4-оксазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний·$I_3^-$ | 0,565 | 0,028 | -0,014 | 0,012 | -0,033 | 0,071 | 3,223 |
| | 1,056 | 0,055 | -0,028 | 0,017 | -0,074 | 0,091 | 2,876 |
| | 0,466 | 0,024 | -0,012 | 0,011 | -0,027 | 0,064 | 3,327 |
| 3-иодметил-тиазоло[3,2-b] хинолиний·$I^-$ | 0,653 | 0,032 | -0,016 | 0,012 | -0,040 | 0,075 | 3,166 |
| 3-(2-иодэтенил-2)-тиазипано [4,5,6-*j*,*a*]хинолиний·$I^-_3$ | 0,602 | 0,030 | -0,014 | 0,012 | -0,036 | 0,073 | 3,200 |
| | 1,015 | 0,052 | -0,028 | 0,017 | -0,070 | 0,091 | 2,905 |
| | 0,478 | 0,025 | -0,012 | 0,010 | -0,029 | 0,066 | 3,306 |
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,673 | 0,036 | -0,018 | 0,013 | -0,045 | 0,082 | 3,114 |
| | 0,941 | 0,049 | -0,026 | 0,016 | -0,064 | 0,090 | 2,941 |
| 7·$I_2$ | 1,195 | 0,065 | -0,038 | 0,019 | -0,091 | 0,093 | 2,776 |
| | 0,179 | 0,010 | -0,004 | 0,005 | -0,009 | 0,032 | 3,821 |
| | 0,178 | 0,009 | -0,004 | 0,004 | -0,009 | 0,030 | 3,830 |
| | 0,073 | 0,005 | -0,002 | 0,002 | -0,005 | 0,016 | 4,352 |
| 2-хлорпиридин·$I_2$ | 1,224 | 0,065 | -0,037 | 0,019 | -0,090 | 0,091 | 2,783 |
| 3-хлорпиридин·$I_2$ | 1,194 | 0,063 | -0,036 | 0,018 | -0,089 | 0,091 | 2,799 |
| 4-N,N-диметиламинопиридин·$I_2$ | 1,136 | 0,060 | -0,034 | 0,018 | -0,083 | 0,091 | 2,833 |
| 2-этилпиридин·$I_2$ | 1,168 | 0,062 | -0,035 | 0,018 | -0,086 | 0,091 | 2,813 |
| 4-этилпиридин·$I_2$ | 1,164 | 0,061 | -0,035 | 0,018 | -0,086 | 0,091 | 2,817 |
| 1-азобицикло[2.2.2]октан | 1,110 | 0,058 | -0,033 | 0,018 | -0,081 | 0,092 | 2,844 |
| пиридин·$I_2$ | 1,173 | 0,062 | -0,035 | 0,018 | -0,087 | 0,091 | 2,811 |
| хинолин·$I_2$ | 1,176 | 0,062 | -0,035 | 0,019 | -0,086 | 0,093 | 2,811 |
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1] гептан | 0,056 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,011 | 4,471 |
| | 0,019 | 0,002 | -0,000 | 0,001 | -0,001 | 0,005 | 5,091 |
| 4-гидрокси-5-иодметил-3-метил-оксолан-2-он | 0,066 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,012 | 4,389 |
| 2`,7`-дииодстиро(циклопропан-1`,9`)флурин | 0,060 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | 0,011 | 4,447 |
| 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он | 0,067 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,012 | 4,374 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,055 | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,002 | 0,010 | 4,494 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,075 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,013 | 4,308 |

Окончание таблицы А.1

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 1,142 | 0,060 | -0,034 | 0,018 | -0,083 | 0,092 | 2,824 |
| N-метил-1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 1,093 | 0,058 | -0,032 | 0,018 | -0,080 | 0,092 | 2,828 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 1,161 | 0,061 | -0,035 | 0,018 | -0,085 | 0,092 | 2,812 |
| 2-Тиоксо-1,3-дитиол-4-карбоновая кислота·$I_2$ | 1,172 | 0,062 | -0,035 | 0,018 | -0,086 | 0,092 | 2,806 |
| бензо-1,3-тиазол-2-тион | 1,146 | 0,060 | -0,034 | 0,018 | -0,083 | 0,092 | 2,822 |
| $I_2$ | 1,335 | 0,068 | -0,041 | 0,020 | -0,095 | 0,091 | 2,737 |
| $I_3^-$ | 0,832 | 0,041 | -0,021 | 0,014 | -0,052 | 0,083 | 3,037 |
| $I_5^-$ | 0,990 | 0,051 | -0,027 | 0,016 | -0,068 | 0,091 | 2,918 |
| $I_5^-$ | 0,630 | 0,032 | -0,016 | 0,013 | -0,039 | 0,077 | 3,161 |

Таблица А.2 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–I/I…I и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-иодметил-7,9-дииод-1,4-оксазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний·$I_3^-$ | 0,572 | 0,036 | -0,022 | 0,016 | -0,041 | 0,079 | 3,127 |
| | 0,870 | 0,049 | -0,031 | 0,018 | -0,060 | 0,078 | 2,929 |
| | 0,395 | 0,028 | -0,017 | 0,014 | -0,032 | 0,077 | 3,279 |
| 3-иодметил-тиазоло[3,2-b] хинолиний·$I^-$ | 0,539 | 0,033 | -0,020 | 0,015 | -0,039 | 0,077 | 3,167 |
| 3-(2-иодэтенил-2)-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний·$I^-_3$ | 0,568 | 0,035 | -0,021 | 0,015 | -0,041 | 0,078 | 3,136 |
| | 0,870 | 0,049 | -0,030 | 0,017 | -0,059 | 0,078 | 2,935 |
| | 0,396 | 0,028 | -0,017 | 0,014 | -0,033 | 0,077 | 3,278 |
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,600 | 0,038 | -0,024 | 0,016 | -0,046 | 0,082 | 3,084 |
| | 0,831 | 0,048 | -0,030 | 0,018 | -0,058 | 0,079 | 2,947 |
| $7{\cdot}I_2$ | 0,984 | 0,058 | -0,037 | 0,019 | -0,073 | 0,077 | 2,832 |
| | 0,212 | 0,016 | -0,009 | 0,010 | -0,019 | 0,059 | 3,571 |
| | 0,242 | 0,018 | -0,011 | 0,011 | -0,022 | 0,063 | 3,492 |
| | 0,065 | 0,007 | -0,003 | 0,005 | -0,008 | 0,032 | 4,101 |
| 2-хлорпиридин·$I_2$ | 1,055 | 0,058 | -0,037 | 0,019 | -0,073 | 0,075 | 2,826 |
| 3-хлорпиридин·$I_2$ | 1,026 | 0,057 | -0,036 | 0,018 | -0,071 | 0,076 | 2,842 |
| 4-N,N-диметиламинопиридин·$I_2$ | 0,972 | 0,054 | -0,034 | 0,018 | -0,067 | 0,077 | 2,874 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-этилпиридин·$I_2$ | 0,996 | 0,056 | -0,035 | 0,018 | -0,069 | 0,077 | 2,857 |
| 4-этилпиридин·$I_2$ | 0,998 | 0,056 | -0,035 | 0,018 | -0,069 | 0,076 | 2,858 |
| 1-азобицикло[2.2.2]октан | 0,952 | 0,054 | -0,034 | 0,018 | -0,067 | 0,078 | 2,879 |
| пиридин·$I_2$ | 1,008 | 0,056 | -0,035 | 0,018 | -0,070 | 0,076 | 2,853 |
| хинолин·$I_2$ | 1,003 | 0,056 | -0,035 | 0,018 | -0,070 | 0,076 | 2,855 |

Окончание таблицы А.2

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1] гептан | 0,055 | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,005 | 0,023 | 4,222 |
| | 0,022 | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | 0,010 | 4,682 |
| 4-гидрокси-5-иодметил-3-метил-оксолан-2-он | 0,058 | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,005 | 0,023 | 4,175 |
| 2`,7`-дииодстиро(циклопропан-1`,9`)флурин | 0,050 | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | 0,018 | 4,303 |
| 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он | 0,069 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,013 | 4,096 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,066 | 0,005 | -0,002 | 0,004 | -0,005 | 0,024 | 4,150 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,074 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,006 | 0,028 | 4,058 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,952 | 0,054 | -0,034 | 0,018 | -0,066 | 0,077 | 2,876 |
| N-метил-1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 0,949 | 0,054 | -0,034 | 0,018 | -0,066 | 0,077 | 2,878 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,969 | 0,055 | -0,034 | 0,018 | -0,067 | 0,077 | 2,866 |
| 2-тиоксо-1,3-дитиол-4-карбоновая кислота·$I_2$ | 0,979 | 0,055 | -0,035 | 0,018 | -0,068 | 0,076 | 2,859 |
| бензо-1,3-тиазол-2-тион ·$I_2$ | 0,958 | 0,054 | -0,034 | 0,018 | -0,067 | 0,077 | 2,872 |
| $I_2$ | 1,210 | 0,063 | -0,040 | 0,019 | -0,079 | 0,069 | 2,761 |
| $I_3^-$ | 0,731 | 0,042 | -0,025 | 0,016 | -0,049 | 0,078 | 3,035 |
| $I_5^-$ | 0,871 | 0,049 | -0,031 | 0,018 | -0,059 | 0,078 | 2,928 |
| $I_5^-$ | 0,566 | 0,036 | -0,022 | 0,016 | -0,041 | 0,080 | 3,121 |

Таблица А.3 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–N/I…N и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора 6-311G(d, p)

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-хлорпиридин· $I_2$ | 0,267 | 0,027 | -0,016 | 0,016 | -0,038 | 0,103 | 2,822 |
| 3-хлорпиридин· $I_2$ | 0,330 | 0,033 | -0,021 | 0,020 | -0,049 | 0,124 | 2,719 |
| 4-N, N-диметиламинопиридин· $I_2$ | 0,412 | 0,041 | -0,028 | 0,025 | -0,064 | 0,149 | 2,602 |
| 2-этилпиридин· $I_2$ | 0,347 | 0,035 | -0,022 | 0,020 | -0,052 | 0,127 | 2,699 |
| 4-этилпиридин· $I_2$ | 0,374 | 0,038 | -0,025 | 0,022 | -0,057 | 0,138 | 2,654 |
| 2-аллилсульфанилхинолин·$I_2$ | 0,246 | 0,026 | -0,015 | 0,015 | -0,036 | 0,096 | 2,840 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| дихиноксалино[2,3-b; 3',2'-e] -1,4-дитиан | 0,200 | 0,020 | -0,011 | 0,011 | -0,026 | 0,074 | 3,002 |

Окончание таблицы А.3

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4-диазобицикло[2.2.2]октан·$I_2$ | 0,389 | 0,041 | -0,027 | 0,023 | -0,065 | 0,143 | 2,638 |
| 3-иод-4-(3-иод-1*H*-пиразолил-2)-N,N-диметиланилин | 0,135 | 0,013 | -0,007 | 0,008 | -0,016 | 0,054 | 3,170 |
| 4-цианопиридин·$I_2$ | 0,316 | 0,032 | -0,020 | 0,019 | -0,047 | 0,120 | 2,741 |
| | 0,368 | 0,037 | -0,024 | 0,022 | -0,057 | 0,138 | 2,659 |
| 1,4-бензопиразин·$I_2$ | 0,308 | 0,031 | -0,019 | 0,018 | -0,045 | 0,116 | 2,760 |
| 2,3,5,6-тетрапиридилпиразин·$I_2$ | 0,353 | 0,036 | -0,023 | 0,021 | -0,054 | 0,131 | 2,683 |
| 4-N,N-диметиламинопиридин·ICl | 0,502 | 0,050 | -0,038 | 0,032 | -0,079 | 0,183 | 2,482 |
| N-дииод-2,3-диазобицикло[2.2.2]октен-2 | 0,359 | 0,037 | -0,025 | 0,023 | -0,057 | 0,139 | 2,660 |
| N-иодсукцинимид | 1,046 | 0,112 | -0,134 | 0,092 | -0,237 | 0,440 | 2,071 |
| 2,5-диоксопирролидин-1-иловый иодид N-аллиламония | 0,900 | 0,099 | -0,110 | 0,078 | -0,198 | 0,385 | 2,136 |

Таблица А.4 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–N/I…N и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-хлорпиридин·$I_2$ | 0,334 | 0,039 | -0,032 | 0,027 | -0,058 | 0,146 | 2,623 |
| 3-хлорпиридин·$I_2$ | 0,391 | 0,046 | -0,038 | 0,030 | -0,069 | 0,161 | 2,549 |
| 4-N,N-диметиламинопиридин·$I_2$ | 0,462 | 0,053 | -0,046 | 0,035 | -0,081 | 0,177 | 2,464 |
| 2-этилпиридин·$I_2$ | 0,411 | 0,048 | -0,039 | 0,031 | -0,072 | 0,162 | 2,531 |
| 4-этилпиридин·$I_2$ | 0,428 | 0,050 | -0,042 | 0,033 | -0,075 | 0,169 | 2,503 |
| 2-аллилсульфанилхинолин·$I_2$ | 0,321 | 0,037 | -0,028 | 0,024 | -0,055 | 0,132 | 2,671 |
| дихиноксалино[2,3-b; 3',2'-e] -1,4-дитиан | 0,318 | 0,037 | -0,029 | 0,025 | -0,054 | 0,136 | 2,672 |
| 1,4-диазобицикло[2.2.2]октан·$I_2$ | 0,433 | 0,052 | -0,043 | 0,032 | -0,081 | 0,165 | 2,513 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-иод-4-(3-иод-1*H*-пиразолил-2)-N,N-диметиланилин | 0,089 | 0,010 | -0,006 | 0,008 | -0,014 | 0,049 | 3,330 |
| 4-цианопиридин·$I_2$ | 0,392 | 0,046 | -0,038 | 0,031 | -0,069 | 0,161 | 2,548 |
| | 0,391 | 0,046 | -0,038 | 0,031 | -0,069 | 0,162 | 2,548 |
| 1,4-бензопиразин·$I_2$ | 0,377 | 0,044 | -0,036 | 0,029 | -0,066 | 0,156 | 2,573 |

Окончание таблицы А.4

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,3,5,6-тетрапиридилпиразин·$I_2$ | 0,431 | 0,050 | -0,042 | 0,033 | -0,077 | 0,169 | 2,499 |
| 4-N,N-диметиламинопиридин·ICl | 0,489 | 0,054 | -0,048 | 0,036 | -0,082 | 0,181 | 2,438 |
| N-дииод-2,3-диазобицикло[2.2.2]октен-2 | 0,427 | 0,051 | -0,044 | 0,034 | -0,077 | 0,174 | 2,492 |
| N-иодсукцинимид | 1,042 | 0,108 | -0,124 | 0,090 | -0,211 | 0,440 | 2,052 |
| 2,5-диоксопирролидин-1-иловый иодид N-аллиламония | 0,886 | 0,096 | -0,106 | 0,075 | -0,178 | 0,356 | 2,116 |

Таблица А.5 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–S/I…S и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора 6-311G(d, p)

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,5-диметилсульфанил-1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,068 | 0,005 | -0,003 | 0,003 | -0,004 | 0,021 | 3,899 |
| | 0,370 | 0,025 | -0,013 | 0,012 | -0,032 | 0,078 | 3,099 |
| | 0,047 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,014 | 4,149 |
| | 0,124 | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,009 | 0,031 | 3,697 |
| 1,3-диметил-4,5-дигидро-имидазол-2-тион·$I_2$ | 0,598 | 0,040 | -0,023 | 0,017 | -0,057 | 0,105 | 2,859 |
| 1,3,5-тритиан·$I_2$ | 0,358 | 0,026 | -0,014 | 0,013 | -0,034 | 0,081 | 3,105 |
| 1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 0,465 | 0,031 | -0,017 | 0,014 | -0,042 | 0,089 | 3,003 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,074 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | 0,023 | 3,834 |
| | 0,400 | 0,027 | -0,014 | 0,013 | -0,035 | 0,082 | 3,066 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,369 | 0,025 | -0,013 | 0,012 | -0,032 | 0,078 | 3,108 |
| | 0,066 | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | 0,020 | 3,930 |
| трифенилметилиодсульфид | 1,206 | 0,083 | -0,055 | 0,029 | -0,141 | 0,151 | 2,471 |

Таблица А.6 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–S/I…S и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,5-диметилсульфанил-1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,103 | 0,010 | -0,005 | 0,006 | -0,010 | 0,041 | 3,602 |
| | 0,478 | 0,038 | -0,025 | 0,020 | -0,051 | 0,110 | 2,890 |
| | 0,081 | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,008 | 0,030 | 3,777 |
| | 0,152 | 0,014 | -0,007 | 0,008 | -0,016 | 0,050 | 3,475 |
| 1,3-диметил-4,5-дигидро-имидазол-2-тион·$I_2$ | 0,506 | 0,038 | -0,024 | 0,019 | -0,051 | 0,105 | 2,890 |
| 1,3,5-тритиан·$I_2$ | 0,428 | 0,036 | -0,023 | 0,019 | -0,047 | 0,107 | 2,944 |

Окончание таблицы А.6

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,3-тиазолидин-2-тион·$I_2$ | 0,505 | 0,038 | -0,024 | 0,019 | -0,051 | 0,108 | 2,902 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,106 | 0,010 | -0,005 | 0,006 | -0,011 | 0,043 | 3,572 |
| | 0,477 | 0,037 | -0,024 | 0,019 | -0,049 | 0,108 | 2,902 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,454 | 0,036 | -0,023 | 0,019 | -0,047 | 0,106 | 2,929 |
| | 0,091 | 0,009 | -0,004 | 0,005 | -0,009 | 0,036 | 3,669 |
| трифенилметилиодсульфид | 1,163 | 0,080 | -0,060 | 0,030 | -0,123 | 0,121 | 2,484 |

Таблица А.7 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–H/I…H и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора 6-311G(d, p)

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,071 | 0,008 | -0,003 | 0,004 | -0,012 | 0,031 | 3,072 |
| | 0,037 | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,007 | 0,022 | 3,269 |
| | 0,022 | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | 0,013 | 3,520 |
| | 0,039 | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,007 | 0,021 | 3,271 |
| | 0,068 | 0,008 | -0,003 | 0,004 | -0,011 | 0,029 | 3,105 |
| | 0,041 | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,008 | 0,022 | 3,245 |
| | 0,038 | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,007 | 0,022 | 3,255 |
| 2-этилпиридин·$I_2$ | 0,023 | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | 0,014 | 3,516 |
| хинолин·$I_2$ | 0,044 | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,007 | 0,028 | 3,113 |
| дихиноксалино[2,3-b; 3',2'-e]-1,4-дитиан | 0,052 | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,011 | 0,032 | 3,048 |
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1]гептан | 0,021 | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,003 | 0,009 | 3,744 |
| | 0,009 | 0,001 | -0,000 | 0,001 | -0,001 | 0,005 | 4,146 |
| | 0,020 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,011 | 3,661 |
| | 0,021 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,011 | 3,645 |
| 4-гидрокси-5-иодметил-3-метил-оксолан-2-он | 0,024 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,003 | 0,011 | 3,716 |
| 2`,7`-дииодстиро(циклопропан-1`,9`) флурин | 0,023 | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,003 | 0,011 | 3,723 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,023 | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,003 | 0,010 | 3,611 |

Таблица А.8 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–H/I…H и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,085 | 0,014 | -0,008 | 0,008 | -0,025 | 0,057 | 2,820 |
| | 0,038 | 0,007 | -0,003 | 0,005 | -0,011 | 0,033 | 3,149 |
| | 0,022 | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | 0,020 | 3,402 |
| | 0,038 | 0,007 | -0,004 | 0,005 | -0,011 | 0,034 | 3,138 |
| | 0,085 | 0,014 | -0,008 | 0,008 | -0,025 | 0,057 | 2,818 |
| | 0,036 | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,010 | 0,032 | 3,168 |
| | 0,036 | 0,007 | -0,003 | 0,005 | -0,010 | 0,033 | 3,155 |
| 2-этилпиридин·$I_2$ | 0,027 | 0,005 | -0,002 | 0,004 | -0,006 | 0,026 | 3,329 |
| хинолин·$I_2$ | 0,050 | 0,010 | -0,006 | 0,007 | -0,015 | 0,049 | 2,962 |
| дихиноксалино[2,3-b; 3’,2’-e]-1,4-дитиан | 0,059 | 0,012 | -0,007 | 0,008 | -0,020 | 0,058 | 2,864 |
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1]гептан | 0,032 | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,007 | 0,023 | 3,356 |
| | 0,024 | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,005 | 0,018 | 3,475 |
| | 0,033 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,008 | 0,027 | 3,258 |
| | 0,034 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,009 | 0,028 | 3,251 |
| 4-гидрокси-5-иодметил-3-метил-оксолан-2-он | 0,033 | 0,005 | -0,002 | 0,004 | -0,008 | 0,026 | 3,294 |
| 2`,7`-дииодстиро(циклопропан-1`,9`)флурин | 0,059 | 0,011 | -0,006 | 0,007 | -0,019 | 0,048 | 2,907 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,040 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,010 | 0,029 | 3,186 |

Таблица А.9 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–C/I…C и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора 6-311G(d, p)

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| дииодацетилен | 0,033 | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | 0,015 | 3,874 |
| 5-иод-4-фенил-6-(2-тиенил)-3,4-дигидро-3*H*-1,3-оксазин-2-он | 0,028 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | 0,011 | 3,961 |
| | 0,022 | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,002 | 0,009 | 4,098 |
| этилен·$I_2$ | 0,127 | 0,014 | -0,006 | 0,007 | -0,011 | 0,044 | 3,292 |
| этилен·ICl | 0,200 | 0,020 | -0,009 | 0,010 | -0,017 | 0,064 | 3,040 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-иод-4-(3-иод-1*H*-пиразолил-2)-N,N-диметиланилин | 1,122 | 0,118 | -0,108 | 0,053 | -0,245 | 0,237 | 2,130 |
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1]гептан | 1,033 | 0,111 | -0,090 | 0,039 | -0,227 | 0,182 | 2,181 |

Окончание таблицы А.9

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 1,175 | 0,121 | -0,115 | 0,057 | -0,253 | 0,247 | 2,110 |
| 3-иодметил-тиазоло[3,2-b] хинолиний·$I^-$ | 0,835 | 0,082 | -0,061 | 0,034 | -0,145 | 0,174 | 2,333 |
| дииодацетилен | 0,033 | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | 0,015 | 3,874 |

Таблица А.10 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–C/I…C и межъядерные расстояния для изолированных комплексов, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | δ | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_{12}(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| дииодацетилен | 0,031 | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | 0,026 | 3,729 |
| 5-иод-4-фенил-6-(2-тиенил)-3,4-дигидро-3*H*-1,3-оксазин-2-он | 0,029 | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | 0,019 | 3,808 |
| | 0,027 | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | 0,018 | 3,845 |
| этилен·$I_2$ | 0,163 | 0,020 | -0,011 | 0,012 | -0,019 | 0,069 | 3,093 |
| этилен·ICl | 0,198 | 0,023 | -0,014 | 0,014 | -0,021 | 0,077 | 2,994 |
| 3-иод-4-(3-иод-1*H*-пиразолил-2)-N,N-диметиланилин | 1,133 | 0,117 | -0,111 | 0,058 | -0,216 | 0,238 | 2,097 |
| 1,5-дииодидбицикло[3.1.1]гептан | 1,043 | 0,111 | -0,096 | 0,044 | -0,200 | 0,166 | 2,148 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 1,181 | 0,118 | -0,115 | 0,062 | -0,219 | 0,253 | 2,087 |
| 3-иодметил-тиазоло[3,2-b] хинолиний·$I^-$ | 0,847 | 0,086 | -0,072 | 0,038 | -0,140 | 0,158 | 2,285 |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–I/I…I и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZVP

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,009 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,031 | 3,860 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,015 | 4,428 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,024 | 4,031 |
| 1,5-дииоднафталин | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,015 | 4,412 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,014 | 4,437 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,028 | 3,936 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,012 | -0,006 | 0,006 | -0,006 | -0,005 | 0,040 | 3,696 |
| | 0,008 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,027 | 3,944 |
| 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,029 | 3,891 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,008 | 4,763 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,000 | 0,009 | 4,686 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,029 | 3,891 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,022 | 3,895 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,013 | 4,506 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,023 | 3,895 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,009 | 4,711 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,009 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,031 | 3,860 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,015 | 4,428 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,024 | 4,031 |
| 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,024 | 4,006 |
| иодметан | 0,006 | -0,003 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,022 | 4,172 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,012 | 4,535 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,003 | 0,029 | 3,887 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,053 | -0,028 | 0,018 | -0,037 | -0,037 | 0,104 | 2,878 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,018 | 4,299 |
| | 0,053 | -0,028 | 0,018 | -0,037 | -0,037 | 0,104 | 2,878 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,014 | 4,419 |
| | 0,009 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,031 | 3,900 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,018 | 4,299 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,024 | 4,113 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,012 | 4,567 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,011 | 4,628 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,008 | 4,768 |
| | 0,049 | -0,026 | 0,018 | -0,033 | -0,033 | 0,102 | 2,914 |

Окончание таблицы Б.1

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,027 | -0,014 | 0,012 | -0,016 | -0,016 | 0,076 | 3,221 |
| | 0,017 | -0,008 | 0,008 | -0,008 | -0,008 | 0,051 | 3,520 |
| | 0,054 | -0,029 | 0,018 | -0,038 | -0,038 | 0,105 | 2,862 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,020 | 4,241 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,011 | 4,608 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,014 | 4,431 |
| | 0,054 | -0,029 | 0,018 | -0,038 | -0,038 | 0,105 | 2,862 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,011 | 4,608 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,010 | 4,655 |
| | 0,027 | -0,014 | 0,012 | -0,016 | -0,016 | 0,076 | 3,221 |
| | 0,054 | -0,029 | 0,018 | -0,038 | -0,038 | 0,105 | 2,862 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,020 | 4,241 |
| 3-(2-иодэтенил-2)-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний·$I^-_3$ | 0,013 | -0,007 | 0,007 | -0,007 | -0,006 | 0,045 | 3,604 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,029 | 3,991 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,025 | 4,048 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,023 | 4,150 |
| | 0,047 | -0,025 | 0,017 | -0,031 | -0,031 | 0,100 | 2,940 |
| | 0,013 | -0,007 | 0,007 | -0,007 | -0,006 | 0,045 | 3,604 |
| | 0,047 | -0,025 | 0,017 | -0,031 | -0,031 | 0,100 | 2,940 |
| | 0,040 | -0,020 | 0,015 | -0,025 | -0,025 | 0,093 | 3,027 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,012 | 4,526 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,008 | 4,782 |
| | 0,040 | -0,020 | 0,015 | -0,025 | -0,025 | 0,093 | 3,027 |
| | 0,017 | -0,008 | 0,008 | -0,009 | -0,009 | 0,052 | 3,504 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,025 | 4,048 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,014 | 4,488 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,008 | 4,782 |
| | 0,017 | -0,008 | 0,008 | -0,009 | -0,009 | 0,052 | 3,504 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,023 | 4,150 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,025 | 4,048 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,013 | 4,488 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,012 | 4,526 |

Таблица Б.2 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–I/I…I и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииоднафталин | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,021 | 4,349 |
| | 0,002 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,013 | 4,557 |
| | 0,007 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,036 | 3,962 |
| 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол | 0,007 | -0,004 | 0,006 | -0,004 | -0,004 | 0,036 | 3,934 |
| | 0,008 | -0,005 | 0,006 | -0,004 | -0,004 | 0,039 | 3,895 |
| | 0,007 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,034 | 3,980 |
| дииодметан | 0,010 | -0,006 | 0,007 | -0,006 | -0,005 | 0,044 | 3,809 |
| | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,009 | 4,716 |
| 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он | 0,007 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,034 | 3,987 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,013 | -0,008 | 0,009 | -0,008 | -0,007 | 0,055 | 3,671 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,037 | 3,919 |
| | 0,013 | -0,008 | 0,009 | -0,008 | -0,007 | 0,055 | 3,671 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,037 | 3,919 |
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,035 | -0,023 | 0,017 | -0,021 | -0,021 | 0,086 | 3,138 |
| | 0,017 | -0,011 | 0,011 | -0,010 | -0,010 | 0,062 | 3,552 |
| | 0,053 | -0,033 | 0,018 | -0,033 | -0,032 | 0,080 | 2,896 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,030 | 4,170 |
| | 0,053 | -0,033 | 0,018 | -0,033 | -0,032 | 0,080 | 2,896 |
| | 0,053 | -0,033 | 0,018 | -0,033 | -0,032 | 0,080 | 2,896 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,030 | 4,170 |
| | 0,017 | -0,011 | 0,011 | -0,010 | -0,010 | 0,062 | 3,552 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,008 | -0,005 | 0,006 | -0,005 | -0,005 | 0,040 | 3,901 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,017 | 4,428 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,021 | 4,324 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,017 | 4,428 |
| | 0,008 | -0,005 | 0,006 | -0,005 | -0,005 | 0,040 | 3,901 |
| | 0,005 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,028 | 4,090 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,047 | -0,030 | 0,018 | -0,029 | -0,028 | 0,082 | 2,967 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,023 | 4,299 |
| | 0,047 | -0,030 | 0,018 | -0,029 | -0,028 | 0,082 | 2,967 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,023 | 4,299 |
| 3-иодметил-3-метил-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний моноиодид | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,000 | 0,013 | 4,350 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,021 | 4,080 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,000 | 0,013 | 4,350 |
| 3-(2-иодэтенил-2)- | 0,011 | -0,007 | 0,008 | -0,007 | -0,006 | 0,049 | 3,737 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,008 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,037 | 4,012 |

Окончание таблицы Б.2

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3-(2-иодэтенил-2)-тиазипано[4,5,6-*j*,*a*] хинолиний·$I^-_3$ | 0,049 | -0,032 | 0,019 | -0,030 | -0,030 | 0,084 | 2,937 |
| | 0,011 | -0,007 | 0,008 | -0,007 | -0,006 | 0,049 | 3,737 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,037 | 4,012 |
| | 0,049 | -0,032 | 0,019 | -0,030 | -0,030 | 0,084 | 2,937 |
| | 0,043 | -0,028 | 0,018 | -0,026 | -0,026 | 0,086 | 3,017 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,013 | 4,553 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,013 | 4,570 |
| | 0,001 | -0,000 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,007 | 4,853 |
| | 0,043 | -0,028 | 0,018 | -0,026 | -0,026 | 0,086 | 3,017 |
| | 0,023 | -0,015 | 0,013 | -0,014 | -0,013 | 0,073 | 3,382 |
| | 0,007 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,032 | 4,058 |
| | 0,001 | -0,000 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,007 | 4,853 |
| | 0,056 | -0,035 | 0,019 | -0,035 | -0,035 | 0,078 | 2,863 |
| | 0,023 | -0,015 | 0,013 | -0,014 | -0,013 | 0,073 | 3,382 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,038 | 4,028 |
| | 0,007 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,032 | 4,058 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,013 | 4,553 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,016 | 4,472 |

Таблица Б.3 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–N/I…N и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZVP

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| диаминометиленсульфония·$I^-_3$ | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,014 | 4,016 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,001 | 0,018 | 3,902 |
| 1,4-бензопиразин·$I_2$ | 0,025 | -0,015 | 0,015 | -0,018 | -0,017 | 0,096 | 2,874 |
| 4-цианопиридин·$I_2$ | 0,050 | -0,034 | 0,030 | -0,043 | -0,040 | 0,185 | 2,503 |
| | 0,003 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,013 | 4,014 |
| | 0,048 | -0,033 | 0,029 | -0,042 | -0,039 | 0,182 | 2,515 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,017 | 3,864 |
| 2,4-дииод-3-нитроанилин | 0,015 | -0,009 | 0,009 | -0,010 | -0,010 | 0,059 | 3,180 |
| 5-иод-1-(2-иод-3-тиенил)-1H-пиразол | 0,016 | -0,010 | 0,011 | -0,010 | -0,009 | 0,065 | 3,157 |
| N,N-дииодформамид | 0,108 | -0,124 | 0,084 | -0,115 | -0,109 | 0,397 | 2,093 |
| | 0,009 | -0,005 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,034 | 3,563 |
| | 0,115 | -0,135 | 0,089 | -0,128 | -0,118 | 0,413 | 2,073 |
| 2,5-диоксопирролидин-1-иловый иодид N-аллиламония | 0,062 | -0,048 | 0,038 | -0,055 | -0,055 | 0,223 | 2,395 |

Таблица Б.4 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–N/I…N и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4-бензопиразин·$I_2$ | 0,012 | -0,007 | 0,008 | -0,008 | -0,008 | 0,051 | 3,347 |
| 4-цианопиридин·$I_2$ | 0,071 | -0,066 | 0,045 | -0,057 | -0,052 | 0,204 | 2,311 |
| 2,4-дииод-3-нитроанилин | 0,009 | -0,005 | 0,006 | -0,006 | -0,006 | 0,041 | 3,507 |
| N,N-дииодформамид | 0,113 | -0,135 | 0,098 | -0,111 | -0,103 | 0,454 | 2,038 |
| | 0,010 | -0,006 | 0,007 | -0,007 | -0,006 | 0,047 | 3,502 |
| | 0,118 | -0,140 | 0,099 | -0,118 | -0,109 | 0,463 | 2,025 |
| 5-иод-1-(2-иод-3-тиенил)-1H-пиразол | 0,016 | -0,011 | 0,012 | -0,011 | -0,010 | 0,071 | 3,190 |
| 2,5-диоксопирролидин-1-иловый иодид N-аллиламония | 0,069 | -0,064 | 0,042 | -0,053 | -0,053 | 0,188 | 2,341 |

Таблица Б.5 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–S/I…S и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZVP

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,011 | 4,332 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | -0,001 | 0,013 | 4,281 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,030 | 3,886 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,040 | -0,023 | 0,019 | -0,029 | -0,028 | 0,117 | 2,848 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,004 | -0,003 | 0,033 | 3,668 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,002 | 0,024 | 3,835 |
| | 0,048 | -0,029 | 0,022 | -0,037 | -0,035 | 0,132 | 2,755 |
| | 0,011 | -0,006 | 0,007 | -0,005 | -0,005 | 0,043 | 3,552 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,012 | 4,745 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,002 | 0,017 | 4,169 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·ICl | 0,011 | -0,006 | 0,007 | -0,005 | -0,004 | 0,044 | 3,523 |
| | 0,066 | -0,044 | 0,028 | -0,055 | -0,052 | 0,154 | 2,587 |

Таблица Б.6 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–S/I…S и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,005 | -0,002 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,026 | 4,332 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,059 | -0,045 | 0,029 | -0,042 | -0,041 | 0,137 | 2,683 |
| | 0,010 | -0,006 | 0,008 | -0,006 | -0,006 | 0,052 | 3,550 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,031 | 3,944 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,006 | -0,003 | 0,005 | -0,004 | -0,004 | 0,034 | 3,819 |
| | 0,065 | -0,051 | 0,031 | -0,048 | -0,046 | 0,142 | 2,633 |
| | 0,012 | -0,008 | 0,010 | -0,008 | -0,008 | 0,062 | 3,476 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,029 | 3,954 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,027 | 4,006 |
| 5-иод-1-(2-иод-3-тиенил)-1H-пиразол | 0,010 | -0,006 | 0,008 | -0,008 | -0,007 | 0,055 | 3,642 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·ICl | 0,012 | -0,008 | 0,009 | -0,007 | -0,007 | 0,058 | 3,490 |
| | 0,068 | -0,055 | 0,033 | -0,050 | -0,049 | 0,146 | 2,594 |

Таблица Б.7 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–H/I…H и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZVP

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииоднафталин | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,006 | -0,006 | 0,036 | 3,066 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | -0,002 | 0,017 | 3,500 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,006 | -0,006 | 0,035 | 3,063 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,019 | 3,435 |
| 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,023 | 3,282 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,021 | 3,312 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | -0,002 | 0,018 | 3,442 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | -0,005 | 0,031 | 3,150 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,024 | 3,228 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,024 | 3,257 |
| дииодметан | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,020 | 3,344 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,024 | 3,269 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,024 | 3,276 |
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | -0,004 | 0,027 | 3,217 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,004 | 0,023 | 3,280 |
| | 0,010 | -0,005 | 0,006 | -0,007 | -0,007 | 0,040 | 2,972 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,029 | 3,202 |
| | 0,004 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,014 | 3,541 |
| | 0,006 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,003 | 0,023 | 3,284 |
| | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | -0,005 | 0,030 | 3,158 |

Окончание таблицы Б.7

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,009 | 3,740 |
| | 0,010 | -0,005 | 0,006 | -0,007 | -0,007 | 0,043 | 2,998 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,027 | 3,227 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,009 | -0,005 | 0,006 | -0,007 | -0,007 | 0,040 | 3,007 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,027 | 3,200 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,003 | 0,024 | 3,307 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,023 | 3,279 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,002 | 0,022 | 3,345 |
| | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | -0,000 | 0,009 | 3,786 |

Таблица Б.8 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–H/I…H и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииоднафталин | 0,009 | -0,004 | 0,005 | -0,007 | -0,007 | 0,038 | 3,029 |
| 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | -0,004 | 0,029 | 3,128 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,026 | 3,206 |
| | 0,004 | -0,002 | 0,002 | -0,003 | -0,003 | 0,017 | 3,398 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,003 | -0,004 | -0,004 | 0,025 | 3,205 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,020 | 3,374 |
| дииодметан | 0,004 | -0,002 | 0,003 | -0,002 | -0,002 | 0,020 | 3,334 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,004 | 0,026 | 3,217 |
| тетраметиламмоний йодид·$2I_2$ | 0,008 | -0,003 | 0,004 | -0,006 | -0,006 | 0,033 | 3,105 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,004 | -0,003 | 0,027 | 3,310 |
| | 0,008 | -0,003 | 0,004 | -0,007 | -0,007 | 0,035 | 3,061 |
| | 0,014 | -0,007 | 0,008 | -0,013 | -0,013 | 0,064 | 2,763 |
| | 0,008 | -0,004 | 0,005 | -0,006 | -0,006 | 0,035 | 3,097 |
| | 0,003 | -0,002 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,016 | 3,574 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,006 | -0,003 | 0,003 | -0,005 | -0,005 | 0,027 | 3,187 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,003 | -0,003 | 0,021 | 3,281 |
| | 0,005 | -0,002 | 0,003 | -0,004 | -0,004 | 0,022 | 3,311 |
| | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,017 | 3,589 |
| N-метил-1,3-бензотиазол-2-тион·$I_2$ | 0,011 | -0,006 | 0,007 | -0,010 | -0,009 | 0,052 | 2,860 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,005 | -0,004 | 0,027 | 3,240 |
| 1,3-дитиолан-2-тион·$I_2$ | 0,013 | -0,006 | 0,008 | -0,012 | -0,012 | 0,059 | 2,833 |
| | 0,013 | -0,006 | 0,008 | -0,012 | -0,012 | 0,059 | 2,833 |
| | 0,008 | -0,005 | 0,006 | -0,006 | -0,005 | 0,040 | 3,055 |

Таблица Б.9 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–C/I…C и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZVP

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииоднафталин | 0,007 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,002 | 0,026 | 3,551 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,122 | -0,121 | 0,060 | -0,130 | -0,124 | 0,248 | 2,103 |
| 7-иод-3-изопропил-1-метил-2,3-дигидро-индол-2-он | 0,116 | -0,103 | 0,048 | -0,123 | -0,117 | 0,211 | 2,141 |
| 2,4-дииод-3-нитроанилин | 0,006 | -0,003 | 0,004 | -0,003 | -0,001 | 0,022 | 3,727 |
| | 0,119 | -0,114 | 0,055 | -0,124 | -0,119 | 0,229 | 2,122 |
| 5-иод-1-(2-иод-3-тиенил)-1H-пиразол | 0,126 | -0,131 | 0,065 | -0,136 | -0,129 | 0,262 | 2,084 |
| тетраиодидметан | 0,118 | -0,119 | 0,062 | -0,118 | -0,118 | 0,258 | 2,131 |
| N-(4-иодфенил)ацетамид | 0,12005 | -0,110 | 0,050 | -0,130 | -0,123 | 0,218 | 2,123 |
| 2-иод-3-фенилакролеин | 0,12184 | -0,118 | 0,057 | -0,130 | -0,123 | 0,236 | 2,109 |

Таблица Б.10 – Значения локальных характеристик электронной плотности в критических точках связей I–C/I…C и межъядерные расстояния в кристаллах, для базисного набора DZPDKH

| Название соединения | $\rho(r_b)$ | $V(r_b)$ | $G(r_b)$ | $\lambda_1(r_b)$ | $\lambda_2(r_b)$ | $\lambda_3(r_b)$ | r, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5-дииоднафталин | 0,114 | -0,106 | 0,055 | -0,102 | -0,097 | 0,214 | 2,111 |
| | 0,006 | -0,003 | 0,005 | -0,003 | -0,002 | 0,030 | 3,611 |
| 1,3,5-трииод-2,4,6-триметилбензол | 0,113 | -0,104 | 0,053 | -0,101 | -0,097 | 0,203 | 2,120 |
| 2,6-дииодтетратиафульвален | 0,114 | -0,112 | 0,062 | -0,103 | -0,098 | 0,251 | 2,103 |
| 1,4-дииодбута-1,3-диен | 0,116 | -0,111 | 0,058 | -0,106 | -0,100 | 0,230 | 2,094 |
| тетраиодидметан | 0,114 | -0,117 | 0,067 | -0,096 | -0,096 | 0,257 | 2,115 |
| N-(4-иодфенил)ацетамид | 0,115 | -0,108 | 0,055 | -0,105 | -0,100 | 0,216 | 2,102 |