Об объединении квантовой химии и молекулярной механики. ППЭ комплексов переходных металлов на примере спинового перехода в *cis*-[Fe(NCS)$_2$(bipy)$_2$]

М.Б.Дарховский, А.Л.Чугреев

ГНЦ РФ Научно-Исследовательский Физико-Химический Институт им. Л.Я.Карпова
Факс: +7-(095)975-2450

Аннотация

Предложен новый подход к расчету поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) спиновых переходов в комплексах переходных металлов, основанный на описании электронной структуры комплекса в рамках метода эффективного кристаллического поля (ЭКП), в котором полная волновая функция представлена как антисимметризованное произведение функции d-электронов в приближении КВ и функции электронов лигандов в приближении ССП. В рамках метода ЭКП получено выражение для полной энергии молекулы в виде суммы эффективной энергии d-электронов и энергии лигандов, аппроксимируемой при помощи метода молекулярной механики (ММ). Предложенный подход использован для построения сечения ППЭ спиновой изомеризации молекулы *cis*-[Fe(NCS)$_2$(bipy)$_2$] вдоль прямой, соединяющей точки, соответствующие спиновым изомерам, в конфигурационном пространстве. Подобраны параметры ММ для атома железа, которые позволяют воспроизвести термы полной энергии, так, чтобы они соответствовали известным экспериментальным характеристикам спинового перехода.

В настоящее время в связи с необходимостью проведения молекулярно - динамических расчетов металлосодержащих ферментов интенсивно ведется поиск методов, позволяющих описывать потенциальную энергию комплексов переходных металлов (КПМ) в приближении молекулярной механики (ММ) [1-7]. Это хорошо известное приближение [8] используется для моделирования внутри- и межмолекулярной потенциальной энергии в молекулярно - динамических расчетах сложных органичеких молекул с большим числом атомов (например, белков).

Главная проблема, с которой сталкивается метод ММ, при попытках его применения к КПМ и, в частности, к металлосодержащим ферментам, состоит в наличии множества спиновых (или, в более общем случае – электронных) состояний комплекса в относительно узком интервале энергий вблизи основного состояния. Их существование связано с наличием в комплексе открытой d-оболочки, чувствительной к влиянию кристаллического поля лигандов. Напротив, в случае органических молекул возбужденные состояния далеко отстоят по энергии от основного, что и является предпосылкой применимости ММ подхода к органическим молекулам (в том числе и к органическим лигандам КПМ). Именно различие в необходимом уровне учета квантовых эффектов в лигандах и d-оболочке переходного металла не позволяет непосредственно включить металлы в общую схему ММ. Заметим, что аналогичная проблема возникает и при попытке применить ММ к исследованию реакций органических молекул. В случае химической реакции – т.е. изменения электронной структуры участвующих в реакции молекул – в некоторых областях пространства конфигураций ядер происходит сближение электронных термов и , тем самым, нарушается сформулированное выше условие применимости ММ к описанию молекулярной системы. Понимание этого обстоятельства породило множество попыток объединения ММ и квантовохимического описания органических молекул (см. посвященный этой проблематике сборник [9]). Однако, несмотря на значительные усилия, приложенные к решению указанной проблемы, не было предложено никакого общего подхода, основанного на анализе квантовохимического описания электронной структуры молекул. Кроме того, сама проблема распространения метода ММ на КПМ, насколько нам известно, даже и не воспринимается, как частный случай проблемы объединения квантовой химии и молекулярной механики. Между тем, в работе [10] было представлено формальное описание электронной структуры и потенциальной энергии молекулярной системы, объединяющее квантовомеханическое описание для той части молекулярной системы, которую затрагивают химические реакции (сближаются электронные термы), и молекулярно-механическое описание для химически инертного окружения (где ближайшие электронные возбуждения лежат гораздо выше по энергии). В настоящей работе мы покажем, что решение частной проблемы распространения молекулярной механики на КПМ, как и решение общей проблемы объединения квантовой химии и ММ, заключается в разделении электронных переменных на две группы и описании электронных состояний каждой группы в рамках молекулярно-механического и квантовохимического формализма и построения сшивки подсистем, учитывающей взаимодействия между группами электронов [10]. Вывод в [10] был основан на концепции обобщенных групповых функций для разделения электронных переменных. Однако, она уже применялась ранее к КПМ [11], что позволило создать весьма удачный метод расчета, названный методом эффективного кристаллического поля (ЭКП). Однако метод ЭКП в своей оригинальной реализации [11] не позволяет рассчитывать полную энергию КПМ. В настоящей работе мы покажем, как метод ЭКП может быть модифицирован для расчета полной энергии КПМ и как получить его параметризацию в рамках методологии ММ.

Как и в методе ЭКП, разобьем пространство атомных орбиталей КПМ на подпространство d-орбиталей атома металла и дополнительное к нему подпространство орбиталей лигандов, включающее, кроме того, валентные s, p-орбитали атома металла. В соответствии с разбиением пространства АО электронный гамильтониан комплекса примет вид:

$$H = H_d + H_L + H_c + H_r \tag{1}$$

Здесь H_d—гамильтониан d-электронов металла в поле остовных зарядов атомов лигандов, H_L—гамильтониан электронов лигандов, H_c и H_r—операторы кулоновского и резонансного взаимодействия между группами электронов. Разделение электронных переменных возможно лишь при условии ограничения полного пространства многоэлектронных функций до подпространства функций с фиксированным числом электронов на d-орбиталях металла n_d и на валентных оболочках лигандов n_L, соответственно. В [11] такое ограничение реализуется при помощи проектирования точной волновой функции электронов КПМ на введенное выше подпространство функций с фиксированным чисом электронов в подсистемах. Пусть P – проектор на указанное подпространство и Q – дополнительный к нему проектор. После подстановки $P + Q = 1$ в уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi$$

на полную волновую функцию Ψ и стандартных преобразований [12] мы получим уравнение на волновую функцию из рассматриваемого подпространства $\Psi_n = P\Psi / < P\Psi | P\Psi >$:

$$H_{\mathit{eff}}\Psi_n = E\Psi_n, \tag{2}$$

Это уравнение Шредингера с эффективным гамильтонианом

$$H^{eff} = PH_0P + H_{RR}$$

$$H_0 = H_d + H_L + H_c$$

$$H_{RR} = PH_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH_rP \tag{3}$$

действующим в указанном подпространстве волновых функций. Собственные значения операторов H^{eff} и H по построению совпадают.

Решение вариационной задачи для функционала $\langle\Psi_n|H^{eff}|\Psi_n\rangle$ мы будем искать, используя в качестве пробной функции волновую функцию вида:

$$\Phi_n = \Phi_d^n \wedge \Phi_L, \tag{4}$$

(здесь $\wedge$ обозначает антисимметризованное произведение волновых функций; Φ_d^n — волновая функция с фиксированным числом $d-$ электронов, Φ_L — функция электронов лигандов)– т.е. функцию, являющуюся произведением групповых функций. Это приводит к системе уравнений с эффективными гамильтонианами подсистем:

$$H_d^{eff}\Phi_d^n = E_d^{eff}\Phi_d^n \tag{5}$$

$$H_L^{eff}\Phi_L = E_L\Phi_L, \tag{6}$$

где:

$$H_d^{eff} = H_d + \langle\Phi_L|H_c + H_{RR}|\Phi_L\rangle$$

$$H_L^{eff} = H_L + \langle\Phi_d^n|H_c + H_{RR}|\Phi_d^n\rangle \tag{7}$$

Согласно [12], полная электронная энергия молекулы в n-том состоянии вида (4) имеет вид:

$$E_n = E_d^{eff}(n) + E_L, \tag{8}$$

где $E_d^{eff}(n)$ есть энергия n-го состояния эффективного гамильтониана (5) d-электронов.

В рамках существующей реализации метода ЭКП [11] функция Φ_L рассчитывается в полуэмпирической версии приближения ССП (CNDO) и используется в дальнейшем при построении H_d^{eff}. Функция Φ_d^n при этом строится в приближении полного КВ в пространстве всех функций n_d электронов на пяти d-орбиталях. Для оценки полной энергии E_n для молекулы комплекса в n-том состоянии мы предлагаем заменить величину E_L энергией лигандов, вычисленной в приближении молекулярной механики — E_{mm}. Тогда выражение для *полной* энергии состояния n примет вид:

$$\varepsilon_n = E_d^{eff}(n) + E_{mm} \tag{9}$$

что представляет естественный способ комбинирования методов ММ [8] и ЭКП [11]. Мы видим таким образом, что, вычисляя по формуле (8) энергию многоэлектронных состояний d-оболочки $E_d^{eff}(n)$ для разных атомных конфигураций КПМ и энергию лигандов E_{mm}, мы можем получить приближенные поверхности потенциальной энергии для различных состояний d-оболочки комплексов переходных металлов.

Заметим, что существующие методы оценки поверхностей потенциальной энергии КПМ в рамках ММ подхода [1-7] либо вообще не предусматривают возможности существования различных спиновых состояний комплексов с открытой оболочкой [1-3], либо предполагают использование различных наборов параметров для описания ППЭ разных спиновых состояний одного и того же иона [4-7]. Наш подход, выражаемый формулами (8), (9), напротив, предполагает явный учет состояний d-электронов и применение единой параметризации ММ части для всех возможных электронных состояний d-оболочки с заданным числом электронов n_d.

Напомним, что метод ММ основан на параметризации полной энергии молекулы в виде суммы потенциалов, относящихся к разным типам взаимодействий. Обычно выделяют [8] такие потенциалы, как валентный (растяжение связей) E_b, угловой деформации E_θ, торсионный E_t, ван-дер-Ваальсово взаимодействие несвязанных атомов E_{vdw}. Каждому потенциалу соответствует свой набор параметров, подбираемых путем обработки большого объема экспериментальных данных, относящихся к строению молекул, а также к их ИК-спектрам и теплотам образования.

Удачными объектами, позволяющими тестировать описанный подход, являются спиновые изомеры комплексов переходных металлов. У ряда комплексов переходных металлов одного состава возможны основные электронные состояния с разным спином [13], которые отличаются деталями молекулярной структуры комплекса. Так, в некоторых комплексах Fe(II) с азотсодержащими органическими лигандами существуют низкоспиновые (S=0, НС) молекулы и высокоспиновые (S=2, ВС) изомеры [14, 15]. Процесс превращения НС изомеров в ВС при изменении температуры и/или давления называется спиновым переходом. Разные спиновые изомеры могут существовать в виде индивидуальных веществ. Рентгенографические эксперименты [16] показывают, что геометрии молекул в ВС и НС состояниях отличаются так, что в молекулах ВС при одинаковой ориентации лигандов расстояния Fe-N больше, чем в молекулах НС, т.е. лиганды изменяют свое положение относительно атома металла, не изменяя при этом ни своей внутренней структуры, ни характера координации.

Для тестирования предложенного способа расчета полной энергии был взят комплекс *cis*-$[Fe(NCS)_2(bipy)_2]$, спиновая изомерия которого хорошо изучена. В его кристаллах резкий спиновой переход наблюдается при 178 K [14]. В структурах ВС и НС расстояния Fe–N отличаются приблизительно на 0.2 Å (для лиганда бипиридила) [16]. В работе [17] было показано, что метод ЭКП без дополнительной параметризации правильно описывает спин основного состояния указанного комплекса для экспериментальных ВС и НС геометрий и, таким образом, электронная структура d-оболочки в двух предельных конфигурациях ядер, найденная методом ЭКП, согласуется с экспериментом. Для анализа ППЭ нескольких нижних электронных состояний мы построили промежуточные между ВС и НС формами молекулярные структуры вдоль прямой в пространстве ядерных координат, соединяющей ВС и НС формы комплекса. Для каждой структуры методом ЭКП рассчитывались энергии нескольких нижних состояний d-оболочки, а методом ММ вычислялась энергия лигандов. Как мы уже отмечали, параметры ММ потенциалов для атома переходного металла должны быть изменены по сравнению с теми, которые могут быть подобраны на основе анализа структурных данных. Для остальных атомов и межатомных связей использовались параметры из стандартного набора ММ2 [18]. Обычно для валентного и углового силовых полей используют гармоническое приближение со слабым ангармонизмом. Однако, поскольку в процессе спинового перехода изменение длины связи Fe–N составляет более 10% от длины этой связи в НС изомере, гармоническое приближение недостаточно, и для описания валентного потенциала связей Fe–N мы использовали потенциал Морзе:

$$E_b^{Fe-N} = D_{Fe-N}(1 - e^{-\alpha_{Fe-N}(r - r^0_{Fe-N})})^2.$$

Для углового потенциала использовалось обычное гармоническое приближение. Нами были построены по формуле (9) термы первых низших синглета, триплета и квинтета рассматриваемого комплекса. Параметры морзевских и угловых потенциалов подбирались так, чтобы добиться совпадения положений минимумов на термах синглета и квинтета с экспериментальными расстояниями [16] Fe-N в НС и ВС структурах. Для связей Fe-N были найдены следующие параметры :

для связи Fe–N(bipy) :

$$r^0_{Fe-N} = 2.035\mathring{A}, \quad D_{Fe-N} = 70.0\,kcal/mol, \quad \alpha_{Fe-N} = 2.0\mathring{A}^{-1};$$

для связи Fe–N(NCS) :

$$r^0_{Fe-N} = 1.975\mathring{A}, \quad D_{Fe-N} = 40.0\,kcal/mol, \quad \alpha_{Fe-N} = 3.0\mathring{A}^{-1},$$

а для углов N-Fe-N:

$$k_\phi = 0.015 kcal/mol,$$
$$\phi(N_{(NCS)} - Fe - N_{(bipy)}) = 90^\circ,$$
$$\phi(N_{(NCS)} - Fe - N_{(NCS)}) = 90^\circ,$$
$$\phi(N_{(bipy)} - Fe - N_{(bipy)}) = 90^\circ,$$
$$\phi(Fe - N_{(bipy)} - S) = 180^\circ.$$

Отметим, что параметры углового потенциала соответствуют крайне слабой чувствительности ММ части энергии комплекса к изменениям валентных углов при атоме Fe. Это согласуется с представлением о том, что угловая зависимость полной энергии определяется лишь частью, описывающей d-энергию. При указанных параметрах график зависимости полных энергий от расстояния изображена на рис. 1. При этом разность $\delta E_{hl} = E^{hs}_{min} - E^{ls}_{min}$ равна 1.216 ккал/моль. Заметим, что энергия пересечения термов не является оценкой для энергии активации спинового перехода, так как прямая в конфигурационном пространстве, соединяющая ВС и НС конфигурации, вдоль которой мы производили вычисления, может и не совпадать с координатой реакции спинового перехода.

Для оценки критической температуры перехода использовалась формула [14]:

$$T_c = \frac{\delta h}{\delta s}, \tag{10}$$

в которой

$$\delta h = \delta E + \frac{\hbar}{2}(\omega_{hs} - \omega_{ls}).$$

Здесь ω_{hs} и ω_{ls} — частоты полносимметричного колебания для ВС и НС состояний. Мы оценивали частоты колебаний по формуле

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} M^{-1}_{eff} \frac{\partial^2 E_s(q)}{\partial q^2}\bigg|_{q=q_{min}} \tag{11}$$

где q—параметр изменения длины связи Fe-N, $s = hs, ls$. Эффективная масса, связанная с данным колебанием

$$M_{eff} = \sum_a m_a \delta R_a^2$$

Здесь m_a есть масса атома a, а δR_a–это изменение координаты атома a при переходе от НС к ВС изомеру. Подставляя экспериментальные значения δR_a получаем $M_{eff} = 22$ в единицах а.е.м.$\cdot \mathring{A}^2$ (такие единицы вызваны безразмерностью q). Вычисленные частоты колебаний $\omega_{hs} = 497$ cm^{-1}, $\omega_{ls} = 774$ cm^{-1}, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными оценками $\omega_{hs} \approx 400$ cm^{-1}, $\omega_{ls} \approx 600$ cm^{-1} [14]. Согласно нашим расчетам, величина δh составляет 0.82 ккал/моль.

Изменение электронной энтропии

$$\delta s = k_B \ln \frac{g_{hs}}{g_{ls}},$$

где g_{hs} и g_{ls} — электронные статистические суммы для ВС и НС основных состояний соответственно. Для вычисления статистических сумм ВС основного состояния заметим, что [19]

$$g_{hs} = \sum_n (2s_n + 1) e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}},$$

где $(2s_n + 1)$ – мультиплетность n-го уровня. Первый нижний квинтет в кристаллическом поле симметрии O_h вырожден трижды (t_2g). Согласно нашим расчетам, в исследуемом комплексе из-за более низкой, чем октаэдрическая, симметрии поля в ВС форме вырождение частично снимается и в t_2g уровне два первых подуровня практически не расщеплены по сравнению с третьим (первый отстоит от второго на ок. 100 cm^{-1}, тогда как от третьего — на ок. 600 cm^{-1}). Тем самым, в сумме остается два члена и $g_{hs} = 5 + 5 \cdot 0.783 \approx 10$ Для низкоспинового состояния спиновое вырождение основного состояния $(2s + 1)$ равно единице, а все электронные возбуждения имеют гораздо более высокую энергию, чем T_c. Поэтому с хорошей точностью можно считать $g_{ls} = 1$. Тогда имеем g_{hs}=10, g_{ls}=1 и $\delta s = \ln 10$ в единицах k_B.

В результате выкладок по указанным формулам мы получаем близкую к экспериментальной температуре спинового перехода величину $T = 185$ K. Таким образом, показана принципиальная применимость предложенного нами подхода к правильному (с точки зрения экспериментальных характеристик) описанию полной энергии КПМ.

В настоящей работе была изучена возможность совмещения метода молекулярной механики и метода эффективного кристаллического поля в рамках единого подхода к приближенной оценке потенциальной энергии комплексов переходных металлов. Мы применили общий подход [10] к объединению квантовохимического и молекулярно- механического описания молекулы, основанного на разделении электронных переменных. При этом роль квантово – химического метода играл метод ЭКП [11], а молекулярная механика использовалась в стандартном виде (с небольшими модификациями).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 96-03-32824) и INTAS (грант 94-4089). Авторы благодарят П.Н.Дьячкова, В.В. Зеленцова, А.А. Левина, И.А.Мисуркина, В.И.Пупышева за заинтересованное обсуждение и И.Б.Берсукера за препринт его статьи [5].

Литература

[1] K.Rappé, C.Casewit, K.Colwell, W.A.Goddard III, W.Skiff // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. **114**. P.10024

[2] K.Rappé, C.Casewit, K.Colwell // Inorg.Chem.1993. V.**32**. P.3438

[3] B. Hay // Coord. Chem. Rev. 1993. V.**126**. P.177

[4] V.Burton, R.Deeth, C.Kemp, P.Gilbert // J. Am. Chem. Soc. 1995. V.**117**. P.8407

[5] I.B.Bersuker, M.Leong, J.Boggs, R.Pearlman // Int.J.Quant.Chem. (subm.)

[6] P.Comba // Coord.Chem.Rev.1993. V.**123**. P.1

[7] P.Comba, T.Hambley // Molecular modeling of inorganic compounds. VCH,1995.

[8] У.Буркерт, Н.Эллинджер Молекулярная механика. М.: Мир, 1986 (U.Burkert, N.Allinger Molecular mechanics, ACS Monograph, 1982)

[9] CECAM-NSF Meeting on hybrid quantum and classical methods for the simulation of biopolymers // Eds. M.Field, J.Guo / Int. J. Quant. Chem. 1996. V.**60**. N.6

[10] А.Л.Чугреев // Химическая физика (в печати)

[11] A.V.Soudackov, A.L.Tchougreeff, I.A.Misurkin // Theor. Chim. Acta. 1992. V.**83**. P.389

[12] Р.Мак-Вини, Б.Сатклиф Квантовая механика молекул. М.: Наука,1972 (R. McWeeny, B. Satkliff Molecular quantum mechanics, Addison-Wesley, NY, 1969)

[13] А.А. Левин, П.Н. Дьячков Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул М.: Наука, 1990

[14] E. König, H.Ritter, B.Kulshreshtha // Chem. Rev. 1986. V.**82**. P.117

[15] P.Gütlich, J.Jung, H.Goodwin // in Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices. / Eds. E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteshi, J. Miller. Kluwer A.P., 1996. PP.327-379

[16] R.Gallois, J.A.Real, C.Hauw, J.Zarembowitch // Inorg. Chem. 1990. V.**29**. P.1152

[17] A.L. Tchougreeff, A.V. Soudackov, I.A. Misurkin, H. Bolvin, O.Kahn // Chem. Phys. 1995. V.**193**. P.19

[18] N.Allinger // J. Am. Chem. Soc. 1977. V.**99**. P.8127

[19] Л.Ландау, Е.Лифшиц Статистическая физика, ч.1. М.: Наука, 1996

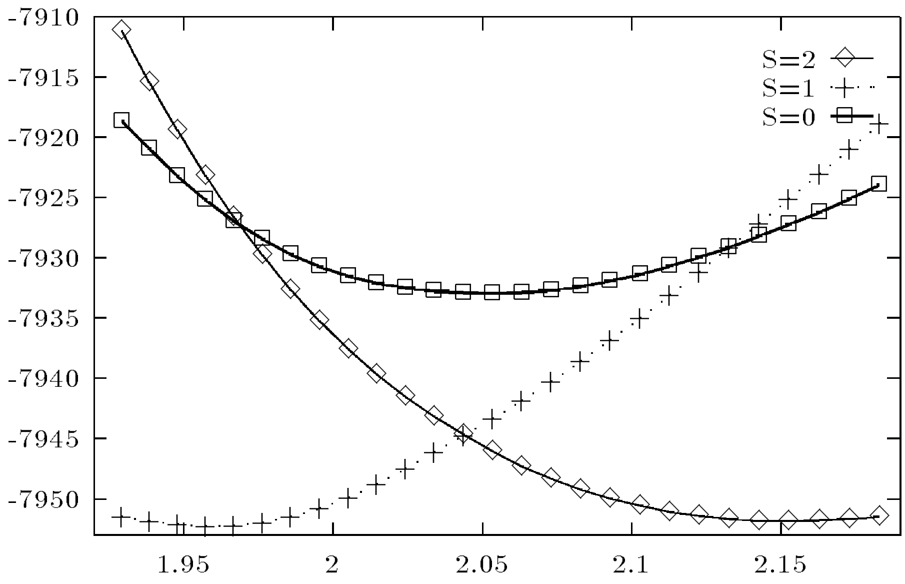

Рис. 1: Термы спиновых состояний молекулы *cis*-[Fe(NCS)$_2$(bipy)$_2$] как функции расстояния Fe-N(bipy), полученные из расчета методом ЭКП-ММ