Эффективное кристаллическое поле для расчета возбуждений d-электронов в комплексах переходных металлов.

А.М. Токмачев, А.Л. Чугреев
ГНЦ РФ Научно-Исследовательский Физико-Химический
Институт им. Л.Я. Карпова
Воронцово поле 10, 103064, Москва
факс +7-(095)-975-2450

Аннотация

Предложенный ранее для расчета магнитных и оптических свойств комплексов переходных металлов метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) реализован с INDO-параметризацией атомов лигандов и применен для расчета основного состояния и спектра низкоэнергетических возбуждений центрального иона в аква- амино- и фторокомплексах переходных металлов первого ряда, а также некоторых металлопорфиринов и хлорокомплексов меди.

Комплексы переходных металлов (КПМ) обладают рядом свойств, объяснение и описание которых представляет собой важную проблему современной теоретической химии. Эти свойства КПМ определяются наличием d-электронов в атомах переходных металлов. Для изучения строения КПМ применялся ряд теоретических методов [1-4], однако, воспроизвести не только экспериментальные значения энергий электронных $d-d$ переходов, но даже спин и симметрию основного состояния КПМ эти подходы зачастую неспособны. Неудачи подходов, основанных на приближении Хартри-Фока, объясняются тем, что d-электроны в комплексе сильно коррелированны, в отличие от электронов на орбиталях лигандов. В то же время для объяснения свойств КПМ, зависящих от их низкоэнергетических $d-d$ возбуждений, успешно применяется теория кристаллического поля (ТКП) [5,6], которая приписывает все свойства системы возбуждениям d-электронов центрального атома в электростатическом поле лигандов. Основным недостатком ТКП является то, что она не принимает во внимание особенности строения лигандов и сводит все взаимодействие между d-подсистемой и лигандами к чисто электростатическому взаимодействию d-электронов с зарядами, расположенными на атомах лигандов. По этой причине в рамках ТКП не удается вычислить параметры расщепления одноэлектронных d-уровней (см.ниже). Теория поля лигандов (ТПЛ) [6] учитывает ковалентный характер взаимодействий между лигандами и центральным ионом, однако расчеты по ТПЛ не выходят за пределы приближения Хартри-Фока и ограничивается лишь учетом симметрии молекулярных орбиталей лигандов. По этой причине вычисляемые в рамках этой модели параметры расщепления также сильно отличаются от экспериментальных, как и оценки, полученные в методе Хартри-Фока.

Для совместного учета корреляции электронов и ковалентности в КПМ в работе [7] было предложено использовать комбинацию методов эффективного гамильтониана и групповых функций [8,9]. Метод групповых функций [9] позволяет воспользоваться большим различием характерных параметров взаимодействия электронов, имеющим место между d-оболочкой и лигандами и учесть электронные корреляции в двух подсистемах в разной степени. Для этого в [7] базис валентных атомных орбиталей (АО) КПМ разбивается на две части. Первая содержит только $3d$-орбитали металла, а вторая - все остальные АО. В общем случае точная волновая функция может быть представлена в виде линейной комбинации функций, отвечающих различному распределению валентных электронов между двумя подсистемами, однако, как и в ТКП, в [7] рассматривалась волновая функция с фиксированным числом электронов в d-оболочке. Естественно принять это число равным числу d-электронов в основном состоянии соответствующего иона металла. Полный гамильтониан комплекса можно представить в виде суммы

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

где H_d-гамильтониан для d-электронов в поле ядер атомов, H_l-гамильтониан электронов лигандной подсистемы, H_c и H_r описывают соответственно кулоновское и резонансное взаимодействие между двумя подсистемами.

Для учета вкладов состояний с переносом заряда между подсистемами в [7] использовалась левдиновская техника парционирования [8], представляющая собой вариант метода эффективного гамильтониана. Пусть P-оператор проецирования на подпространство функций с фиксированным числом n_d электронов в d-оболочке и $n_l = N - n_d$ электронов лигандной подсистемы ($Q = 1 - P$). После проецирования точный гамильтониан переходит в эффективный, действующий в подпространстве функций с n_d электронами в d-оболочке. При этом собственные значения эффективного гамильтониана, по построению, совпадают с собственными значениями точного гамильтониана. Путем несложных преобразований получается явный вид эффективного гамильтониана [7,8,10]

$$\begin{gathered} H^{eff} = PH_0P + H_{rr}, \\ H_0 = H_d + H_l + H_c, \\ H_{rr} = PH_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH_rP. \end{gathered} \tag{2}$$

Энергии состояний КПМ можно найти из равенства:

$$E_n =< \Phi_n \mid H^{eff}(E_n) \mid \Phi_n > . \tag{3}$$

В принципе, последнее уравнение следует решать итерационно до сходимости по энергии. Эффективный гамильтониан зависит от энергии, однако так как состояния с переносом заряда лежат значительно выше по энергии, чем возбуждения в d-подсистеме, то этой зависимостью можно пренебречь и положить, что

$$H^{eff}(E_n) = H^{eff}(E_0), \tag{4}$$

где E_0-энергия основного состояния гамильтониана H_0 [11]. Полученный эффективный гамильтониан соответствует второму порядку операторной теории возмущений Рэлея-Шредингера по H_r. Энергии возбуждений в лигандной подсистеме обычно велики по сравнению с энергиями $d - d$ переходов. Поэтому, при изучении электронных спектров можно пренебречь возбуждениями в лигандной подсистеме и в качестве пробной функции электронов КПМ использовать антисимметризованное произведение многоконфигурационной функции d-электронов и слэтеровского детерминанта с замкнутой оболочкой, построенного на молекулярных орбиталях лигандной подсистемы. Решение вариационной задачи для эффективного гамильтониана с такой пробной функцией приводит к системе уравнений самосогласования:

$$H_d^{eff}\Phi_n^d = E_n^d\Phi_n^d$$

$$H_l^{eff}\Phi^l = E^l\Phi^l. \tag{5}$$

$$H_d^{eff} = H_d + < \Phi^l \mid H_c + H_{rr} \mid \Phi^l >$$

$$H_l^{eff} = H_l + < \Phi_n^d \mid H_c + H_{rr} \mid \Phi_n^d > .$$

При этом эффективные гамильтонианы каждой из подсистем зависят от волновой функции электронов другой подсистемы. Эти уравнения были использованы в [7] для построении метода эффективного кристаллического поля (ЭКП).

Реализована следующая схема самосогласования. Используя затравочную матрицу плотности для d-электронов, построен эффективный гамильтониан для лигандов. Слэтеровский детерминант Φ^l, построенный на молекулярных орбиталях (МО) лигандной подсистемы, найден путем решения уравнений Хартри-Фока. Переход от затравочного гамильтониана лигандной подсистемы к ее эффективному гамильтониану свелся к перенормировке одноэлектронных параметров переходного металла [7]:

$$U_{ii}^{eff} = U_{ii} + \frac{1}{5}n_d\sum_{\mu}g_{\mu i}$$

$$Z_M^{eff} = Z_M - n_d \tag{6}$$

Полученная функция Φ^l используется далее для построения эффективного гамильтониана для d-подсистемы, диагонализация которого и дает волновые функции и энергии для d-подсистемы. Эффективный гамильтониан d-подсистемы после усреднения операторов взаимодействия подсистем (H_c и H_{rr}) по основному состоянию лигандов принимает вид:

$$H_d^{eff} = \sum_{\mu\nu\sigma}U_{\mu\nu}^{eff}d_{\mu\sigma}^{+}d_{\nu\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\rho\eta}\sum_{\sigma\tau}(\mu\nu \mid \rho\eta)d_{\mu\sigma}^{+}d_{\rho\tau}^{+}d_{\eta\tau}d_{\nu\sigma}, \tag{7}$$

где $d^+_{\mu\sigma}$ $(d_{\mu\sigma})$- операторы рождения (уничтожения) электрона с проекцией спина σ на μ-той d-орбитали, а $(\mu\nu \mid \rho\eta)$- двухэлектронные интегралы кулоновского взаимодействия d-электронов. Эффективные одноэлектронные параметры d-оболочки $U^{eff}_{\mu\nu}$ содержат поправки от кулоновского и резонансного взаимодействий с лигандной подсистемой:

$$U^{eff}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W^{atom}_{\mu} + W^{ion}_{\mu\nu} + W^{cov}_{\mu\nu}, \tag{8}$$

где

$$W^{atom}_{\mu} = \sum_{i \in s,p} g_{\mu i} P_{ii}, \tag{9}$$

$$W^{ion}_{\mu\nu} = (P_{ll} - Z_l) V^l_{\mu\nu},$$

где P_{ii}-элемент одноэлектронной матрицы плотности лигандной подсистемы, $P_{ll} = \sum_{i \in l} P_{ii}$, Z_l-заряд остова атома l, $V^l_{\mu\nu}$-матричный элемент оператора потенциальной энергии d-электрона в электростатическом поле единичного точечного заряда на l-том атоме лиганда. Ковалентный вклад равен

$$W^{cov}_{\mu\nu} = -\sum_{j}^{(MO)} \beta_{\mu j} \beta_{\nu j} \left\{ \frac{(1 - n_j/2)^2}{\Delta E_{\mu j}} - \frac{(n_j/2)^2}{\Delta E_{j\mu}} \right\} \tag{10}$$

где $\beta_{\mu j}$-резонансный интеграл между μ-той d-орбиталью и j-той лигандной МО, n_j-число заполнения j-той МО, $\Delta E_{\mu j}$ $(\Delta E_{j\mu})$-энергии возбуждения электрона с μ-той d-орбитали (с j-той МО) на j-тую МО (μ-тую d-орбиталь). Энергии состояний с переносом заряда ($\Delta E_{\mu j}$ и $\Delta E_{j\mu}$) вычислялись по формулам [7]:

$$\Delta E_{\mu j} = I_\mu + \epsilon_j - G_{\mu j}, \tag{11}$$

$$\Delta E_{j\mu} = -\epsilon_j - A_\mu - G_{\mu j},$$

где ϵ_j - энергия j-той МО лигандной подсистемы; $G_{\mu j}$ - энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки, локализованных на μ-той d-орбитали и j-той МО лигандной подсистемы; I_μ и A_μ - соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону μ-той d-орбитали. Полученный эффективный гамильтониан d-электронов по форме совпадает с гамильтонианом ТКП. Основным отличием от классической ТКП является наличие ковалентного вклада (10) в одноэлектронные параметры

d-оболочки. Таким образом, эффективное кристаллическое поле имеет не чисто электростатическую природу, но содержит также и ковалентный вклад за счет резонансных взаимодействий между d-системой и лигандами.

Ранее [7,10,12,13] в методе ЭКП для описания лигандной подсистемы применялось приближение CNDO. В данной работе использовано приближение INDO, позволяющее уточнить и детализировать описание энергетических уровней лигандов по сравнению с приближением CNDO. Как и в [7], резонансные интегралы вычислялись по формуле:

$$\beta_{\mu k} = (I_d + I_k) S_{\mu k} \beta^{M-l}, \tag{12}$$

где I_d и I_k-валентные потенциалы ионизации d-АО и k-той АО лигандов соответственно, $S_{\mu k}$-интеграл перекрывания АО. При этом парные резонансные параметры β^{M-l} подбирались так, чтобы достичь совпадения рассчитанной и экспериментальной энергии первого $d-d$-перехода в октаэдрических комплексах. Подобранные таким образом параметры β^{M-l} для каждой пары металл-донорный атом считаются переносимыми, то есть одинаковыми для всех комплексов данного переходного металла с лигандами, содержащими данный донорный атом.

В настоящей работе мы использовали приближение ECF/INDO для исследования октаэдрических аква-, амино- и фторокомплесов металлов первого переходного ряда, некоторых металлопорфиринов и хлорокомплексов меди (II). При расчете геометрия аквакомплексов принималась октаэдрической. На основании экспериментальных данных считалось, что атомы водорода лежат в той же плоскости, что и связь М-О [14]. Длины связей О-Н и углы Н-О-Н принимались такими же, как и в свободной молекуле воды. Геометрия аммино- и фторокомплексов также принята октаэдрической [15]. В амминокомплексах линия связи M-N совпадает с осью третьего порядка молекулы аммиака. Длины связей N-H и углы H-N-H взяты как в свободной молекуле аммиака. В таблице 1 представлены ионные и ковалентные вклады в параметр расщепления d-электронов октаэдрическим полем $10Dq$ для различных классов комплексов, а также подобранные нами значения параметров β_{INDO}^{M-l}. В целом значения параметров β_{INDO}^{M-l} близки к значениям параметров β_{CNDO}^{M-l}, определенным в работах [7,12,13]. Как и в случае CNDO-параметризации лигандов рассмотренные комплексы характеризует значительно больший вклад ковалентных взаимодействий по сравнению с чисто электростатическим вкладом. Этот результат согласуется с развитыми в [7] представлениями о том, что основной вклад в параметр $10Dq$ дает эффективный учет взаимодействий состояний P-пространства с фиксированным числом d-электронов с состояниями с однократным переносом заряда из Q-пространства. В таблицах 2-4 представлены результаты расчетов спектров низших электронных возбуждений рассмотренных октаэдрических комплексов. Во всех случаях подбором параметров β_{INDO}^{M-l} нам удалось добиться удовлетворительного согласия рассчитанных спектров с экспериментальными. Лишь в случае комплексов Mn^{2+} для достижения лучшего согласия с экспериментом потребовалось изменить также и параметр притяжения d-электронов к остову: U_{dd}. Последний (в отличие от [7]) равен $-87{,}5$ эВ. Следует, однако, заметить, что это значение остовного параметра не связано с INDO схемой расчета лигандов, так как и при CNDO параметризации лигандов использование этого значения U_{dd} улучшает согласованность между результатами расчетов и экспериментальными данными.

В таблице 5 приведены результаты расчетов комплексов металлов с порфиринами с подобранными выше параметрами. Основное отличие порфириновых комплексов металлов от октаэдрических комплексов, для которых имеется достаточно подробная экспериментальная информация об энергиях, симметриях и мультиплетностях возбужденных состояний их d-оболочек, состоит в том, что в силу более низкой симметрии комплекса, в узком интервале энергии вблизи основного состояния имеется большое количество возбужденных состояний d-оболочки различного спина и симметрии. В ряде случаев (см. ниже) эти состояния не проявляются в оптических спектрах поглощения из-за того, что имеют слишком низкую энергию, и потому их энергии и симметрии определяют косвенно (по спектрам ЭПР или γ-резонанса). Иногда малоинтенсивные (запрещенные по четности и спину) $d-d$ переходы в оптической области оказываются замаскированными интенсивными разрешенными $\pi-\pi^*$ переходами в макроцикле порфирина [16] (полосой Сорэ и др.). С учетом сделанных замечаний обсудим результаты наших расчетов металлопорфиринов более подробно. Прежде всего заметим, что в случае металлопорфиринов не всегда точно известны спин и симметрия даже основного состояния. Вместе с тем достаточно надежно установлены основные состояния порфиринатов двухвалентных Mn, Fe и Co. Наши расчеты во всех случаях воспроизводят экспериментальные значения полного спина основного состояния и его симметрию. И спин, и симметрия низкоэнергетических возбужденных состояний этих металлопорфиринов согласуются с результатами расчетов, произведенных ранее методом ECF/CNDO [10]. При этом оказывается, что точность нашего метода такова, что низшие возбужденные состояния, имеющие энергию $\sim 2000^{-1}$, также воспроизводятся в согласии с экспериментом. Точные экспериментальные оценки энергии возбужденных состояний MnP не доступны. Причина этого заключается в том [16], что в случае MnP основное состояние $^6A_1$ (получающееся из атомного ^6S состояния) отделено большой энергетической щелью ($\sim$ 2.0 эВ) от первого возбужденного состояния $^4A_2$ (получающегося в результате расщепления кристаллическим полем атомного состояния ^4F иона Mn^{2+}). Соответствующие электронные переходы запрещены по спину, и, следовательно, малоинтенсивны, а кроме того их энергии ($\sim$ 2.0 эВ) попадают в область разрешенных $\pi - \pi^*$-переходов макроцикла порфирина. Известно, однако, что в кристаллах MnPc (где Pc-фталоцианин) состояние $^4A_2$ по некоторым данным является основным [17]. Причина этого явления, согласно [17], заключается в том, что особенности кристаллической упаковки молекул MnPc в кристалле приводят к тому, что ион Mn^{2+} эффективно имеет шесть донорных атомов в координационной сфере (два аксиальных положения заняты атомами азота соседних молекул фталоцианина). С тем, чтобы промоделировать эту ситуацию, мы провели расчет комплекса $MnP(NH_3)_2$ с аксиальными молекулами NH_3 и расстояниями $Mn\text{-}N_{NH_3}$ в интервале от 2.8 до 3.4 Å. Как и следовало ожидать, при столь значительных расстояниях Mn-N влияние аксиальных лигандов было очень слабым, и основное состояние во всех случаях оказывалось высокоспиновым ($^6A_1$). Более того, в действительности приближение аксиальных групп даже несколько увеличивает энергию первого возбужденного квартета, что связано, по-видимому, с тем, что увеличение аксиальной компоненты кристаллического поля делает его более симметричным, тогда как параметр $10Dq$ остается неизменным.

Основным состоянием порфирината железа FeP согласно нашим расчетам является ^3E_g, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [18] (см. также обзоры по этому вопросу в [19,20]). Этот успешный результат, постоянно воспроизводимый в рамках методологии ЭКП (см. также [10]), весьма примечателен, поскольку не достигается даже в рамках продвинутых *ab-initio* схем [21], где основное состояние оказывается квинтетом. К сожалению имеется лишь косвенная и неполная информация о низших возбужденных состояниях FeP. Так, из анализа магнитной восприимчивости [22] делается вывод о том, что квинтет $^5A_{1g}$ имеет энергию около 0.6 эВ. По нашим данным энергия первого квинтета составляет более 1 эВ. Заметим, однако, что измерения [22] не дают никакой информации о возбужденных триплетах и синглетах, которые согласно и нашим и имеющимся в литературе расчетам [19,20] и являются низшими возбужденными состояниями FeP. Экспериментальная информация о низкоэнергетических возбуждениях CoP получается из анализа спектров ЭПР [23]. Мы приняли данные работы [23] как экспериментальные оценки расщеплений d-уровней в CoP. В этой связи мы использовали при расчете спектров полученные там значения параметров Рака B и C. Полученные нами величины параметров расщепления тетрагональным полем порфирина X =1.20 эВ (1.30 эВ), Y =1.19 эВ (2.0 эВ), $Z = -0.10$ эВ (-0.5 эВ) достаточно сильно отличаются от экспериментальных данных [23], приведенных в скобках. Однако, как и в работе [23], низшие возбужденные состояния CoP, найденные в нашей работе, оказываются квартетами разной симметрии, имеющими энергию менее 0.4 эВ. Такой характер спектра, как легко понять, не позволяет на самом деле сделать те однозначные выводы о величинах одноэлектронных расщеплений, какие были сделаны в [23]. Вместе с тем метод ECF/INDO обеспечивает и в этом случае удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Все приведенные до сих пор данные относились к комплексам с достаточно просто организованными координационными сферами, где углы между направлениями на лиганды составляли 90° и 180°. Для исследования угловой зависимости эффективного кристаллического поля мы рассмотрели серию четырехкоординационных комплексов CuCl_4^{2-}. Экспериментально известен целый ряд кристаллических комплексов,