

## Возбужденные состояния с переносом заряда с лиганда на металл. Анализ структуры и распределения электронной плотности по Малликену

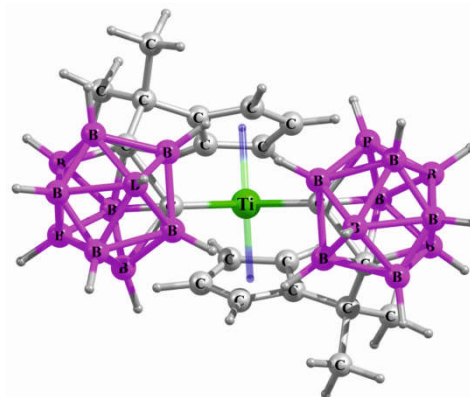
Галина Викторовна Лукова (Отдел нанофотоники), А.А. Милов (ИОНЦ РАН)

Электронные переходы и связанные с ними состояния с переносом заряда принципиальны для многих областей химии и физики. В частности, они играют важную роль в органической фотовальтаике: состояния с переносом заряда образуются на границе раздела материалов: доноров и акцепторов электронов — и играют важнейшую роль в диссоциации экситонов, процессах разделения зарядов и их рекомбинации.

Возбужденные состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) являются самыми редко встречающимися и наименее изученными, особенно в случае металлоорганических соединений. В этой области экспериментального и теоретического знания работает авторский коллектив (авторы доклада и другие соавторы). Так, недавно опубликован первый аналитический обзор состояния исследований в этой области в «Springer Handbook of Inorganic Photochemistry» (1-е издание, 1910 стр.), это глава единственного приглашенного автора из России в авторитетной коллективной монографии [1].

Металлоценовые комплексы подгруппы титана ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) являются перспективными прекурсорами в катализаторах многих органических синтезов, для фотолуминофоров и электролуминофоров, фотохимических сенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов, это класс соединений, обладающий возбужденными состояниями ПЗЛМ, в т.ч. уникальными фосфоресцентными ПЗЛМ [1].

Моделирование электронно-структурных свойств металлоорганических комплексов является сложной, порой нерешаемой задачей. Нами продемонстрирована возможность моделирования спектров ПЗЛМ и геометрии структурно сложного  $d^0$ -металлоцена на примере титаноцена с карборанильными  $\sigma$ -лигандами  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ :  $\text{Ti}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$  – циклопентадиенил). Проанализирована применимость большого числа (более 150) современных квантово-химических методов (HF, DFT) в предсказании геометрии структурно сложного титаноцена. [2] Продемонстрировано, что расчетные методы с хорошей точностью воспроизводят экспериментальную (РСА) кристаллическую структуру структурно сложного  $d^0$ -металлоцена.



Определение заселенностей молекулярных орбиталей и зарядовых характеристик – принципиальная задача в молекулярной фотонике и химии координационных соединений, которая не может быть решена только экспериментально. Впервые систематически – 124 методами разного уровня теории – оценены зарядовые характеристики сложного металлоорганического комплекса и сделан вывод о достоверности результатов расчета в приближении Малликена как исторически наиболее важного метода. Отметим, что анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится при выдаче результатов любого расчета по основным квантово-химическим программам. Так, в систематической серии из 124 популярных методов (HF, DFT) *только 30* (на основе высокого базиса QZVP и базисов

Попла 6-311G\*\* и 3-21G) обеспечили приемлемый анализ зарядовых характеристик модельного титаноцена дикарборанила  $Ti(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ : заряд на катионе титана варьируется от +1.1 до +2.2 и отрицательные заряды на лигандах  $> -1$  – в рамках традиционного подхода Малликена.

Таким образом, в настоящей работе осуществлены сравнение различных квантово-химических методов для максимально широкого описания электронного распределения в сложном металлоорганическом соединении и оценка чувствительности рассчитанных зарядов к изменениям в (i) выборе метода анализа (в данном случае рассмотрен подход Малликена как исторически наиболее важный метод); (ii) выборе базисного набора; (iii) выборе квантово-механического гамильтониана; (iv) молекулярной структуре (в случае иного металлокомплекса оптимальными могут оказаться другие методы расчета). Систематический анализ заселенностей орбиталей по Малликену дает очень противоречивые результаты в отношении металлоорганического комплекса, при этом добавление диффузных волновых функций в базисные наборы приводит к существенному ухудшению результатов.[3]

Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство этих же методов хорошо описывают геометрию и электрический дипольный момент структурно сложного металлокомплекса. Показано, что целевой титаноцен дикарборанил имеет большой электрический дипольный момент (10–11 Дебай), очень редкий для металлоорганических молекул.

Работа выполнена в рамках развиваемого авторами проекта направления – молекулярной фотоники  $d^0$  металлокомплексов и их организованных систем.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием 0089-2019-0003 (№ госрегистрации АААА-А19-119070790003-7).

#### Публикации:

1. Galina V. Loukova, «Ligand-to-Metal Charge Transfer Excited States in Organometallic Compounds» in «Springer Handbook of Inorganic Photochemistry», Chapter 19, Eds. D. Bahnemann, A.O.T. Patrocino, Springer Handbooks, Springer, Cham, 2022, 459-492.

2. G. Loukova, A. Milov, «Effective computational route to unravel geometry of  $d^0$  organometallics with promising photo-, tribo-, and mechanoluminescent properties», *AIP Conf. Proc.*, 2023, vol. 2507, pp. 040010-1–040010-7.

3. Г.В. Лукова, А.А. Милов, «Зарядовые характеристики титаноцена дикарборанила по методу Малликена», *Химия высоких энергий*, 2023, том 57, № 6, 437–442.