

УДК 544.182.24+547.26'11

ПОДБОР КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТОВ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА МЕТОДОМ DFT

А.И. Курамышин¹, М.В. Зималиев², Е.В. Колпакова¹, В.И. Галкин¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Группа компаний «Фикс», г. Казань, 420111, Россия

Аннотация

Осуществлен подбор пары функционал/базис для наиболее адекватного квантово-химического определения геометрических и электронных свойств комплексов металлов группы хрома с полиидентатными гетероциклическими лигандами. При выборе подходящей модели учитывались такие параметры расчета, как допустимая точность и приемлемая продолжительность расчета.

Обнаружено, что точность расчетов зависит от количества базисных функций, задействованных в расчетной модели; с увеличением их числа наблюдается тенденция к уменьшению погрешности. Точность расчетов также увеличивается с введением в квантовохимическую модель поляризованных орбиталей 2d2p, 3df3pd, а также с введением в базис диффузных орбиталей p, pp, ppp соответственно. При использовании негибридных функционалов с большими базисными функциями получаются результаты, сопоставимые с расчетами, проводимыми гибридными функционалами, но за меньшее время.

Оптимальное соотношение точности результатов к затраченному на компьютерное исследование координационных соединений времени может быть достигнуто при использовании гибридного функционала PBE0 и базисных функций TZVPP.

Базисный набор TZVPP

Функционал	Связи, %	Углы, %
BP	1.16	1.45
PBE	1.11	1.32
PBE0	0.78	1.11

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, координационные производные металлов группы хрома, комбинаторные методы, функционал плотности (DFT)

Современные достижения в области теоретической химии во многом обусловлены развитием квантовой химии. Надежные квантовохимические прогнозы электронного строения и физико-химических параметров молекулярных систем базируются на более строгих, чем одноэлектронное приближение Хартри – Фока (HF), неэмпирических (ab initio) методах, в которых учитывается электронная корреляция. В последнее время уделяется особое внимание развитию именно таких методов [1, 2]. В результате к настоящему времени разработано большое

количество программ, позволяющих в той или иной степени учитывать эффекты корреляции электронов.

В конце 90-х годов XX века в расчетных методах появились два способа приближения, упрощающие неэмпирические квантовохимические расчеты. Это метод эффективного оболочечного потенциала (ЕСР) [3] и теория функционала плотности (DFT) [4].

Введение таких приближений позволило существенно упростить расчет и свести его к рассмотрению только валентных электронов. Вследствие «пассивности» электронов внутренних оболочек остова их влияние на валентные электроны часто не учитывается в явном виде, а имитируется общий потенциал внутренних электронов, не принимающих участие в образовании связи. Это допущение понижает трудоемкость неэмпирических квантовохимических расчетов. Кроме того, появляется возможность сравнительно просто учесть релятивистские эффекты, за которые ответственны в основном электроны остова.

Следует отметить, что, несмотря на привлекательность теории функционала плотности, невозможно сформулировать общие подходы к выбору таких параметров расчетной модели, как функционал и базис, так как в различных случаях разные сочетания базис – функционал могут приводить к результатам, в значительной степени отличающихся от экспериментально наблюдаемых величин. Единственным способом подбора сочетания базис – функционал для динамических квантовохимических исследований является соотношение рассчитанных и экспериментально определенных параметров геометрической и электронной структур изучаемых комплексов.

На точность расчетов геометрических и энергетических параметров комплексов переходных металлов методом функционала плотности большое влияние оказывает учет корреляционного члена [5]. Вклад корреляционной составляющей в значительной мере отличается для различных групп металлов, это позволяет рассматривать проблему подбора наиболее точной пары функционал/базисный набор как достаточно индивидуальную и важную.

Кроме того, в последнее время появились данные о значительных ошибках в определении свойств металлоорганических соединений с помощью расчетов, использующих функционал B3LYP [6], а также об ошибке в оценке энергий нековалентных связей при использовании этого функционала [7].

В качестве опорных точек для сравнения различных функционалов и базисов нами были выбраны геометрические параметры соединений, полученные при помощи рентгеноструктурного анализа. Одним из зарекомендовавших себя функционалов для квантовохимического моделирования свойств металлоорганических соединений показал себя функционал PBE0 [8], возможности которого мы и решили проверить в первую очередь.

На первоначальном этапе исследования для подбора пары базис – функционал, обеспечивающего оптимальное соотношение высокой точности геометрических параметров комплекса и приемлемой продолжительности расчета, были взяты два комплекса группы симметрии O_h – гексакарбонилмолибден(0) и гексакарбонилхром(0), геометрические параметры которых определяли квантовохимически при сочетании различных базисов и функционала PBE0, а корректность расчета определялась путем сравнения с геометрическими параметрами этих

Табл. 1

Межатомные расстояния в соединении $\text{Mo}(\text{CO})_6$, определенные экспериментально и квантовохимическими методами (функционал PBE0).

№	Базис	r Mo–C, Å	r C–O, Å	Средняя ошибка по связи Mo–C, %	Средняя ошибка по связи C–O, %	Средняя ошибка по связям, %	Время оптимизации, с	Общее время расчета, с
1	6-311G	2.0650	1.1371	0.28	1.03	0.66	70	105
2	6-311G++	2.0660	1.1355	0.32	0.89	0.61	950	1155
3	6-311G (2d2p)	2.0677	1.1363	0.41	0.96	0.69	135	205
4	6-311G++ (2d2p)	2.0680	1.1365	0.42	0.98	0.70	280	390
5	6-311G (3df3pd)	2.0656	1.1350	0.31	0.85	0.58	510	700
6	6-311G++ (3df3pd)	2.0663	1.1356	0.34	0.89	0.62	885	1145
7	DZ	2.0472	1.1653	0.59	3.53	2.06	20	40
8	DZ(2d2p)	2.0669	1.1409	0.37	1.37	0.87	210	310
9	DZ(2d2p)PP	2.0669	1.1410	0.37	1.37	0.87	155	330
10	DZPP	2.0657	1.1415	0.31	1.42	0.87	115	165
11	QZVP/QZV/J	2.0655	1.1347	0.30	0.82	0.56	2695	4270
12	TZV/TZV/J	2.0514	1.1590	0.39	2.98	1.69	45	90
13	TZVP/TZV/J	2.0646	1.1374	0.26	1.06	0.66	90	160
14	TZVPP/TZV/J	2.0646	1.1374	0.26	1.06	0.66	60	160
14	PCA	2.0593	1.1255					

комплексов, полученных экспериментально, с помощью рентгеноструктурного анализа [9]. Результаты определения геометрических параметров гексакарбонильных комплексов металлов, среднее относительное отклонение рассчитанной величины от экспериментальной и время расчета с помощью различных моделей для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ базисными функциями, которые показали наиболее точные результаты, оказались функции QZVP, 6-311G(3df3pd), 6-311G++, 6-311G++(3df3pd), при этом, если оценивать точность определения связи Mo–C, наименьшее относительное отклонение достигается при использовании базисных наборов TZVPP, TZVP, 6-311G, а для межатомного расстояния C–O наиболее точные результаты показали базисы QZVP, 6-311G(3df3pd), 6-311G++, 6-311G++(3df3pd).

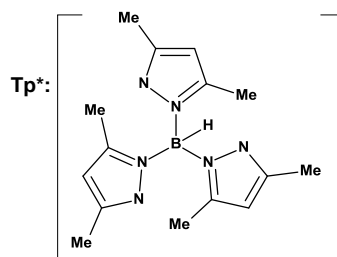
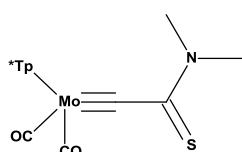
Результаты теоретического анализа $\text{Cr}(\text{CO})_6$ показали, что наименьшее относительное отклонение длин связей получено при использовании базисных наборов 6-311G(2d2p), 6-311G++(2d2p), 6-311G++. Для этой модели наиболее адекватное описание геометрии около атома металла (связь Cr–C) предоставляют базисные функции 6-311G(2d2p), 6-311G++(2d2p). Что же касается межатомного расстояния C–O, то для него наименьшее относительное отклонение достигнуто при использовании базисов 6-311G(2d2p), 6-311G++ и 6-311G++(2d2p).

На следующем этапе исследования были оценены возможности предлагаемого сочетания функционал – базис модели для предсказания геометрической структуры несимметричных производных металлов группы хрома с использованием в качестве модели η^3 -гидротрис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бораттиокарбамоилдикарбонилмолибдена(0) [5].

Табл. 2

Межатомные расстояния в соединении $\text{Cr}(\text{CO})_6$, определенные экспериментально и квантовохимическими методами (функционал PBE0)

№	Базис	r Cr–C, Å	r C–O, Å	Средняя ошибка по связи Cr–C, %	Средняя ошибка по связи C–O, %	Средняя ошибка по связям, %	Время оптими- зации, с	Общее время расчета, с
1	6-311G	1.9005	1.1379	0.44	0.08	0.26	75	90
2	6-311G++	1.9013	1.1373	0.40	0.02	0.21	330	340
3	6-311G(2d2p)	1.9031	1.1371	0.31	0.01	0.16	150	170
4	6-311G++ (2d2p)	1.9030	1.1373	0.32	0.03	0.18	300	335
5	6-311G (3df3pd)	1.9000	1.1360	0.47	0.09	0.28	530	670
6	6-311G++ (3df3pd)	1.8998	1.1364	0.48	0.05	0.27	840	1125
7	DZ	1.8838	1.1658	1.32	2.53	1.93	20	35
8	DZ(2d2p)	1.8994	1.1417	0.50	0.41	0.46	165	250
9	DZ(2d2p)PP	1.8994	1.1417	0.50	0.42	0.46	145	250
10	DZPP	1.9007	1.1424	0.43	0.47	0.45	110	35
11	TZV/TZV/J	1.8842	1.1595	1.30	1.98	1.64	55	75
12	TZVP/TZV/J	1.8998	1.1383	0.48	0.11	0.30	90	30
13	TZVPP/TZV/J	1.8998	1.1383	0.48	0.12	0.30	25	130
14	PCA	1.9090	1.1370					



В качестве критерия оценки релевантности расчета использовали также значения межатомных расстояний и валентных углов, определенные экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа. Первоначальный отбор функционалов по точности оценки проводился на основании определения геометрических характеристик гидротрис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бората (Tp^*) [10].

При исследовании гидротрис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бората была произведена первичная оценка производительности функционалов. В качестве примера служили такие базисные наборы, как SV(P) и 6-311G (2d2p). Наименьшее относительное отклонение длин связей для базисной функции SV(P) демонстрирует функционал PW1PW, а для базисного набора 6-311G (2d2p) – функционалы PW1PW и PBE0 (см. табл. 3).

При рассмотрении полученных значений валентных углов можно заметить, что ошибка в их определении более значительна. Наименьшее относительное отклонение валентных углов для базисной функции SV(P) проявляется при применении функционала B3LYP, а для базисного набора 6-311G (2d2p) – наименьшую ошибку дает расчет с использованием функционала BP, а для B3LYP – наибольшую.

Табл. 3

Средняя ошибка определения межатомных расстояний и валентных углов в гидротрис-(3,5-диметилпиразол-1-ил)борате при использовании различных расчетных моделей

№	Функционал	Базис	Средняя ошибка по связям, %	Средняя ошибка по углам, %	Время оптимизации, с	Общее время расчета, с
1	B3LYP	SV(P)	2.47	3.58	1590	1445
2	BP	SV(P)	2.85	5.51	105	140
3	O3LYP	SV(P)	2.43	5.71	1700	1340
4	PBE	SV(P)	2.74	5.49	105	145
5	PW1PW	SV(P)	2.27	5.40	1635	1355
6	B3LYP	6-311G (2d2p)	2.05	3.38	2800	2290
7	BP	6-311G (2d2p)	2.19	3.00	235	375
8	PBE	6-311G (2d2p)	2.08	3.15	370	460
9	PBE0	6-311G (2d2p)	1.83	3.14	2210	2390
10	PW1PW	6-311G (2d2p)	1.84	3.13	2250	2490

На основании полученных данных сделали вывод о том, что гибридные функционалы PBE0 и PW1PW дают более точные результаты, чем их негибридные версии и традиционно рекомендуемый для квантовохимического моделирования координационных соединений переходных металлов функционал B3LYP. Это обстоятельство связано с тем, что в гибридных функционалах учитывается конфигурационное взаимодействие.

Следует также отметить и тот факт, что при проведении расчетов с включением в расчетную модель трижды параметризованного функционала Бекке – Ли – Янга – Парра требуется значительно больше времени, чем для всех остальных гибридных функционалов. Расчеты с применением негибридных функционалов протекают на порядок быстрее, чем при внесении в математическую модель расчета гибридных функционалов. Из гибридных функционалов наименьшее время оптимизации геометрии комплекса реализуется при применении PBE0, он позволяет достичь глобального минимума потенциальной энергии на 60–70% быстрее, чем B3LYP. Например, для базисного набора 6-311G (2d2p) общее время вычисления для функционала PBE в 38 раз меньше, чем для функционала PBE0, и в 55 раз меньше, чем для функционала B3LYP.

В ходе дальнейшего исследования геометрических параметров гидротрис-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бората при использовании функционалов BP и PBE был осуществлен подбор базисных функций. Как и в моделировании с подбором функционалов, оценивали расстояния между атомами углерода в макроцикле и наиболее важные в плане координации с металлом валентные углы потенциального полидентатного лиганда.

Базисными функциями, которые показали наиболее точные результаты, оказались TZVPP, 6-311G (2d2p), QZVP. Базисный набор QZVP демонстрирует наиболее точные результаты, однако время, требующееся для расчета с данным базисным набором, максимально.

Заметна тенденция, что с увеличением размера набора базисных функций ошибка уменьшается. Хорошо также видно, что введение диффузных функций уменьшает расхождение расчетных данных с эмпирически полученными результатами.

Далее было проведено квантовохимическое исследование производного молибдена, в координационной сфере которого содержится тридентатный лиганд – η^3 -гидротрис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бораттиокарбамоилидиеналкилиндикарбонилмолибден(0), при этом ряд функционалов, при использовании которых на выполнение расчетной задачи затрачивалось наибольшее время, а также те, которые показывали наименее удовлетворительное совпадение рассчитанных параметров с результатами эксперимента, не рассматривался.

В первую очередь были определены геометрические параметры комплексного соединения с использованием функционалов PBE и BP и различных базисных функций для легких атомов. В качестве базисного набора для атома молибдена во всех расчетных моделях использовался базис TZVPP/TZVJ.

Для расчетной модели, в которой задействованы и функционал BP, и функционал PBE, наименьшее относительное отклонение длин связей дает применение базисного набора DZ (2d2p) (см. табл. 4). Тем не менее при предсказании межатомных расстояний в ближайшем окружении молибдена качество расчета несколько отличается, и в этом случае наименьшее относительное отклонение длин связей наблюдается при использовании базисных функций DZ и 6-311G. Наименьшее относительное отклонение для валентных углов показал базисный набор TZVPP.

Из анализа полученных результатов можно выявить тенденцию, что с введением поляризованных орбиталей (особенно в случае 2d2p) расхождение экспериментально полученных данных с теоретическими результатами уменьшается.

Таким образом, исходя из представленных данных, можно сделать вывод о том, что точность расчетов зависит от количества задействованных в квантовохимической модели базисных функций (размера базиса). Кроме того, точность расчетов увеличивается с введением поляризованных орбиталей 2d2p, 3df3pd, а также с введением в базис диффузных орбиталей p, pp, ppp соответственно. Отметим, что, применяя негибридные функционалы с большими базисными функциями, можно получить результаты, сопоставимые с расчетами, проводимыми гибридными функционалами, но за меньшее время.

Быструю оценку геометрии соединения можно произвести, используя пару функционал PBE и базисный набор DZPP.

Оптимальное соотношение точности результатов и затраченное на квантовохимическое исследование время достигается с гибридным функционалом PBE0 и базисными функциями TZVPP.

Квантовохимические расчеты проводили с помощью программы ORCA 2.8 [11], на персональных ЭВМ Intel Core2Quad Q9400 4x2,66 GHz DDR3 4x1Gb и Intel Core2Quad Q6600 4x2,4 GHz DDR2 4x1Gb.

Табл. 4

Средняя ошибка определения межатомных расстояний и валентных углов в η^3 -гидротрис(3,5-диметилпиразол-1-ил)бораттиокарбамоилдикарбонилмолибдене(0)

№	Функционал	Базис	Средняя ошибка по связям, %	Средняя ошибка по углам, %	Средняя ошибка по связям при Мо, %	Средняя ошибка по углам при Мо, %
1	BP	6-311G	1.41	2.04	0.77	3.07
2	BP	6-311G++	1.45	2.10	0.86	3.12
3	BP	6-311G (2d2p)	1.14	1.78	1.31	2.51
4	BP	6-311G++ (2d2p)	1.20	1.73	1.39	2.39
5	BP	6-311G (3df3pd)	1.09	1.70	1.30	2.41
6	BP	6-311G++ (3df3pd)	1.12	1.79	1.35	2.51
7	BP	DZ	1.41	1.90	0.76	2.83
8	BP	DZ(2d2p)	1.01	1.59	1.14	2.19
9	BP	DZPP	1.44	2.11	0.80	3.14
10	BP	SV(P)/SVJ	1.14	1.70	1.23	2.37
11	BP	SVP/SVJ	1.12	1.72	1.21	2.40
12	BP	TZV/TZVJ	1.46	1.77	0.91	2.54
13	BP	TZVP/TZVJ	1.24	1.63	1.36	2.28
14	BP	TZVPP/TZVJ	1.16	1.45	1.39	1.99
15	PBE	6-311G	1.34	1.85	0.75	2.78
16	PBE	6-311G++	1.39	1.84	0.86	2.72
17	PBE	6-311G (2d2p)	1.04	1.63	1.19	2.24
18	PBE	6-311G++ (2d2p)	1.11	1.60	1.32	2.14
19	PBE	6-311G (3df3pd)	1.01	1.60	1.21	2.19
20	PBE	6-311G++ (3df3pd)	1.07	1.68	1.30	2.27
21	PBE	DZ	1.33	1.58	0.75	2.31
22	PBE	DZ(2d2p)	0.96	1.39	1.05	1.85
23	PBE	DZPP	1.36	1.79	0.77	2.63
24	PBE	SV(P)/SVJ	1.07	1.49	1.14	2.03
25	PBE	SVP/SVJ	1.06	1.50	1.12	2.04
26	PBE	TZV/TZVJ	1.38	1.47	0.90	2.09
27	PBE	TZVP/TZVJ	1.14	1.45	1.27	1.97
28	PBE	TZVPP/TZVJ	1.11	1.32	1.32	1.75
29	PBE	QZVP/QZVJ	1.08	1.54	1.32	2.10

Литература

1. Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А., Зефирова Н.С. Квантово-химические методы построения волновых функций многоэлектронных систем, альтернативные приближению Хартри – Фока // Усп. химии. – 2005. – Т. 74, Вып. 11. – С. 1118–1131.

2. *Курашкин А.И., Мушкин В.Б., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А.* Теоретическое изучение комплексов 3-пентен-2-она различной гаптовости с железом и металлами VIБ группы // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 3. – С. 381–386.
3. *Krauss M., Stevens W.J.* Effective potentials in molecular quantum chemistry // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1984. – V. 35. – P. 357–385.
4. *Jones R.O., Gunnarsson O.* The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61, No 3. – P. 689–746.
5. *Buhl M., Reimann C., Pantazis D.A., Bredow T., Neese F.* Geometries of third-row transition-metal complexes from density-functional theory // J. Chem. Theory Comput. – 2008. – V. 4, No 9. – P. 1449–1459. – doi: 10.1021/ct800172j.
6. *Becke A.D.* A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, No 2. – P. 1372–1377.
7. *Tirado-Rives J., Jorgensen W.L.* Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules // J. Chem. Theory Comput. – 2008. – V. 4, No 2. – P. 297–306. – doi: 10.1021/ct700248k.
8. *Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K.* Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 105, No 22. – P. 9982–9985.
9. *Brockway L.O., Ewens R.V.G., Lister M.W.* An electron diffraction investigation of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten // Trans. Faraday Soc. – 1938. – V. 34. – P. 1350–1357.
10. *Colebatch A.L., Hill A.F., Shang R., Willis A.C.* Synthesis of a thiocarbamoyl alkylidyne complex and caveats associated with the use of $[\text{Mo}(\equiv\text{CLi})(\text{CO})_2(\text{Tp}^*)]$ ($\text{Tp}^* = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$) // Organometallics. – 2010. – V. 29, No 23. – P. 6482–6487. – doi: 10.1021/om1008296.
11. *Neese F.* The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2, No 1. – P. 73–78. – doi: 10.1002/wcms.81.

Поступила в редакцию
18.01.16

Курашкин Аркадий Искандерович, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: fea_naro@mail.ru

Зималиев Максим Викторович, ведущий инженер-программист

Группа компаний «Фикс»
ул. Тельмана, д. 24, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: zimaliev@yandex.ru

Колпакова Елена Владимировна, ассистент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: argironet@gmail.com

Галкин Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Vladimir.Galkin@kpfu.ru

**Selection of Appropriate Quantum-Chemical Model for Calculations
of Properties of Chromium Group Complexes via DFT**A.I. Kuramshin^{a*}, M.V. Zimaliev^{b**}, E.V. Kolpakova^{a***}, V.I. Galkin^{a****}^aKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia^bThe "Fix" Companies Group, Kazan, 420111 RussiaE-mail: ^{*}fea_naro@mail.ru, ^{**}argironet@gmail.com, ^{***}zimaliev@yandex.ru, ^{****}Vladimir.Galkin@kpfu.ru

Received January 18, 2016

Abstract

The selection of a pair of functional/basis for the most adequate quantum-chemical determination of the geometric and electronic properties of chromium group metal complexes with polydent heterocyclic ligands has been carried out. When selecting a suitable model, such parameters as allowable accuracy and acceptable time of calculation have been taken into account.

It has been found that the accuracy of calculations depends on the number of basis functions involved in the calculation model – the error tends to decrease with the increase in their number. The accuracy of calculations also increases with introduction of the polarized orbitals 2d2p and 3df3pd in the quantum-chemical model and the diffuse orbitals p, pp, ppp in the basis, respectively. The results obtained by using non-hybrid functionals with large basis functions are comparable to the calculations performed in less time with the help of hybrid functionals.

The optimal ratio for the accuracy of calculation results compared to the time for study of the coordination compounds can be achieved by using the PBE0 hybrid functional and TZVPP basis functions.

TZVPP basis set

Functional	Connections, %	Angles, %
BP	1.16	1.45
PBE	1.11	1.32
PBE0	0.78	1.11

Keywords: quantum-chemical calculations, coordination compounds of chromium group metals, combinatorial methods, density functional (DFT)

References

1. Chuvylkin N.D., Smolenskii E.A., Zefirov N.S. Quantum-chemical methods for the construction of wave functions of many-electron systems alternative to the Hartree–Fock approximation. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, vol. 74, no. 11, pp. 1027–1038.
2. Kuramshin A.I., Mushkin V.B., Karpenko E.A., Cherkasov, R.A. Theoretical study of 3-penten-2-one complexes of iron and chromium subgroup metals with various modes of the enone coordination. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 3, pp. 348–353.
3. Krauss M., Stevens W.J. Effective potentials in molecular quantum chemistry. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1984, vol. 35, pp. 357–385.
4. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, no. 3, pp. 689–746.
5. Buhl M., Reimann C., Pantazis D.A., Bredow T., Neese F. Geometries of third-row transition-metal complexes from density-functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, vol. 4, no. 2, pp. 1449–1459. doi: 10.1021/ct800172j.

6. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377.
7. Tirado-Rives J., Jorgensen W.L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, vol. 4, no. 2, pp. 297–306.
8. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985.
9. Brockway L.O., Ewens R.V.G., Lister M.W. An electron diffraction investigation of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, vol. 34, pp. 1350–1357.
10. Colebatch A.L., Hill A.F., Shang R., Willis A.C. Synthesis of a thiocarbamoyl alkylidyne complex and caveats associated with the use of $[\text{Mo}(\equiv\text{C}\text{Li})(\text{CO})_2(\text{Tp}^*)]$ ($\text{Tp}^* = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$). *Organometallics*, 2010, vol. 29, no. 23, pp. 6482–6487. doi: 10.1021/om1008296.
11. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 73–78. doi: 10.1002/wcms.81.

Для цитирования: Курамшин А.И., Зималиев М.В., Колпакова Е.В., Галкин В.И. Подбор квантовохимической модели для расчетов свойств комплексов металлов группы хрома методом DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 1. – С. 34–43.

For citation: Kuramshin A.I., Zimaliev M.V., Kolpakova E.V., Galkin V.I. Selection of appropriate quantum-chemical model for calculations of properties of chromium group complexes via DFT. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 34–43. (In Russian)