Метод расчета электронных состояний комплексов переходных металлов содержащих химически активные лиганды

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,

Московский Государственный Университет

им. М.В. Ломоносова,

Высший химический колледж РАН,

Центр Вычислительной химии при

Институте Прикладной Математики РАН им. М.В. Келдыша

Аннотация

Применяемый для расчета магнитных и оптических свойств комплексов переходных металлов метод эффективного кристаллического поля расширен так, чтобы учитывать электроны, находящиеся на тех орбиталях лигандов, заселенность которых меняется в ходе химического превращения. Построен эффективный гамильтониан для системы из сильно коррелированных электронов d-оболочки и электронов на пересекающихся в ходе процесса орбиталях лигандов. Учет полного конфигурационного взаимодействия для этой подсистемы позволяет определить структуру основного и возбужденных электронных состояний. Полученная вычислительная процедура применена к исследованию реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Co-тетрафенилпорфирина.

Описание свойств комплексов переходных металлов (КПМ) представляет важную проблему для квантовой химии. Для изучения электронной структуры КПМ используются как *ab initio*, так и полуэмпирические подходы [1–5]. В некоторых случаях такие подходы позволяют достичь удовлетворительного согласия с экспериментом. Тем не менее, необходимо отметить, что несмотря на затраченные усилия, эти методы не способны надежно воспроизвести не только экспериментальные значения энергий электронных d-d переходов, но зачастую даже спин и симметрию основного состояния комплекса. Более того, открытая оболочка атома переходного металла порождает большое количество низколежащих возбужденных состояний, что вызывает проблемы со сходимостью процедуры самосогласованного поля (ССП), лежащей в основе всех стандартных квантово-химических методов, и ведет к пространственной и спиновой нестабильности системы. Метод функционала плотности вообще плохо применим для описания возбужденных состояний и систем с открытой оболочкой. Трудности всех подходов, основанных на приближении самосогласованного поля обусловлены тем, что электроны в d-оболочке переходного металла сильно коррелированы. Теория кристаллического поля, которая учитывает корреляцию электронов в d-оболочке, успешно описывает экспериментальные данные, зависящие от спектра электронных состояний, но основывается на чисто эмпирическом описании взаимодействия d-оболочки и лигандов, что не позволяет учесть конкретную структуру лигандов и вычислить параметры расщеплений одноэлектронных d-уровней.

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) [6], использующий комбинацию методов эффективного гамильтониана и групповых функций, учитывает как корреляции внутри d-оболочки, так и перенос заряда между d-оболочкой и лигандами. Он был применен к исследованию d-d-спектров большой серии КПМ [7, 8] и показал удовлетворительное (с точностью до $1000\,\text{см}^{-1}$) совпадение с экспериментом. Однако этот метод рассматривает корреляционные эффекты только внутри d-оболочки, и, следовательно, не может описывать соединения и процессы, в которых электронные корреляции в лигандах важны. К числу таких процессов следует отнести реакции органических лигандов в координационной сфере КПМ. Расширению подхода ЭКП для учета электронных корреляций в лигандах, важных для описания их реакций, и посвящено настоящее сообщение.

Для большинства химических реакций можно выделить относительно небольшое количество электронных переменных (квантовых чисел одно- или многоэлектронных состояний), изменяющих свои значения в ходе химической реакции. Такие электронные переменные мы будем называть химически активными. В случае реакции циклоприсоединения двух молекул олефина с образованием циклобутанового кольца существенными электронными переменными будут квантовые числа (неприводимые представления) ВЗМО и НСМО, которые пересекаются в ходе процесса, что делает эту реакцию запрещенной в соответствии с правилами Вудворда-Хоффманна [9]. В случае других типов реакций выделение соответствующих электронных переменных так же возможно.

Общее описание реакционной способности металлорганических соединений приведено в работе [10]. Для каждого комплекса металла с органическим лигандом, подвергающимся химическому превращению, мы проведем разбиение всех электронных переменных на подгруппы. Во-первых, выделим d-систему, включающую только d-орбитали атома переходного металла. Все остальные орбитали составляют лигандную l-систему.

Гамильтониан электронов системы должен быть переписан в соответствии с принятым разбиением электронов на группы. В методе ЭКП [8] использовалось следующее разбиение гамильтониана:

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

где H_d-гамильтониан электронов d-системы, H_l-гамильтониан электронов l-системы, H_c и H_R описывают соответственно кулоновское и резонансное взаимодействие между d- и l-системами. Согласно [6] эффективный гамильтониан l-системы имеет вид:

$$H_l^{eff} = H_l + tr_d \left(P_d H_c \right), \tag{2}$$

где P_d есть затравочная матрица плотности d-электронов, а tr_d предусматривает суммирование по переменным d-системы. Согласно [6] переход от исходного гамильтониана l-системы к эффективному сводится к перенормировке одноэлектронных параметров переходного металла:

$$U_{ii}^{eff} = U_{ii} + \frac{1}{5} n_d \sum_{\mu} g_{\mu i} \tag{3}$$

и

$$Z_M^{eff} = Z_M - n_d. \tag{4}$$

Волновую функцию электронов l-системы определяем, используя приближение Хартри-Фока. Применяя к эффективному гамильтониану H_l^{eff} процедуру ССП, получаем канонические МО l-системы. В отличие от оригинального ЭКП среди МО l-системы имеются такие, заселенность которых меняется в ходе химической реакции. Они составляют активную часть (r-система) лигандной системы. Для каждого рассматриваемого процесса выбор МО (одноэлектронных состояний), которые необходимо включить в r-систему, индивидуален.

Рассмотрим теперь разбиение полного электронного гамильтониана, отвечающее задаче описания реагирующего лиганда в КПМ:

$$H = H_{d\oplus r} + H_{l\ominus r} + H'_c + H'_R, \tag{5}$$

где последние два слагаемых описывают кулоновское и резонансное взаимодействия между подсистемами $d \oplus r$ и $l \ominus r$. Используя как и в [6] парционирование по Лёвдину [11], получаем эффективный гамильтониан подсистемы $d \oplus r$.

$$H^{eff}_{d\oplus r} = H_{d\oplus r} + \langle\langle H'_c + H'_{RR} \rangle\rangle_{l\ominus r}\,, \tag{6}$$

где резольвентное слагаемое имеет вид

$$H'_{RR} = PH'_RQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH'_RP. \tag{7}$$

Мы использовали обозначение P для оператора проектирования на пространство состояний с фиксированным числом электронов в $d\oplus r$- и $l\ominus r$-системах. Q-оператор проектирования, комплементарный оператору P. Диагональная по числу частиц в подсистемах часть гамильтониана обозначена как

$$H_0 = H_{d\oplus r} + H_{l\ominus r} + H'_c. \tag{8}$$

Получаемый таким образом эффективный электронный гамильтониан зависит от энергии. Мы полностью пренебрегаем этой зависимостью, что соответствует второму порядку операторной теории возмущений Рэлея-Шредингера по H'_R.

Для построения эффективного гамильтониана системы $d \oplus r$ мы используем МО системы $l \ominus r$, полученные при разбиениии гамильтониана (1), то есть считаем их не зависящими от учета корреляций внутри r-системы. Методика построения эффективного гамильтониана для $d \oplus r$-системы в нашем рассмотрении близка к аналогичному построению, проводимому в методе ЭКП. В настоящей работе мы расширили это построение для учета r-системы. Рассмотрим все вклады в эффективный гамильтониан $d \oplus r$-системы.

$$H^{eff}_{d\oplus r} = H^{d\oplus r}_1 + H^{d\oplus r}_2, \tag{9}$$

где $H^{d\oplus r}_1$ и $H^{d\oplus r}_2$ представляют собой одноэлектронный и двухэлектронный вклады в эффективный гамильтониан, соответственно. Рассмотрим эти вклады детально.

$$H^{d\oplus r}_1 = \sum_{\mu\in d} H^{d\oplus r}_{1at,\mu\mu} + \sum_{\mu,\nu\in d} H^{d\oplus r}_{1ECF,\mu\nu} + \sum_{\mu\in d, i\in r} H^{d\oplus r}_{1res,\mu i} + \sum_{i\in r} H^{d\oplus r}_{1int,ii} + \sum_{i,j\in r} H^{d\oplus r}_{1dint,ij}, \tag{10}$$

где

$$H^{d\oplus r}_{1at,\mu\mu} = \Big(U_{dd} + P_{ss}g_{sd} + \Big\{P_{p_xp_x} + P_{p_yp_y} + P_{p_zp_z}\Big\}\,\overline{g}_{pd}\Big) \sum_{\sigma} d^+_{\mu\sigma} d_{\mu\sigma} \tag{11}$$

представляет собой внутриатомное взаимодействие d-орбиталей атома переходного металла, а обозначение P_{aa} использовано для диагонального элемент одноэлектронной матрицы плотности $l \ominus r$-системы; вклад эффективного кристаллического поля равен

$$H^{d\oplus r}_{1ECF,\mu\nu} =$$
$$\sum_{\sigma}\left[\sum_{L}\left(P_{LL}-Z_{L}\right)V^{L}_{\mu\nu}-\sum_{j\in l\ominus r}\beta_{\mu j}\beta_{\nu j}\left\{\frac{\left(1-\frac{n_j}{2}\right)^2}{\Delta E_{dj}}-\frac{\left(\frac{n_j}{2}\right)^2}{\Delta E_{jd}}\right\}\right]d^{+}_{\mu\sigma}d_{\nu\sigma}, \quad (12)$$

где P_{LL} - электронная плотность на атоме L лиганда, за исключением создаваемой орбиталями r-системы; резонанс между d- и r-системами описывается выражением

$$H^{d\oplus r}_{1res,\mu i} = \sum_{\sigma}\beta_{\mu i}\left(d^{+}_{\mu\sigma}r_{i\sigma}+h.c.\right), \quad (13)$$

где $h.c.$ обозначает эрмитово сопряженное слагаемое;

$$H^{d\oplus r}_{1int,ii} = \sum_{\sigma}\left(\varepsilon_i-\sum_{j\in r}n_j\left(J_{ij}-\frac{1}{2}K_{ij}\right)\right)r^{+}_{i\sigma}r_{i\sigma}, \quad (14)$$

где n_j - заселенность j-той МО r-системы, а J_{ij} и K_{ij} - кулоновский и обменный интегралы между r-МО i и j; кулоновскому взаимодействию между r- и d-системами соответствует вклад в эффективный гамильтониан

$$H^{d\oplus r}_{1dint,ij} = -n_d\sum_{\sigma}G_{dij}r^{+}_{i\sigma}r_{j\sigma}, \quad (15)$$

где G_{dij} - матричный элемент кулоновского взаимодействия $(d_{Z^2}d_{z^2} \mid ij)$. Рассмотрим двухэлектронные вклады в эффективный гамильтониан $d\oplus r$-системы:

$$H^{d\oplus r}_{2} = \sum_{\mu,\nu,\rho,\eta\in d}H^{d\oplus r}_{2\mu\nu\rho\eta}+\sum_{\mu\in d;i,j\in r}H^{d\oplus r}_{2\mu\mu ij}+\sum_{i,j,k,l\in r}H^{2d\oplus r}_{ijkl}, \quad (16)$$

где

$$H^{d\oplus r}_{2\mu\nu\rho\eta} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma\tau}\left(\mu\nu \mid \rho\eta\right)d^{+}_{\rho\tau}d^{+}_{\mu\sigma}d_{\nu\sigma}d^{+}_{\rho\tau}d_{\eta\tau}, \quad (17)$$

где использовано стандартное обозначение для двухэлектронных матричных элементов;

$$H_{2\mu\mu ij}^{d\oplus r} = \sum_{\sigma\tau} G_{\mu ij}\, d_{\mu\sigma}^{+} d_{\mu\sigma} r_{i\tau}^{+} r_{j\tau}; \tag{18}$$

$$H_{2ijkl}^{d\oplus r} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (ij \mid kl)\, r_{k\tau}^{+} r_{i\sigma}^{+} r_{j\sigma} r_{l\tau}. \tag{19}$$

Поскольку число электронных переменных в нашем рассмотрении остается относительно небольшим, то нет необходимости введения дальнейших упрощений; даже имеющиеся вычислительные средства позволяют решать задачу полного КВ в этом ограниченном пространстве. Решение этой задачи дает энергии основного и возбужденных состояний $d \oplus r$-системы, а также вклады различных конфигураций в эти состояния. Таким образом, мы можем определить, какие конфигурации дают максимальные вклады в основное состояние системы и определить изменения в волновой функции комплекса вдоль пути перегруппировки координированного лиганда.

Предложенный выше алгоритм был реализован в вычислительном пакете CATALYST. Для описания электронной структуры l-системы использованы простые полуэмпирические методы CNDO и INDO, которые продемонстрировали удовлетворительные результаты при вычислении параметров кристаллического поля в методе ЭКП [8,12]. В качестве примера использования этой процедуры для описания электронной структуры КПМ, содержащих химически активные лиганды, рассмотрим реакцию изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере металлопорфиринов. Эта реакция хорошо изучена теоретически и экспериментально [13,14]. В отсутствие катализатора эта реакция запрещена по симметрии, так как в ходе превращения реагента в продукт происходит пересечение МО симметрии b_1 и b_2, являющихся ВЗМО и НСМО для норборнадиена и квадрициклана, соответственно. Реакция может быть осуществлена каталитически в присутствии ряда КПМ. Для интерпретации экспериментальных данных было предложено использовать теорию Манго-Шахтшнейдера (МШ) [15]. Пересечение термов ВЗМО и НСМО не позволяет пройти превращению без нарушения орбитальной симметрии. Согласно теории МШ в присутствии катализатора орбитальная симметрия может сохраняться за счет перехода пары электронов с ВЗМО реагента на вакантную орбиталь катализатора той же симметрии и одновременного перехода пары электронов с заполненной орбитали катализатора на НСМО реагента, чем достигается формальное снятие симметрийного запрета. Однако, сравнение каталитической активности различных комплексов в рамках этой теории приводит к противоречию с экспериментальными данными. Так, в работе [16] было показано, что теория МШ дает неправильные результаты при объяснении сравнительной каталитической активности Co-тетрафенилпорфирина (Co-ТФП) и Mn-фталоцианина (Mn-Фц) в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен. Основное состояние Co-ТФП - это дублет $^2A_{1g}$ с полностью заполненными орбиталями d_{xz} и d_{yz}, имеющими ту же симметрию, что и пересекающиеся МО реагента, и, следовательно, Co-ТФП не способен принимать на них электроны с ВЗМО реагента и проявлять каталитическую активность в соответствии с теорией МШ. В то же время, в Mn-Фц эти орбитали лишь однократно заполнены и способны участвовать в перераспределении электронов, что согласно теории МШ является условием проявления комплексом каталитической активности. Эксперимент же обнаруживает, что Co-ТФП проявляет значительную активность, а Mn-Фц - нет. Аналогичные проблемы возникают при описании этого каталитического процесса с позиций вибронной теории [17], так как в ее рамках основную роль в процессе активации также играет перераспределение электронов между заполненными и вакантными МО активируемой молекулы

Объяснение сравнительной активности различных комплексов было предложено в работах [18–20]. Каталитическая активность объяснялась существенным вкладом в основное состояние конфигураций с электронными возбуждениями внутри d- и r-систем. Основными предположениями работ [18–20] были: сохранение спектра электронных возбуждений свободного катализатора при наличии координированного реагента, применимость двухорбитальной модели реакции изомеризации и синглетное основное состояние для квадрициклана-норборнадиена вдоль всего пути перегруппировки. Каталитическая активность Co-ТФП объяснялась вкладом в основное $(^2A_1)$ состояние реакционного комплекса реакционноспособной конфигурации, являющейся прямым произведением квартета $^4A_{2g}$ или $^4B_{2g}$ Co-ТФП и триплета $^3A_2$ квадрициклана-норборнадиена, то есть произведения возбужденных электронных состояний d- и r-систем. Примешивание такого состояния не может осуществиться за счет прямого взаимодействия с доминирующей конфигурацией, а происходит за счет взаимодействия каждой из них с состояниями с переносом заряда между d- и r-системами. В настоящей работе мы исследовали адекватность этого механизма, используя вычислительный пакет CATALYST.

В нашем рассмотрении мы ограничились той областью конфигураций комплекса, в которой выполняются основные предположения работы [20]. Для описания электронной структуры лигандов мы использовали метод CNDO. Путь химической реакции исследовали в предположении, что молекула катализатора Co-ТФП сохраняет свою геометрическую структуру и расстояние от атома кобальта до центра четырехчленного кольца в квадрициклане не изменяется в ходе процесса и составляет 2.00 $\mathring{A}$. В качестве орбиталей r-системы, мы выбрали пересекающиеся в ходе перегруппировки ВЗМО и НСМО квадрициклана-норборнадиена, которые имеют симметрию b_1 и b_2.

При исследовании перегруппировки свободной молекулы мы получили, что в крайних точках пути реакции низшие синглетное и триплетное состояния, полученные из двух орбиталей r-подсистемы разделены по энергии примерно на 7 эВ, в то время, как в области барьера реакции, максимум терма ${}^1A_1$ даже слегка превышает минимум терма ${}^3A_2$. В той области реакционного пути, где основным состоянием реагента является синглет (то есть при условии выполнимости предположений работы [20]), основным состоянием реакционного комплекса являлся терм симметрии $^2A_1$, доминирующий вклад в который дает прямое произведение основного дублетного терма Co-ТФП и основного синглетного терма реагента. Для всего пути реакции определенный вклад в основное состояние комплекса дают конфигурации с переносом заряда между Co-ТФП и реагентом (суммарный вес порядка 1 %). Для спектра Co-ТФП характерно наличие низколежащего квартета $^4A_{2g}$. Прямое произведение этого состояния с триплетом $^3A_2$ квадрициклана-норборнадиена дает дублет той же орбитальной симметрии, что и прямое произведение основных состояний Co-ТФП и квадрициклана-норборнадиена. Вклад этой конфигурации в основное состояние реакционного комплекса сильно меняется вдоль пути реакции, становясь максимальным вблизи вершины барьера реакции. В этой области такая конфигурация становится главной примесью в основном состоянии и имеет амплитуду около 0.15. Таким образом, предложенный метод расчета КПМ, содержащих химически активные лиганды, в целом подтверждает картину, предложенную в работе [20], о том, что каталитическая активность Co-ТФП в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен может быть обусловлена существенным вкладом в основное состояние каталитического комплекса реакционноспособной конфигурации, полученной из возбужденного квартетного состояния Co-ТФП и возбужденного триплетного состояния квадрициклана-норборнадиена.

В настоящей работе развит метод расчета электронных состояний комплексов переходных металлов, содержащих химически активные лиганды, явно учитывающий корреляцию электронов, как в d-оболочке, так и для выделенной группы электронных переменных внутри реагента. Развитый метод был реализован в виде вычислительного пакета и применен к рассмотрению изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Co-ТФП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 96-03-32824) и INTAS (проект 94-4089).

Литература

[1] Zerner M.C., Bacon A.D. // Theoret. Chim. Acta. 1979. V. 53. P. 21.

[2] Edwards W.D., Weiner B., Zerner M.C. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6188.

[3] Newton J.E., Hall M.B. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2573.

[4] Morokuma K. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3110.

[5] Stavrev K.K., Zerner M.C. // Int. J. Quantum Chem. 1997. V. 65. P. 877.

[6] Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // Theoret. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.

[7] Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // Int. J. Quantum Chem. 1996. V. 58. P. 161.

[8] Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. Физ. Хим. 1994. Т. 68. С. 1256.
Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. Физ. Хим. 1994. Т. 68. С. 1264.

[9] Woodward R.B., Hoffmann R., J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 395.

[10] Tchougréeff A.L. // Int. J. Quantum Chem. 1996. V. 58. P. 67.

[11] Löwdin P.-O. Perturbation theory and its application in quantum mechanics. Ed. by C.H. Wilcox, N.Y.: Wiley, 1966.

[12] Токмачев А.М., Чугреев А.Л. // Хим. Физика. 1999. Т. 18. N 1, с. 80.

[13] Hogeveen H., Nusse B.J. // Tetrahedron Lett. 1973. N 38. P. 3667.

[14] Bishop K.S. // Chem. Revs. 1976. V. 76. P. 461.

[15] Mango F.D. // Adv. Catal. 1969. V. 20. P. 291.

[16] Manassen J. // J. Catal. 1970. V. 18. P. 38.

[17] Берсукер И.Б. // Журн. Физ. Хим. 1985. Т. 59, С. 1099.

[18] Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 2. С. 1177.

[19] Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. С. 398.

[20] Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // A. Chem. Phys. 1989. V. 133. P. 77.