Интерпретация и расчет параметров модели углового перекрывания на основе локального метода эффективного кристаллического поля

М.Б.Дарховский, А.Л.Чугреев
НИФХИ им. Карпова
103064 Москва, ул.Воронцово Поле, 10
Высший Химический Колледж РАН
Центр Вычислительной Химии при ИПМ им. М.В.Келдыша РАН

Аннотация

Взаимная связь между моделью углового перекрывания (МУП) и теорией кристаллического поля (ТКП), применяющимися для описания спектральных свойств комплексов переходных металлов (КПМ), хорошо известна в литературе. МУП использует для описания взаимодействия металл-лиганд эмпирические параметры, специфичные для каждой такой пары. Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) позволяет оценивать параметры кристаллического поля полуэмпирически. В работе показано, что метод ЭКП может быть переформулирован так, чтобы вычислять параметры МУП, используя только данные о геометрии КПМ с теми параметрами исходного метода ЭКП. Предложенная процедура с хорошей точностью воспроизводит значения параметров МУП для лигандов в КПМ, полученные из анализа экспериментальных данных.

Для массованных вычислений поверхностей и профилей потенциальной энергии (ППЭ) органических молекул (например, в структурных исследованиях или в ходе молекулярно-динамического моделирования) широко используется метод молекулярной механики (ММ) [1]. Этот метод, однако, сталкивается с существенными трудностями при применении его к комплексам переходных металлов (КПМ) [2]. Как было указано в [3], истинной физической причиной, позволяющей применять метод ММ к органическим молекулам (в том числе к органическим лигандам КПМ) является тот факт, что их электронно-возбужденные состояния имеют значительно более высокую энергию, чем основное состояние. В этом случае в эксперименте наблюдается только одно квантовое состояние системы электронов и применимо классическое описание, т.е. ММ. Поведение d-оболочки металла существенно квантовое: в узком интервале энергий лежат несколько ее электронных термов, близких к основному терму, так что иногда ППЭ, соответствующие различным электронным термам d-оболочки, могут пересекаться, приводя к спиновым переходам [4, 5]. Такие свойства не позволяют непосредственно включить атомы переходных металлов в общую схему ММ.

Приведенные соображения объясняют, почему проблема распространения метода ММ на КПМ может рассматриваться как частный случай более общей проблемы создания гибридных методов квантовой химии / молекулярной механики (QC/MM). В работе [6] был предложен общий подход к описанию электронной структуры и потенциальной энергии молекулярной системы, позволяющий применить квантово-химическое описание для той части молекулы, в которой электронные термы близки друг к другу по энергии (в [6] это была та часть системы, в которой происходят химические превращения), и молекулярно-механическое описание той части, где ближайшие электронные состояния имеют существенно разные энергии (в [6] - химически инертная часть или среда). Аналогичный подход был применен и в работах [3, 7] для оценки ППЭ спинового перехода в комплексах Fe(II). Так, в [3] было предложено вычислять энергию d-оболочки как энергию основного состояния d^n-конфигураций в эффективном кристаллическом поле (ЭКП), наведенном лигандами. Поясним, что энергия d-оболочки в приближении ЭКП зависит как от геометрии комплекса (положения и ориентации лигандов относительно центрального иона металла), так и от электронной структуры лигандов. Вычисление энергии ЭКП как функции геометрии комплекса по методу [3] требует расчета электронной структуры всего лигандного окружения с использованием полуэмпирической версии приближения самосогласованного поля (ССП) для каждой геометрии комплекса. Это обстоятельство снижает практическое значение подхода [3,7] (особенно в тех случаях, когда метод ММ действительно необходим, например для сканирования ППЭ больших бионеорганических молекул), так как даже полуэмпирический расчет ССП для столь больших лигандов требует слишком больших вычислительных ресурсов (по сравнению со стандартным ММ).

Подход к распространению ММ на КПМ был предложен в работах [8, 9]. Он использует метод углового перекрывания (МУП) [10] для включения эффектов кристаллического поля в стандартную схему ММ. Энергия d-оболочки в кристаллическом поле представлена в [8] как сумма одноэлектронных энергий занятых d-уровней. Энергии d-уровней, в свою очередь, представляются суммой вкладов от каждого лиганда, характеризуемого параметрами МУП. Описание состояния d-оболочки в ММ-МУП подходе [8] использует одноэлектронное приближение и пренебрегает корреляциями d-электронов, которые, собственно, и отвечают за существование низколежащих возбужденных состояний d-оболочки. Зависимость параметров МУП от расстояния металл - лиганд в [8,9] интерполируется. Вклады же кристаллического поля в энергию системы при таком подходе зависят не от типов атомов, а от типа лиганда.

Исследования КПМ вернеровского типа [3, 7, 11] методом ЭКП показали, что он способен правильно воспроизводить зависимость кристаллического поля даже от тонких деталей геометрии лигандного окружения. Метод ЭКП явно учитывает корреляцию электронов в d -оболочке, используя для них функцию полного КВ. В этом случае становится возможным корректное описание низколежащих возбужденных состояний d-оболочки и их пересечений, что требуется для воспроизведения спиновых переходов [11, 12]. Действенность метода ЭКП основана на адекватной электронному строению КПМ формальной структуре, использующей разделение электронных переменных при помощи формализма эффективного гамильтониана и групповых функций [6, 13], и применении разных уровней приближения для описания d-оболочки и лигандного окружения. В то же время, формализм групповых функций является предпосылкой и для построения гибридных QC/MM методов (в том числе и для КПМ), так как позволяет применить разные уровни приближений к разным группам электронов [6].

В настоящей работе мы модифицируем метод ЭКП [14] так, чтобы для оценки кристаллического поля не требовалось полного расчета электронной структуры лигандного окружения методом ССП для каждой геометрии КПМ. В ходе этого рассмотрения оказывается, что метод ЭКП после модификации позволяет получить как явные выражения для параметров МУП, так и надежный метод их расчета. Можно надеяться, что данный вариант ЭКП может быть объединен с процедурой ММ, разработанной для оценки молекулярной структуры и поверхностей потенциальной энергии органических молекул, что в перспективе приведет к распространению процедуры ММ на переходные металлы.

Эффективное кристаллическое поле

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) основан на общей идее разделения электронных переменных. В контексте оригинального метода ЭКП [14] мотивировкой такого разделения является то, что корреляции электронов намного более значимы в d-оболочке, чем в лигандах, и по этой причине нужно использовать различные уровни описания для разных частей КПМ. Те же соображения применимы и при построении гибридных методов QC/MM [13]: электроны должны быть разделены на группы, причем те группы, электронно-возбужденные состояния которых доступны в эксперименте, описываются квантовомеханически, в то время как поведение групп, чьи электронно-возбужденные состояния лежат высоко по энергии (и в эксперименте недоступны), моделируется с помощью ММ.

В КПМ, состоящем из одного иона переходного металла и окружающих его лигандов базис валентных атомных орбиталей (АО) состоит из $4s$-, $4p$- и $3d$-АО атома металла и АО атомов лигандов. Разделим набор валентных АО КПМ на две части. Первая часть содержит только $3d$-АО атома металла (d-система). Вторая содержит $4s$-, $4p$-АО атома металла и валентные АО атомов лигандов, и эти орбитали составляют лигандную (l-) систему.

В методе ЭКП [14] показано, что d-оболочка может быть описана на квантовомеханическом уровне при помощи эффективного гамильтониана H_d^{eff} (1):

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

где кулоновское взаимодействие d-электронов остается таким же, как и в свободном ионе, а параметры одноэлектронной части эффективного оператора d-электронов $U_{\mu\nu}^{eff}$ содержат вклады от кулоновского и резонансного взаимодействия d- и l-систем:

$$U_{\mu\nu}^{eff} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{atom} + W_{\mu\nu}^{field} + W_{\mu\nu}^{cov}, \tag{2}$$

где

$$W_{\mu\nu}^{atom} = \delta_{\mu\nu} (\sum_{\alpha \in s,p} g_{\mu\alpha} P_{\alpha\alpha}) \tag{3}$$

есть отталкивание электронов в d-оболочке от электронов на $4s$- и $4p$-АО металла;

$$W_{\mu\nu}^{field} = \sum_{L} (P_{LL} - Z_L) V_{\mu\nu}^{L} \tag{4}$$

есть кулоновское взаимодействие d-электронов с зарядами на атомах лигандов, имеющее стандартную форму оператора кристаллического поля; и ковалентная часть

$$W_{\mu\nu}^{cov} = -\sum_{i} \beta_{\mu i} \beta_{\nu i} (\frac{1 - n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}}) \tag{5}$$

возникающая при учете резонансного взаимодействия между d- и l-системами.

Согласно методу ЭКП l-система электронов описывается одним слэтеровским детерминантом Φ_l, который должен быть найден из процедуры ССП.

Решение задачи ССП для l-системы позволяет определить одноэлектронную матрицу плотности $P_{\alpha\beta}$, орбитальные энергии молекулярных орбиталей (МО) ϵ_i и коэффициенты МО-ЛКАО $c_{i\alpha}$. Эти величины полностью характеризуют электронную структуру l-системы и используются для вычисления эффективного гамильтониана (1). В уравнениях (3) - (5) $P_{LL} = \sum_{\alpha \in L} P_{\alpha\alpha}$ – электронная заселенность лигандного атома L; Z_L - остовный заряд лигандного атома L; $V^L_{\mu\nu}$ – элемент матрицы оператора потенциальной энергии, описывающего взаимодействие между d-электроном и единичным зарядом, расположенным на лигандном атоме L; n_i - число заполнения i-той l-МО ($n_i = 0$ или 1); ΔE_{di} (ΔE_{id}) - энергия возбуждения, отвечающая переносу электрона с d-оболочки (с i-той l-МО) на i-тую l-МО (в d-оболочку):

$$\begin{aligned} \Delta E_{di} &= -A_i + I_d \\ \Delta E_{id} &= I_i - A_d, \end{aligned} \tag{6}$$

где I_i и A_i - потенциал ионизации и сродство к электрону i-той l-МО, I_d и A_d суть эффективные потенциал ионизации и сродство к электрону d-оболочки соответственно. Резонансные интегралы $\beta_{\mu i}$ заданы выражением:

$$\beta_{\mu i} = \sum_\alpha \beta_{\mu\alpha} c_{i\alpha}$$

где $c_{i\alpha}$ – коэффициенты МО-ЛКАО, и $\beta_{\mu\alpha}$ – резонансные интегралы между α-той l-АО и μ-той d-АО.

Локальная версия ЭКП и параметры МУП

Из предыдущего раздела видно, что теория ЭКП [14] связывает ковалентный вклад в кристаллическое поле со свойствами делокализованных канонических МО (КМО) l-системы. Согласно расчетам [14–18] именно ковалентое слагаемое дает главный вклад (до 90%) в расщепление уровней d-электронов (5). Остающиеся 10%-20% от расщепления вносит кулоновское взаимодействие с эффективными зарядами атомов лигандов и, таким образом, по определению имеют локальный характер. Метод МУП оперирует только с локальными величинами, которые, однако, не определены однозначно и не могут быть найдены иначе, как из подгонки экспериментальных данных [10, 23]. Наша цель состоит в том, чтобы построить локальную версию метода ЭКП и на ее основе попытаться вычислить параметры МУП.

Мы сосредоточимся на выражении для ковалентной части кристаллического поля $W_{\mu\nu}^{cov}$ с тем, чтобы привести его к форме, совместимой с методом МУП и связать параметры последнего с электронной структурой лигандов. Чтобы получить выражения для параметров МУП, мы должны выразить ковалентный вклад $W_{\mu\nu}^{cov}$ (5) через локальные величины. Для этого заметим, что уравнения (5) могут быть переписаны в терминах запаздывающей (ret) и опережающей (adv) функций Грина l-системы [19, 20]:

$$\begin{aligned} G_{ii}^{ret}(z) &= \langle \Phi_l | a_i (F_l^{eff} - z)^{-1} a_i^+ | \Phi_l \rangle \\ G_{ii}^{adv}(z) &= -\langle \Phi_l | a_i^+ (F_l^{eff} - z)^{-1} a_i | \Phi_l \rangle \end{aligned} \tag{7}$$

при $z = I_d, A_d$, соответственно (здесь F_l^{eff} – эффективный одноэлектронный оператор Фока l-системы). Полюса функции Грина l-системы представляют собой потенциалы ионизации I_i и величины сродства к электрону A_i, относящиеся к i-той l-МО, заполненной или вакантной, соответственно. С учетом того обстоятельства, что удаляемый (добавляемый) электрон переносится на атом (с атома) переходного металла, а не к (из) бесконечности, потенциалы ионизации и сродство l-системы имеют вид:

$$\begin{aligned} I_i &= -\epsilon_i - g_{di} \\ A_i &= -\epsilon_i + g_{di}, \end{aligned}$$

где g_{di} – энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, помещенными на d -оболочке металла и на i-той l-МО соответственно. Тогда для (5) получаем:

$$W_{\mu\nu}^{cov} = -\sum_i \beta_{\mu i} \beta_{\nu i} [G_{ii}^{ret}(I_d) + G_{ii}^{adv}(A_d)] \tag{8}$$

Функции Грина позволяют выразить результат (5) в произвольном базисе одноэлектронных состояний l-системы. Выполним унитарное преобразование КМО

l-системы $|i\rangle$, которые являются собственными состояниями оператора Фока, к локализованным МО (ЛМО) $|L\rangle$ раздельно для занятых и вакантных КМО:

$$|L\rangle = \sum_i c_{iL} \, |i\rangle \, . \tag{9}$$

Суммирование по i в (9) распространено либо только на заполненные, либо только на свободные МО. Здесь c_{iL}– коэффициенты i-той КМО в разложении L-той ЛМО (Заметим, что коэффициенты c_{iL} – инварианты молекулярной электронной структуры. Они не изменяются при повороте системы координат). Разложение ЛМО по АО имеет вид:

$$c_{L\alpha} = \sum_i c_{iL} c_{i\alpha}, \tag{10}$$

где $c_{L\alpha}$ – коэффициент α-той АО в разложении L-той ЛМО. В литературе описано множество методов локализации, используемых для нахождения коэффициентов c_{iL}, однако мы использовали метод, основанный на процедуре локализации $\max \Psi^4$ [21], которая наиболее проста технически. Мы модифицировали процедуру локализации, встроенную в пакет MOPAC6 [22] так, чтобы была возможна локализация либо занятых, либо вакантных орбиталей. Процедура $\max \Psi^4$ приводит к сильно локализованным состояниям. Те из них, что локализованы главным образом на донорных атомах, можно отождествить с неподеленными парами (НП) (разложения НП-АО и НП-КМО для различных КПМ представлены в табл. 1, 2). В рамках принятого метода локализации главный вклад в НП дают орбитали донорного атома ($\sim$ 93% от s- и p-АО донорного атома), $4s$- и $4p$-АО металла доставляют $\sim$ 5%. Вклад от других АО не превосходит 2%. Также НП, как можно видеть из табл. 2, хорошо локализованы по энергии. В случае молекулы $[Fe(py)_6]^{2+}$ все вклады в НП лиганда пиридина попадают в четыре интервала шириной не более 0.1 а.е., дающих соответственно 4%, 19%, 30% и 29% (суммарно 93 %) веса НП. В случае комплексов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ наблюдается аналогичная картина.

В базисе ЛМО резонансные интегралы приобретают вид:

$$
\begin{aligned}
\beta_{\mu i} &= \sum_L \beta_{\mu L} c_{iL} \\
\beta_{\mu L} &= \sum_\alpha c_{L\alpha}\beta_{\mu\alpha} = \sum_\alpha \beta_{\mu\alpha} \sum_i c_{iL}c_{i\alpha} = \sum_i c_{iL} \sum_\alpha c_{i\alpha}\beta_{\mu\alpha} = \sum_i c_{iL}\beta_{\mu i}
\end{aligned} \tag{11}
$$

Теперь подставим $\beta_{\mu i}$ в выражение для $W^{cov}_{\mu\nu}$ (8) (далее резонансные интегралы $\beta_{\mu i}$ и $\beta_{\mu L}$ относятся соответственно к базисам КМО и ЛМО) и получим:

$$
\begin{aligned}
W^{cov}_{\mu\nu} &= -\sum_i \beta_{\mu i}\beta_{\nu i}\left(\frac{1-n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}}\right) = \\
&= -\sum_{LL'} \beta_{\mu L}\beta_{\nu L'} \sum_i c_{iL}c_{iL'}\left(\frac{1-n_i}{I_d - g_{di} + \epsilon_i} - \frac{n_i}{-A_d - g_{di} - \epsilon_i}\right) \\
&= \sum_{LL'} \beta_{\mu L}\beta_{\nu L'}\{G^{ret}_{LL'}(I_d) + G^{adv}_{LL'}(A_d)\}
\end{aligned} \tag{12}
$$

Унитарное преобразование от базиса КМО к базису ЛМО l-системы не изменяет ковалентного вклада в ЭКП.

Рассмотрим теперь возможные приближенные способы суммирования по локальным состояниям в (12). Согласно нашим численным данным, резонансные интегралы $\beta_{\mu L}$ между d-орбиталями и НП донорных атомов в $10 \div 100$ раз превосходят резонансные интегралы d-орбиталей с любой другой ЛМО и, таким образом, доминируют в резонансном взаимодействии d- и l-систем. Возможны следующие варианты приближенного расчета $W^{cov}_{\mu\nu}$ на основании формулы (12):

1. Сумма по всем парам индексов L, L' (12) (точная – эквивалентно (5));
2. Сумма по парам индексов $L, L' \in \Lambda$, принадлежащим одному лиганду Λ;
3. Сумма по диагональным парам локальных состояний с $L' = L$;
4. Сумма диагональных вкладов $L' = L$, одних неподеленных пар.

Был рассмотрен ряд октаэдрических комплексов $[M(NH_3)_6]^{2+}$, $[M(py)_6]^{2+}$ и $[M(H_2O)_6]^{2+}$, где M = Fe, Co, Ni. Величина ковалентного вклада в $10Dq$ (параметр расщепления d-орбиталей кристаллическим полем в октаэдрических комплексах) использовалась как показатель качества приближенного расчета. Результаты приведены в таблице 3 для трех серий комплексов. На основе этих данных мы заключаем, что имеется несколько возможностей для аппроксимации (7), (12) путем ограничения суммы по парам L, L', где обе ЛМО локализованы на одном и том же лиганде Λ. Все они почти эквивалентны по точности, но метод 4 является наиболее экономичным и удобным для дальнейшего анализа. В любом случае ошибка в оценке расщепления не превышает 0.1 eV. Эта точность приближения сопоставима с точностью самого́ метода ЭКП.

Приближение 4 формально соответствует выражению:

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{\Lambda} \sum_{L \in \Lambda} \beta_{\mu L} \beta_{\nu L} G_{LL}^{adv}(A_d) \tag{13}$$

где индекс Λ нумерует лиганды, индекс L - НП, локализованные на донорном атоме Λ-го лиганда, и учтено то обстоятельство, что, поскольку в НП дают вклад только заполненные МО, то в выражение (12) дает вклад только опережающая функция Грина. Таким образом, мы приходим к локальной формулировке теории ЭКП.

Теперь мы можем установить соотношение между методами МУП и ЭКП. Согласно МУП [10] кристаллическое поле есть сумма статического и динамического вкладов:

$$V_{\mu\nu} = \langle d_\mu | V | d_\nu \rangle = (V_{\mu\nu})_{stat} + (V_{\mu\nu})_{dyn} \tag{14}$$

С другой стороны, матричные элементы кристаллического поля в МУП выражаются в терминах *ячеечного разложения* [10]:

$$V_{\mu\nu} = \sum_l v_{\mu\nu}^l = \sum_l (v_{\mu\nu}^l)_{stat} + \sum_l (v_{\mu\nu}^l)_{dyn} \tag{15}$$

где суммирование ведется по всем ячейкам [10], которые не определены однозначно. Согласно МУП ячеечные вклады в матричный элемент кристаллического поля $v_{\mu\nu}^l$ связаны с ячеечными параметрами МУП e_λ^l соотношением:

$$\begin{gathered} v_{\mu\nu}^l = \textstyle\sum_\lambda R_{\mu\lambda}^{l+} e_\lambda^l R_{\lambda\nu}^l \\ \mathbf{v}^l = \mathbf{R}^{l+} \mathbf{e}^l \mathbf{R}^l \end{gathered} \tag{16}$$

Коэффициенты $R^l_{\lambda\mu}$ суть элементы унитарной матрицы $\mathbf{R}^l$, которая преобразует d-орбитали при повороте глобальной (лабораторной) системы координат (ГСК) к локальной системе координат, связанной с лигандом l и выбираемой так, чтобы ее ось Oz соединяла атом металла с донорным атомом лиганда (ДСК - двухатомная система координат). Матрица $\mathbf{e}^l$ диагональна; ее собственные значения e^l_λ нумеруются индексом λ, принимающим значения $\sigma, \pi_x, \pi_y, \delta_{xy}, \delta_{x^2-y^2}$ в соответствии с симметрией d-орбиталей металла относительно локальной оси z [10, 23].

Связь ЭКП и МУП состоит в том, что матричные элементы, определенные формулами (4), (13), (14), (15), должны быть равны. Мы идентифицируем кулоновское слагаемое метода ЭКП (4) со статическим вкладом МУП, а ковалентный вклад $W^{cov}_{\mu\nu}$ метода ЭКП в форме (13) – с динамическим вкладом МУП. Далее, мы отождествляем индекс l (для ячеек) с индексом Λ (для лигандов). В соответствии с этим мы можем переписать (13) как

$$W^{cov}_{\mu\nu} = \sum_{\Lambda} (v^\Lambda_{\mu\nu})_{dyn}; \tag{17}$$

где

$$(v^\Lambda_{\mu\nu})_{dyn} = \sum_{L\in\Lambda} \beta_{\mu L}\beta_{\nu L} G^{adv}_{LL}(A_d) \tag{18}$$

и аналогично для статического вклада

$$(v^\Lambda_{\mu\nu})_{stat} = \sum_{L\in\Lambda} (P_{LL} - Z_L) V^L_{\mu\nu} \tag{19}$$

Найдем теперь ковалентный вклад в параметры МУП e^l_λ. Обращая соотношение между матрицей вкладов в кристаллическое поле $\mathbf{v}^\Lambda$ и диагональной матрицей параметров МУП $\mathbf{e}^\Lambda$, получаем:

$$\mathbf{R}^\Lambda \mathbf{v}^\Lambda \mathbf{R}^{\Lambda+} = \mathbf{e}^\Lambda \tag{20}$$

Разделяя динамические и статические вклады, имеем:

$$\mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{dyn} \mathbf{R}^{\Lambda+} = (\mathbf{e}^\Lambda)_{dyn}$$
$$\mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{stat} \mathbf{R}^{\Lambda+} = (\mathbf{e}^\Lambda)_{stat}$$

откуда:

$$\begin{aligned}(v_{\mu\nu}^{\Lambda})_{dyn} &= \sum_{L\in\Lambda}\beta_{\mu L}^{\Lambda}G_{LL}^{adv}(A_d)^{\Lambda}\beta_{\nu L}^{\Lambda} \\ (e_{\lambda}^{\Lambda})_{dyn} &= \sum_{\mu\nu}R_{\lambda\mu}^{\Lambda}[\sum_{L\in\Lambda}\beta_{\mu L}^{\Lambda}G_{LL}^{adv}(A_d)^{\Lambda}\beta_{\nu L}^{\Lambda+}]R_{\nu\lambda}^{\Lambda+}\end{aligned} \tag{21}$$

где $\beta_{\mu L}^{\Lambda}$ – пять компонент вектора резонансных интегралов между L-той ЛМО и d-АО металла в ГСК. Если мы выразим через них компоненты вектора резонансных интегралов между d-АО металла и L-той ЛМО $\mathbf{t}^L$ в ДСК:

$$t_{\lambda}^{L} = \sum_{\mu} R_{\mu\lambda}\beta_{L\mu}. \tag{22}$$

то уравнение (21) приобретёт вид:

$$e_{\lambda}^{\Lambda} = \sum_{L\in\Lambda} t_{\lambda}^{L}G_{LL}^{adv}(A_d)t_{\lambda}^{L+} \tag{23}$$

Выражение (23) определяет параметры МУП через величины, которые могут быть вычислены в локальном варианте метода ЭКП. Диагональная матрица параметров МУП $\mathbf{e}^{\Lambda}$ определяется видом вектора резонансных интегралов $\mathbf{t}^L$, $L \in \Lambda$ в ДСК. Их величины зависят от направления оси z, соединяющей ион переходного металла и донорный атом, а также от типа перекрывания (λ) и межатомного расстояния металл-донорный атом. Пусть в ДСК вектор $\tilde{\mathbf{c}}_L$ с компонентами $\tilde{c}_{Ls}$, $\tilde{c}_{Lx}$, $\tilde{c}_{Ly}$, и $\tilde{c}_{Lz}$ представляет разложение НП по АО донорного атома (здесь мы принимаем, что каждый донорный атом вносит одну s-, и три p-АО в базис АО комплекса). Тогда вектор t_{λ}^{L} может быть легко выражен через резонансные интегралы между d-АО металла и АО донорного атома $\beta_{\mu\alpha}$ в той же ДСК ($\mu = z^2, x^2-y^2, xz, xy, yz$ $\alpha = s, x, y, z$):

$$\begin{aligned}t_{\sigma}^{L} &= \tilde{c}_{Ls}\beta_{z^2,s} + \tilde{c}_{Lz}\beta_{z^2,p_z} \\ t_{\pi x}^{L} &= \tilde{c}_{Lx}\beta_{xz,x} \\ t_{\pi y}^{L} &= \tilde{c}_{Ly}\beta_{yz,y}\end{aligned} \tag{24}$$

Слагаемые δ-симметрии не появляются, если только d-орбитали не включены в базис лигандных АО. Заметим также, что вес (коэффициент) s-функции в разложении НП является инвариантом, так что для любой системы координат

$\tilde{\mathbf{c}}_{Ls} = \bar{\mathbf{c}}_{Ls}$. Коэффициенты ЛМО-АО для p-АО в ДСК $\tilde{\mathbf{c}}_{Lp}$ не являются инвариантами молекулярной электронной структуры. Однако они могут быть выражены через инвариантный трехкомпонентный вектор коэффициентов вкладов p-АО в НП $\bar{\mathbf{c}}_{Lp}$ в лигандно-фискированной системе координат (ЛФСК). Последняя не совпадает ни с ГСК, ни с ДСК. Она жестко связана с лигандом как, например, система главных осей тензора инерции изолированного лиганда. Мы предполагаем, что установлено некоторое фиксированное правило для выбора такой ЛФСК. Тогда соотношение между $\tilde{\mathbf{c}}_{Lp}$ и $\bar{\mathbf{c}}_{Lp}$ имеет вид:

$$\tilde{\mathbf{c}}_{Lp} = \mathcal{R}_{\Lambda}\bar{\mathbf{c}}_{Lp} \tag{25}$$

где $\mathcal{R}_{\Lambda}$ - матрица вращения, совмещающая ДСК и ЛФСК лиганда Λ. Уравнение (25) дает возможность преобразовать инвариантные коэффициенты разложения НП в ЛФСК в аналогичные коэффициенты в ДСК, определенной геометрией комплекса.

Теперь мы ограничим наше рассмотрение комплексами, где каждый донорный атом несет единственную НП. Рассмотрим сначала такие геометрии, где ось z ЛФСК совпадает с осью z ДСК, а оси (x и y) в обеих системах параллельны. При этих предположениях элементы t^L_λ вектора $\mathbf{t}^L$ отличны от нуля только для $\lambda = \sigma$. Компонент t^L_σ вектора t^L для каждой НП имеет вид (24). Если лиганд повернут вокруг произвольной оси, проходящей через донорный атом, то имеют место следующие соотношения: $\tilde{c}_{Ls} = \bar{c}_{Ls}$, $\tilde{c}_{Lz} = \bar{c}_{Lz}\cos\theta$, $\tilde{c}_{Lx} = \bar{c}_{Lz}\sin\theta\cos\phi$, $\tilde{c}_{Ly} = \bar{c}_{Lz}\sin\theta\sin\phi$, где θ - полярный угол между осью z ДСК и ЛФСК, а ϕ - азимутальный угол между проекцией оси z на плоскость xy ДСК и осью x ЛФСК. В этом случае

$$\begin{aligned} t^L_\sigma = \bar{c}_{Ls}\beta_{z^2,s} \quad + \quad & \bar{c}_{Lz}\beta_{z^2,z}\cos\theta + \bar{c}_{Lx}\beta_{xz,x}\sin\theta\cos\phi + \\ & +\bar{c}_{Ly}\beta_{yz,y}\sin\theta\sin\phi \end{aligned}$$

Принимая во внимание все сказанное, мы можем выписать выражение для параметра МУП e_σ лиганда Λ как функцию полярного и азимутального углов поворота θ, ϕ лиганда Λ:

$$
\begin{aligned}
e_\sigma^\Lambda \quad = \quad & (\bar{c}_{Ls}\beta_{z^2s} + \cos\theta\bar{c}_{Lz}\beta_{z^2z} + \bar{c}_{Lx}\beta_{xz,x}\sin\theta\cos\phi + \\
& +\bar{c}_{Ly}\beta_{yz,y}\sin\theta\sin\phi)^2 G_{LL}^{adv}(A_d)
\end{aligned} \tag{26}
$$

где индекс L обозначает НП лиганда Λ. В формуле (26) резонансные интегралы β_{z^2s} и β_{z^2z} в ДСК зависят только от расстояния металл - донорный атом. Веса АО $\bar{c}_{Ls}$, $\bar{c}_{Lz}$, $\bar{c}_{Ly}$, $\bar{c}_{Lx}$ донорного атома в разложении НП и вклады различных МО l-системы в НП фиксированы электронной структурой l-системы.

Мы рассчитали параметры e_σ и e_π по формулам (23) и (26). Результаты представлены в таблице 4. Имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями $10Dq$ для октаэдрических комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Сопоставление экспериментальных данных таблицы 4 с расчетными значениями e_σ проводилось с использованием формулы:

$$e_\sigma = 10Dq/3$$

пригодной для октаэдрических комплексов без π-донорных лигандов. Были получены совпадающие значения $10Dq$ с ошибкой в пределах 1000 см$^{-1}$, которая имеет порядок ошибки самого метода ЭКП.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние π-перекрывания лигандов с металлом, был рассмотрен октаэдрический ион $[Ni(py)_6]^{2+}$, для которого значение $10Dq$ известно из эксперимента [24]. Если учитывается вклад только НП по формуле (26), то значение e_σ и соответствующее значение $10Dq$ находятся в согласии с экспериментом. При учете как НП, так и π, π^*-ЛМО, локализованных на донорном атоме главным образом, мы получаем ненулевое значение e_π (значение e_σ остается неизменным). Для всех рассматриваемых ниже комплексов такой расчет (с включением π, π^*-ЛМО в сумму (23)) также позволяет получить ненулевые значения e_π. Полученное значение $10Dq$ хорошо согласуется с результатами, полученными стандартным методом ЭКП в настоящей работе.

Тетрагональный комплекс $[Ni(py)_4Cl_2]$ можно сопоставить со своим октаэдрическим аналогом $[Ni(py)_6]^{2+}$. Полученные по формуле (26) значения параметров $e_\sigma(py)$ и $e_\sigma(Cl)$ удовлетворительно согласуются с извлеченными из эксперимента значениями параметра асимметрии кристаллического поля DS, известного в теории нормированных сферических гармоник [24]. Для комплексов тетрагональной симметрии параметр DS следующим образом связан с параметрами МУП [24]:

$$DS = -2[e_\sigma(L) + e_\pi(L) - e_\sigma(Z) - e_\pi(Z)]$$

где Z и L обозначают аксиальный и экваториальный лиганды соответственно. Заметим, что вычисленное для лиганда пиридина в $[Ni(py)_4Cl_2]$ значение e_σ лишь незначительно отличается от значения e_σ для пиридина в $[Ni(py)_6]^{2+}$, что свидетельствует о переносимости полученных нами значений e_σ, по крайней мере для комплексов одного металла.

Комплекс $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ также имеет тетрагональную симметрию. Полученные по формуле (26) значения $e_\sigma(py)$ и $e_\sigma(NCS)$ удовлетворительно согласуются с извелченными из эксперимента значением параметра Мак-Клура dσ, который выражается через параметры МУП следующим образом [24]:

$$d\sigma = (3/4)(e_\sigma(Z) - e_\sigma(L))$$

Заметим, что значения параметров e_σ для пиридина в комплексах разных металлов $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ существенно отличаются. Из формул (23),(26) следует, что характеристики самой молекулы пиридина входят в выражение для e_σ через диагональный матричный элемент функции Грина НП, тогда как природа металла оказывает влияние на e_σ через величину сродства к электрону d-оболочки A_d и через величины резонансных интегралов $\beta_{\mu L}$. Численные данные свидетельствуют о том, что резонансные интегралы β_{FeN} и β_{NiN} в комплексах $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ отличаются примерно в 1.5 раза, что находится в согласии с разницей в величинах e_σ для лиганда пиридина в этих комплексах, с учетом квадратичной зависимости e_σ от β в (23).

Обсуждение В настоящей работе модифицирована полуэмпирическая теория ЭКП, которая позволяет для разнообразных КПМ вычислять с хорошей точностью кристаллическое поле, индуцированное лигандным окружением. Предложенная в настоящей работе локальная форма ЭКП позволяет выразить кристаллическое поле как сумму вкладов НП отдельных лигандов. Это позволило нам найти явные формулы для параметров МУП, которые дают возможность вычислить эти величины, обеспечивая при этом удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Выражения для параметров МУП были найдены путем отождествления локальных компонентов ЭКП с ячеечными вкладами в теории МУП. Как оказалось, такой способ позволяет воспроизвести экспериментальные значения параметров МУП e_λ в пределах 10% точности. В стандартном формализме МУП величины e_λ являются специфичными для каждой пары лиганд-металл. Их зависимость от расстояния металл-лиганд и других геометрических параметров комплекса не может быть оценена. В рамках нашего подхода эти величины могут быть вычислены для произвольного расположения лигандов вокруг центрального атома переходного металла.

Авторы приносят глубокую благодарность И.В.Плетнёву за ценные обсуждения.

Литература

[1] *Burkert U., Allinger T.* // Molecular Mechanics. ACS, Washington, D.C. 1982.

[2] *Comba P., Hambley T.W.* // Molecular modelling. VCH, Weinheim. 1995.

[3] *Дарховский М.Б., Чугреев А.Л.* // Хим. Физика. 1999. Т.18(1). С.73.

[4] *König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K.* // Chem. Rev. 1985. V.85. P.219

[5] *Gütlich P.* // Struct. Bond. 1981. V.44. P.83.

[6] *Чугреев А.Л.* // Хим. Физика. 1997. Т.16 (6). С.62

[7] *Tchougréeff A.L.* // The effective crystal field methodology as used to incorporate transition metals into molecular mechanics, in Molecular modeling and dynamics of bioinorganic systems (eds. Banci L., Comba P.): NATO ASI workshop, Kluwer, 1997. P.217.

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

[9] *Deeth R., Paget V.* // J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1997. P.537.

[10] *Gerloch M., Wooley R.G.* // Struct. Bond. 1983. P.371.

[11] *Чугреев А.Л.* // Хим. Физика. 1998. Т.17 (6). С.62.

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

[13] *Tchougréeff A.L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, V.1. (в печати).

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

[15] *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. Quant. Chem. V.57. P.663. 1996.

[16] *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. Quant. Chem. V.58. P.161. 1996.

[17] *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Ж. Физ. Хим. 1994. Т.68. С.1256

[18] *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Ж. Физ. Хим. 1994. Т.68. С.1264

[19] *Thouless D.J.* The quantum mechanics of many-body system. Academic Press, NY, 1972

[20] *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Наука, 1958.

[21] *Perkins P.G., Stewart J.J.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans.(II). 1982. V.78. P.285.

[22] *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V.10. P.221.

[23] *Shaeffer C.E.* // Struct. Bond. 1968. V.5. P.68.

[24] *Lever A.B.P.* Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam, Elsevier Science, 1984.

Комплекс	Вес (квадрат амплитуды) АО в ЛМО
$Fe(py)_6$	$0.387(N_s), 0.539(N_{p_z}), 0.03(Fe_{4s}), 0.025(Fe_{4p})$
$Co(NH_3)_6$	$0.305(N_s), 0.61(N_{p_z}), 0.036(Co_{4s}), 0.03(Co_{4p})$
$Ni(NH_3)_6$	$0.305(N_s), 0.613(N_{p_z}), 0.038(Ni_{4s}), 0.04(Ni_{4p})$
$Fe(H_2O)_6$	$0.29(O_s), 0.66(O_{p_z}), 0.028(Fe_{4s}), 0.019(Fe_{4p})$
$Co(H_2O)_6$	$0.29(O_s), 0.66(O_{p_z}), 0.03(Co_{4s}), 0.025(Co_{4p})$

Таблица 1: ЛМО-АО коэффициенты в октаэдрических комплексах Co (II), Fe (II), Ni (II).

Комплекс	Процентный вклад МО в НП	Энергия МО, а.е.
$Fe(py)_6$	5	-1.76
	9	-1.71
	3	-1.613
	3	-1.368
	4	-1.35
	5	-1.26
	5	-1.21
	4	-0.95
	4	-0.88
	12	-0.88
	9	-0.87
	3	-0.87
	6	-0.76
	3	-0.75
	10	-0.72
	9	-0.70

Комплекс	Процентный вклад МО в НП	Энергия МО, а.е.
$Co(NH_3)_6$	4	-1.92
	4	-1.86
	4	-1.86
	4	-1.7
	10	-1.15
	20	-0.997
	20	-0.997
	28	-0.968
$Fe(H_2O)_6$	5	-1.987
	12	-1.94
	7	-1.82
	12	-1.143
	14	-1.07
	25	-1.054
	25	-1.054

Таблица 2: ЛМО-МО коэффициенты в октаэдрических комплексах Co (II), Fe (II), Ni (II).

$[M(NH_3)_6]^{2+}$	Fe	Co	Ni
(1)		1.242	1.315
(2)		1.041	1.05
(3)		1.214	1.216
(4)		1.216	1.226
$[M(py)_6]^{2+}$	Fe	Co	Ni
(1)	0.8704	1.2	1.263
(2)	0.788	1.044	1.100
(3)	0.891	1.201	1.16
(4)	0.919	1.2	1.145
$[M(H_2O)_6]^{2+}$	Fe	Co	Ni
(1)	1.116	1.111	1.028
(2)	1.032	1.004	0.905
(3)	1.274	1.238	1.14
(4)	1.222 (1.257)	1.198	1.085

Таблица 3: Сравнение различных приближенных схем суммирования формулы (12)

Complex	e_σ^{dyn}	e_π^{dyn}	e_σ^{stat}	$10Dq_{AOM}$	$10Dq_{ECF}$	$10Dq_{exp}$
$Co(NH_3)_6^{2+}$	3352	-	30	10050	10250	10100
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	3440	-	25	10320	10500	10800
$Ni(py)_6^{2+}$	3150	-	35	9750	10360	10150
(только НП)						
$Ni(py)_6^{2+}$	3150	160	35	9210	10360	10150
(НП,π-ЛМО)						
$Ni(py)_4Cl_2$	3600 (py)	-	30	-800(DS)	-	-2352(DS)
(только НП)	3200 (Cl^-)					
$Ni(py)_4Cl_2$	3600 (py)	150 (py)	30	-1100(DS)	-	-2352(DS)
(НП,π-ЛМО)	3200 (Cl^-)					
$Fe(py)_4(NCS)_2$	1550(py)	-	40	970(dσ)		600(dσ)
(только НП)	2830(NCS)					
$Fe(py)_4(NCS)_2$	1600(py)	80(py)		-	-	-
(НП,π-ЛМО)	3000(NCS)	200(NCS)		1050(dσ)		600(dσ)

Таблица 4: Оценки параметров МУП (динамическая и статическая часть). Значения $10Dq_{AOM}$ (в см$^{-1}$) вычислены из стандартного уравнения МУП