

УДК 544.174.2; 544.5

ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНОЦЕНА ДИКАРБОРАНИЛА ПО МЕТОДУ МАЛЛИКЕНА: ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И ДИФFUЗНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

© 2024 г. Г. В. Лукова,¹ * А. А. Милов²

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Проведен систематический анализ заселенностей орбиталей структурно сложного металлоорганического комплекса в приближении Малликена с использованием более ста популярных расчетных методов с базисными наборами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями, традиционно привлекаемыми для описания электронно-возбужденных состояний и координационных взаимодействий. Сделан вывод об ограниченности классического подхода Малликена.

Ключевые слова: титаноцен, карборанил, анализ заселенностей орбиталей по Малликену, атомный заряд, перенос заряда с лиганда на металл, теория функционала плотности, метод Хартри–Фока

DOI: 10.31857/S0023119324060029 EDN: TIGEGW

ВВЕДЕНИЕ

Электронные переходы и связанные с ними состояния с переносом заряда (ПЗ) принципиальны для многих областей химии и физики. В частности, они играют важную роль в органической фотовольтаике: состояния с ПЗ образуются на границе раздела материалов — доноров и акцепторов электронов — и играют важнейшую роль в диссоциации экситонов, процессах разделения зарядов и их рекомбинации. Сольватохромизм — одно из основополагающих явлений в молекулярной фотонике — также связан с характеристическими полосами ПЗ комплексов переходных металлов (в случае внутримолекулярного ПЗ донорный и акцепторный фрагменты находятся в одной молекуле).

Металлоценовые комплексы подгруппы титана (Ti, Zr, Hf) являются перспективными прекурсорами в катализаторах многих органических реакций [1], для фотоллюминофоров и электролюминофоров, фотохимических сенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов [2]. Это класс металлоорганических соединений, обладающий самыми редкими и наименее изученными возбуж-

денными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными ³ПЗЛМ [2–9].

Определение заселенностей орбиталей и зарядовых характеристик иона(ов) металла и лигандов в координационных соединениях — неотъемлемая задача в фотонике состояний с переносом заряда, в частности ПЗЛМ. Использование квантово-химических методов, обладающих надлежащей точностью, в исследовании состояний с ПЗ имеет первостепенное значение. Анализ заселенностей, основанный на базисных функциях, разработан Робертом Малликоном [10] и проводится при выдаче результатов любого расчета по основным квантово-химическим программам.

Цель настоящей работы — провести систематический анализ заселенностей орбиталей структурно сложного титаноцена дикарборанила $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{C})_2$, обладающего уникальными состояниями ПЗЛМ (рис. 1), в классическом приближении Малликена с использованием методов *ab initio* Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) с базисными наборами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями, и таким образом систе-

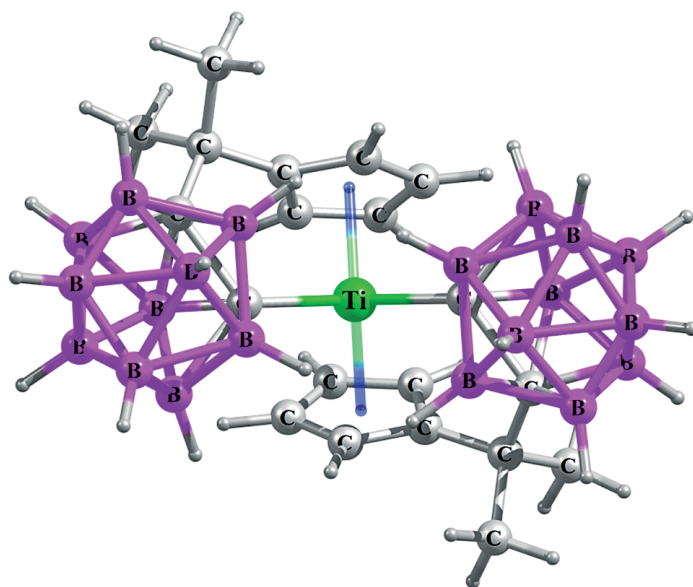


Рис. 1. Оптимизированная структура титаноцена дикарборанила в S_0 -состоянии.

матически верифицировать современные методы, традиционно привлекаемые для описания координационных соединений, координационных взаимодействий и электронно-возбужденных состояний, равно как и сам традиционный подход Малликена.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заселенности орбиталей и зарядовые характеристики атомов в молекулах не могут быть определены экспериментально. Использование чрезвычайно время- и ресурсозатратных *ab initio* методов даже в случае простых органических молекул зачастую не оправдано [11]. DFT применима и часто используется для расчетов возбужденных состояний и электронного переноса. При этом наиболее эффективные в вычислительном отношении DFT и нестационарная теория функционала плотности (TDDFT, наиболее широко используемый подход для моделирования оптических свойств молекул) сильно зависят от использованного обменно-корреляционного функционала, подбираемого эмпирически.

Распространена точка зрения, согласно которой оценка энергии координации, расчеты анионов, высоковозбужденных состояний, ридберговских атомов и т.д. значительно улучшаются при расширении базисных наборов поляризационными и диффузными волновыми функциями, а для вы-

сокоточных методов необходимо использовать корреляционно-согласованные базисные наборы. Добавление поляризационных волновых функций в базисные наборы считается необходимым и используется для учета эффекта размывания форм атомных орбиталей при сближении атомов. Поляризационные функции обозначаются символом типа функции в скобках после названия базисного набора, причем первая или единственная группа букв относится к тяжелым атомам, вторая — к атомам H: (*d*), (*d,p*), (*3df*, *3pd*) и т.д. Другим видом дополнительных базисных функций являются диффузные волновые функции, которые сильно “размазаны” в пространстве и позволяют, например, описывать взаимодействия между удаленными молекулами. Диффузные функции необходимы для исследования свойств, зависящих от “хвоста” функции (например, поляризуемость). Диффузные функции в базисных наборах обозначены символами: + (диффузные функции *p*-типа на тяжелых атомах), ++ (диффузные функции *sp*-типа на тяжелых атомах и *s*-типа на H-атомах), префиксом aug-.

В последнее время в расчете электронной заселенности орбиталей титаноцена дикарборанила по наиболее широко применяемому методу Малликена мы продемонстрировали [12] критическую значимость выбора не гамильтониана, а именно базисного набора. Следует отметить, что недостоверные результаты в этом исследовании [12] по-

лучены методами с корреляционно-согласованными базисами Даннинга: aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ и cc-pVTZ, а также TZVP, DGDZVP и всеми базисами, где внутренние орбитали учитываются в виде определенного псевдопотенциала (CEP-121G, SDD и LANL2DZ). При этом использованные методы HF и DFT с базисными наборами QZVP (ограниченно) и Попла 6-311G(*d,p*) и 3-21G(3-21G(*d*)) предоставили весьма достоверную зарядовую характеристику титаноцена дикарборанила. Подчеркнем, что к настоящему времени не получено единой и общепринятой меры сбалансированности базисного набора, поэтому важным этапом расчетов любого уровня является тестирование.

В случае переходных металлов 4 группы (Ti, Zr, Hf) максимальным набором квантово-химических методов могут быть рассчитаны соединения титана. Соответственно, в настоящей работе систематически изучена электронная заселенность орбиталей и зарядовые характеристики целевого титанового комплекса в приближении Малликена методами с базисами Попла 6-311G и 6-31G, расширенными различными диффузными и поляризационными волновыми функциями, при помощи программных комплексов GAUSSIAN 09 [13] и GAUSSIAN 16 [14]. Число базисных функций в наборе возрастает, например в ряду: 6-31G→6-31G(*d,p*)→6-311G(2*d,2p*)→6-311++G(3*df,3pd*). Самый большой стандартный базис Попла — 6-311++G(3*df,3pd*). Использованы следующие функционалы: B3LYP, PBE0 и M06, ранее показавшие хорошие результаты моделирования [12, 16]. Все результаты получены для структур, соответствующих минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 продемонстрированы электрические дипольные моменты и зарядовые характеристики (в приближении Малликена [10]) титаноцена дикарборанила. Величины дипольного момента, полученные методами разного уровня теории (HF, DFT), хорошо согласуются между собой: $\mu_g = 10$ –12 Дебай, что соответствует полярной молекуле и не характерно для металлоорганических соединений [15]. Согласно данным табл. 1, *ab initio* метод HF дает более высокие значения электрического дипольного момента ($\mu_g = 11.2$ –11.9 Д) по сравнению с DFT ($\mu_g = 10.4$ –10.9 Д).

Популяционный анализ Малликена с использованием этих же 116 методов показывает большую

вариацию величин зарядов на титане и циклопентадиенильных и карборанильных лигандах как в положительном, так и в отрицательном диапазоне при изменении базисного набора. Использование подавляющего большинства расширенных базисных наборов приводит к (i) очень существенному занижению вплоть до -3 или абсурдному завышению до $+5$ заряда на d^0 -ионе титана (степень окисления $+4$, а реальный заряд всегда существенно ниже), (ii) завышению заряда на лигандах-циклопентадиенилах и/или карборанилах (вплоть до значительных положительных значений) и (iii) большим (как положительным, так и отрицательным) величинам заряда на межлигандном мостике $>CMe_2$. Все это противоречит представлениям о координационных соединениях и делает 85% из 116 тестированных методов непригодными для анализа по Малликену.

Заряд на катионе металла в металлоценовых комплексах подгруппы титана лежит в диапазоне от $+1$ до $+2.5$, лиганды имеют отрицательный заряд ≥ -1 . Из данных табл. 1 следует, что подход Малликена не приводит к какому-либо определенному значению для зарядов, равно как к какому-либо систематическому изменению величин зарядов с систематическим увеличением базисного набора. Величины зарядов меняются непредсказуемо вплоть до абсурдных. Так, добавление диффузных волновых функций в базисный набор в методе HF/6-311G приводит к повышению заряда на титане от нормального значения $+1.766$ до невозможных: $+5.125$ (HF/6-311+G) и $+5.182$ (HF/6-311++G), при этом добавление поляризационных функций не приводит к абсурдным результатам (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается в случае метода B3LYP/6-311G (табл. 1): добавление диффузных функций в базисный набор приводит к росту заряда на титане от $+1.417$ до нереальных значений: $+4.175$ (B3LYP/6-311+G) и $+3.825$ (B3LYP/6-311++G), но добавление только поляризационных волновых функций не приводит к такому эффекту.

Методы, которые предоставили удовлетворительные зарядовые характеристики целевого соединения: HF/6-31G, HF/6-31++G, HF/6-31G(*d*), HF/6-31G(*d,p*), HF/6-31+G(3*d,3p*), B3LYP/6-31+G, HF/6-311G, HF/6-311G(*d,p*), B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311G(*d,p*), B3LYP/6-311+G(3*d,3p*), M06/6-311G, M06/6-311G(*d*), M06/6-311G(*d,p*), PBE0/6-311G(*d,p*), PBE0/6-311+G(*df,pd*) и PBE0/6-311+G(2*df,2pd*) (табл. 1).

Таблица 1. Зарядовые характеристики (по Малликену) и электрический дипольный момент титаноцена дикарборанила

Метод	<i>n</i>	μ_g , Дебай	<i>q</i> (Ti)	<i>q</i> (Cp)	<i>q</i> (Carb)	<i>q</i> (>CMe ₂)
B3LYP/6-31G ^a	469	10.539	+0.649	+0.038	−0.488	+0.126
B3LYP/6-31+G	642	10.597	+1.702	−0.306	−0.778	+0.233
B3LYP/6-31G(<i>d</i>)	716	10.785	+0.560	+0.090	−0.467	+0.098
B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>) ^a	836	10.741	+0.604	+0.077	−0.474	+0.095
B3LYP/6-31+G(<i>d</i>)	889	10.802	−1.120	+0.505	+0.041	+0.012
B3LYP/6-31++G(<i>d</i>)	929	10.804	−1.793	+0.702	+0.343	−0.149
B3LYP/6-31+G(<i>d,p</i>)	1009	10.745	−0.557	+0.513	−0.325	+0.092
B3LYP/6-31++G(<i>d,p</i>)	1049	10.749	−0.950	+0.706	−0.167	−0.063
B3LYP/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	10.760	−2.170	+0.335	+0.712	+0.038
B3LYP/6-31G(2 <i>d,p</i>)	1256	10.726	−1.915	+0.225	+0.803	−0.068
B3LYP/6-31+G(2 <i>d,2p</i>)	1376	10.707	−1.725	+0.436	+0.851	−0.426
B3LYP/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	10.717	−1.940	+0.759	+0.101	+0.111
B3LYP/6-31+G(<i>d,3pd</i>)	1489	10.671	−0.936	+0.485	−0.299	+0.284
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,p</i>)	1503	10.666	−0.725	+0.629	−0.727	+0.460
B3LYP/6-31++G(<i>d,3pd</i>)	1529	10.680	−1.561	+0.667	−0.365	+0.479
B3LYP/6-31+G(<i>df,pd</i>)	1538	10.717	−0.393	+0.433	−0.739	+0.502
B3LYP/6-31++G(<i>df,pd</i>)	1578	10.723	−1.106	+0.624	−0.536	+0.466
B3LYP/6-31G(3 <i>df,p</i>) ^a	1619	10.761	+0.332	−0.207	−0.923	+0.964
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,2p</i>)	1623	10.656	−0.108	+0.669	−0.907	+0.293
B3LYP/6-31+G(3 <i>d,3p</i>)	1743	10.638	+0.033	+0.320	−0.486	+0.150
B3LYP/6-31++G(<i>df,3pd</i>)	1818	10.680	−1.350	+0.403	−0.364	+0.635
B3LYP/6-31+G(2 <i>df,2pd</i>)	1905	10.671	−1.229	+0.341	+0.213	+0.062
B3LYP/6-31G(3 <i>df,3pd</i>) ^a	2099	10.752	+0.355	−0.259	−0.998	+1.081
B3LYP/6-31+G(3 <i>df,3pd</i>) ^a	2272	10.636	+1.059	−0.480	−1.756	+1.706
B3LYP/6-31++G(3 <i>df,3pd</i>)	2312	10.635	−0.264	+0.708	−2.516	+1.941
M06/6-31G ^a	469	10.505	+0.723	+0.026	−0.548	+0.161
M06/6-31+G ^a	642	10.558	+1.048	+0.152	−1.209	+0.536
M06/6-31G(<i>d</i>)	716	10.846	+0.590	+0.096	−0.507	+0.119
M06/6-31G(<i>d,p</i>) ^a	836	10.812	+0.625	+0.084	−0.514	+0.117
M06/6-31+G(<i>d</i>)	889	10.843	−1.659	+0.988	−0.371	+0.214
M06/6-31++G(<i>d</i>)	929	10.854	−2.025	+1.004	+0.212	−0.204
M06/6-31+G(<i>d,p</i>)	1009	10.778	−0.931	+0.975	−0.784	+0.276
M06/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	10.830	−2.980	+0.850	+0.486	+0.153
M06/6-31G(2 <i>d,p</i>)	1256	10.814	−2.627	+0.717	+0.608	−0.011
M06/6-31+G(2 <i>d,2p</i>)	1376	10.792	−2.345	+1.011	+0.647	−0.487
M06/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	10.791	−2.602	+1.527	−1.044	+0.818
M06/6-31+G(<i>d,3pd</i>)	1489	10.694	−1.925	+1.078	−0.587	+0.471
M06/6-31+G(3 <i>d,p</i>)	1503	10.738	−1.535	+1.277	−1.504	+0.993
M06/6-31++G(<i>d,3pd</i>)	1529	10.704	−2.498	+1.181	−0.217	+0.283
M06/6-31+G(<i>df,pd</i>)	1538	10.772	−1.100	+1.013	−1.238	+0.776

Таблица 1. Продолжение

Метод	<i>n</i>	$\mu_{\text{г}}$, Дебай	$q(\text{Ti})$	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
M06/6-31+G(3 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1623	10.755	−1.089	+1.269	−1.279	+0.555
M06/6-31+G(3 <i>d</i> ,3 <i>p</i>)	1743	10.699	−1.152	+0.970	−1.103	+0.708
M06/6-31+G(2 <i>df</i> ,2 <i>pd</i>)	1905	10.736	−2.120	+0.850	+0.315	−0.104
M06/6-31++G(<i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	2272	10.725	−2.503	+1.074	−0.116	+0.294
HF/6-31G ^a	469	11.233	+1.187	−0.093	−0.680	+0.179
HF/6-31+G	642	11.344	+1.378	−0.802	−0.317	+0.431
HF/6-31++G	682	11.352	+1.443	−0.725	−0.288	+0.293
HF/6-31G(<i>d</i>)	716	11.887	+1.021	−0.010	−0.671	+0.171
HF/6-31G(<i>d</i> , <i>p</i>) ^a	836	11.864	+1.073	−0.026	−0.680	+0.171
HF/6-31+G(<i>d</i>) ^a	889	11.915	−2.291	+0.430	+0.748	−0.033
HF/6-31++G(<i>d</i>)	929	11.918	−3.134	+0.561	+0.954	+0.054
HF/6-31+G(<i>d</i> , <i>p</i>)	1009	11.879	−1.718	+0.424	+0.313	+0.122
HF/6-31++G(<i>d</i> , <i>p</i>) ^a	1049	11.886	−2.229	+0.548	+0.350	+0.218
HF/6-31+G(2 <i>d</i>)	1136	11.899	−2.260	+0.230	+1.243	−0.344
HF/6-31+G(2 <i>d</i> , <i>p</i>)	1256	11.874	−1.974	+0.103	+1.229	−0.348
HF/6-31+G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1376	11.864	−1.839	+0.309	+1.220	−0.608
HF/6-31+G(3 <i>d</i>)	1383	11.877	−1.232	+0.171	+0.095	+0.349
HF/6-31+G(<i>d</i> ,3 <i>pd</i>)	1489	11.837	−1.576	+0.324	+0.223	+0.240
HF/6-31+G(3 <i>d</i> , <i>p</i>)	1503	11.842	−0.085	+0.045	−0.727	+0.723
HF/6-31++G(<i>d</i> ,3 <i>pd</i>)	1529	11.845	−2.430	+0.203	+0.401	+0.609
HF/6-31+G(<i>df</i> , <i>pd</i>)	1538	11.874	−1.385	+0.381	−0.158	+0.469
HF/6-31++G(<i>df</i> , <i>pd</i>)	1578	11.880	−2.153	+0.429	+0.115	+0.533
HF/6-31G(3 <i>df</i> , <i>p</i>) ^a	1619	11.948	+1.231	−0.315	−1.179	+0.877
HF/6-31+G(3 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	1623	11.840	+0.374	+0.089	−0.861	+0.586
HF/6-31+G(3 <i>d</i> ,3 <i>p</i>)	1743	11.816	+1.142	−0.539	−0.320	+0.289
HF/6-31+G(3 <i>df</i> , <i>p</i>)	1792	11.824	+0.642	−0.381	−2.009	+2.068
HF/6-31++G(<i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	1818	11.852	−2.109	−0.077	+0.347	+0.784
HF/6-31++G(3 <i>df</i> , <i>p</i>)	1832	11.825	−0.355	+0.742	−2.609	+2.044
HF/6-31G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	1859	11.932	+1.228	−0.397	−1.185	+0.967
HF/6-31++G(2 <i>df</i> ,2 <i>pd</i>)	1905	11.832	−1.313	+0.256	+0.429	−0.027
HF/6-31+G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	2032	11.819	+0.537	−0.557	−2.040	+2.326
HF/6-31++G(3 <i>df</i> , <i>pd</i>)	2072	11.820	−0.455	+0.704	−2.840	+2.362
HF/6-31G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>) ^a	2099	11.914	+1.286	−0.389	−1.222	+0.966
HF/6-31+G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>) ^a	2272	11.809	+2.358	−1.311	−1.672	+1.805
HF/6-31++G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	2312	11.803	+0.691	+0.125	−2.944	+2.472
HF/6-311G	679	11.406	+1.766	−0.169	−0.729	+0.015
HF/6-311+G	851	11.607	+5.125	−2.326	−1.442	+1.204
HF/6-311++G	891	11.614	+5.182	−1.452	−2.202	+1.065
HF/6-311G(<i>d</i> , <i>p</i>)	1006	11.765	+1.641	−0.110	−0.758	+0.046
HF/6-311+G(<i>d</i>)	1058	11.887	+0.265	−0.693	−0.211	+0.770

Таблица 1. Продолжение

Метод	<i>n</i>	μ_e , Дебай	$q(\text{Ti})$	$q(\text{Cr})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
HF/6-311+G(d,p)	1178	11.837	+0.383	−0.477	+0.049	+0.235
HF/6-311++G(d,p)	1218	11.836	+0.088	+0.314	−1.159	+0.801
HF/6-311G(3df,p)	1709	11.877	+1.624	+0.090	+0.019	−0.921
HF/6-311+G(3df,p)	1881	11.805	+3.062	−0.619	−0.062	−0.850
HF/6-311++G(3df,p)	1921	11.806	+2.974	−0.749	−0.118	−0.622
HF/6-311G(3df,3pd)	2149	11.846	+1.665	−0.037	+0.101	−0.898
HF/6-311+G(3df,3pd)	2321	11.799	+2.879	−0.850	−0.341	−0.249
HF/6-311++G(3df,3pd)	2361	11.800	+3.079	−0.967	−0.297	−0.274
B3LYP/6-311G ^a	679	10.528	+1.417	−0.102	−0.652	+0.045
B3LYP/6-311+G ^a	851	10.611	+4.175	−1.461	−1.361	+0.735
B3LYP/6-311++G	891	10.613	+3.825	−0.864	−1.772	+0.724
B3LYP/6-311G(d,p) ^a	1006	10.535	+1.315	−0.076	−0.663	+0.082
B3LYP/6-311+G(d)	1058	10.692	−0.145	0.040	−0.337	+0.450
B3LYP/6-311+G(d,p)	1178	10.640	−0.184	+0.118	−0.100	+0.075
B3LYP/6-311++G(d,p)	1218	10.541	−0.281	+0.254	−0.480	+0.365
B3LYP/6-311+G(d,3pd)	1618	10.634	+0.385	−0.601	+0.043	+0.368
B3LYP/6-311++G(d,3pd)	1658	10.636	+0.662	−0.517	−0.503	+0.690
B3LYP/6-311+G(df,pd)	1667	10.629	+0.950	−0.267	−0.289	+0.081
B3LYP/6-311++G(df,pd)	1707	10.631	+1.228	−0.107	−1.059	+0.551
B3LYP/6-311+G(3d,3p)	1832	10.633	+2.267	−0.541	−0.487	−0.106
B3LYP/6-311++G(df,3pd)	1947	10.623	+1.323	−0.900	−0.270	+0.510
B3LYP/6-311+G(2df,2pd)	1994	10.620	+0.618	−0.338	−0.531	+0.560
B3LYP/6-311G(3df,3pd)	2149	10.679	+1.252	−0.047	−0.239	−0.339
M06/6-311G ^a	679	10.391	+1.386	−0.065	−0.704	+0.077
M06/6-311+G ^a	851	10.569	+2.238	−0.851	−1.157	+0.892
M06/6-311G(d)	886	10.646	+1.336	−0.014	−0.670	+0.015
M06/6-311G(d,p) ^a	1006	10.482	+1.284	−0.025	−0.684	+0.066
PBE0/6-311G(d,p) ^a	1006	10.457	+1.293	−0.026	−0.675	+0.054
PBE0/6-311++G(d,p) ^a	1218	10.497	+0.490	+0.167	−0.795	+0.381
PBE0/6-311+G(d,3pd)	1618	10.623	+0.919	−0.731	−0.108	+0.381
PBE0/6-311++G(d,3pd)	1658	10.628	+1.064	−0.526	−0.686	+0.680
PBE0/6-311+G(df,pd)	1667	10.619	+1.628	−0.389	−0.380	−0.045
PBE0/6-311++G(df,pd)	1707	10.620	+1.606	−0.025	−1.304	+0.526
PBE0/6-311+G(3d,3p)	1832	10.633	+2.263	−0.437	−0.187	−0.506
PBE0/6-311++G(df,3pd)	1947	10.615	+1.535	−0.844	−0.450	+0.529
PBE0/6-311+G(2df,2pd)	1994	10.605	+1.006	−0.406	−0.433	+0.337

Примечания. — число волновых функций в базисном наборе. ^a — данные работы [12]. Carb — карборанил C₂B₁₀H₁₀. >CMe₂ — мостик между лигандами: Cr и C₂B₁₀H₁₀. В ряде случаев суммарный заряд молекулы отличается от нуля, что связано с округлением маллиеновских зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

Соответственно, из этих семнадцати работающих методов четыре метода с нерасширенными базисами, два метода с базисами, дополненными диффузными волновыми функциями, семь — поляризационными волновыми функциями и четыре метода — и диффузными, и поляризационными волновыми функциями. В общем случае, расширение базисных наборов диффузными волновыми функциями не только не привело к улучшению результатов, но их ухудшило.

Таким образом, в настоящей работе осуществлен систематический анализ заселенностей орбиталей (на примере структурно сложного титаноцена дикарборанила $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ в приближении Малликена с использованием популярных методов *ab initio* HF и DFT с базисами, расширенными поляризационными и диффузными волновыми функциями. Впервые систематически верифицирован широкий набор 116 современных методов, традиционно привлекаемых для описания координационных соединений, координационных взаимодействий и электронно-возбужденных состояний. Продемонстрирована ограниченность рекомендуемых методов с базисными наборами, расширенными диффузными волновыми функциями, и в меньшей степени — поляризационными, в расчетах зарядовых характеристик структурно сложного металлокомплекса в традиционном приближении Малликена. Учитывая, что в предшествующей работе [12] мы сообщали о недостоверности результатов аналогичных расчетов ~100 популярными методами с корреляционно-согласованными (aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ и cc-pVTZ) и псевдопотенциальными базисными наборами (CEP-121G, SDD и LANL2DZ), а также базисами TZVP и DGDZVP, следует говорить о значительной ограниченности анализа Малликена в случае металлокомплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Величина заряда на атомах может существенно различаться в зависимости от приближения расчета (Малликен или др.), используемого метода расчета (HF, DFT и др.) и базисного набора. Настоящее систематическое исследование свидетельствует о том, что 85% тестированных популярных методов (HF и DFT) непригодны для анализа зарядовых характеристик по Малликену. Разные (и зачастую даже близкие) семейства базисных наборов дают совершенно разные результаты расчета распределения зарядов в сложной металлоорганической молекуле — титано-

цене дикарбораниле — в классическом приближении Малликена. В общем случае, следует говорить о существенной ограниченности традиционного подхода Малликена в случае металлоорганических молекул.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН (№ госрегистрации 124013000686-3), госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization, H.G. Ed. Alt // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. № 1–2.
2. Loukova G.V. Springer Handbook of Inorganic Photochemistry. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocínio. Springer Handbooks. Cham: Springer, 2022. P. 459.
3. Loukova G.V. Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N. Y.: Nova Sci. Pub, 2010. P. 159.
4. Loukova G.V., Smirnov V.A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
5. Loukova G.V. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
6. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
7. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
8. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 6.
9. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17822.
10. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
11. Sarkar R., Martial B.-P., Loos P.F., Jacquemin D. // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17 № 2. P. 1117.
12. Лукова Г.В., Милов А.А. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 437.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
15. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 1968. Т. XXXVII. № 10. С. 1782.
16. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2020. С. 218.

MULLIKEN CHARGE CHARACTERISTICS OF TITANOCENE DICARBORANYL: SPECIFICS OF THE USE OF POLARIZATION AND DIFFUSE WAVE FUNCTIONS

G. V. Loukova^{a, *}, A. A. Milov^b

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

^b Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

*E-mail: gloukova@mail.ru

A systematic analysis of the orbital populations of a structurally complex organometallic complex was carried out in the Mulliken approximation using popular computing methods based on basis sets, extended with polarization and diffuse wave functions, traditionally used to describe electronically-excited states and coordinative interactions in complex compounds. A conclusion is drawn on the limitations of Mulliken's classical approach.

Keywords: titanocene, carboranyl, Mulliken population analysis, atomic charge, ligand-to-metal charge transfer, density functional theory, Hartree–Fock method

REFERENCES

1. Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization, H.G. Ed. Alt // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 1–2.
2. Loukova G.V. *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocínio. Springer Handbooks. Cham: Springer. 2022. P. 459.
3. Loukova G.V. *Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties*. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N. Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
4. Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
5. Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
6. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
7. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
8. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 327. P. 6.
9. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 17822.
10. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
11. Sarkar R., Martial B.-P., Loos P.F., Jacquemin D. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17 № 2. P. 1117.
12. Loukova, G.V., Milov, A.A., // *High Energy Chem.* 2023. V. 57. P. 437
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
15. Garnovskii, A.D., Osipov, O.A., Minkin, V.I., *Usp. Khim.* 1968. V. 37. № 10. P. 1782
16. Loukova, G.V., Milov, A.A., Vasiliev, V.P., Minkin, V.I. // *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 2020. P. 218 (G.V. Loukova, A.A. Milov, V.P. Vasiliev, V.I. Minkin // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 218).