

УДК 541.6+539.194

И.Л. ЗИЛЬБЕРБЕРГ, Г.М. ЖИДОМИРОВ

**РАСЧЕТ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ХРОМАТ-ИОНА
ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ NDDO/МС**

Разработан новый полуэмпирический метод расчета возбужденных состояний комплексов переходных металлов, основанный на использовании метода конфигурационного взаимодействия, полуэмпирического метода NDDO/МС для получения основного состояния, специально подобранного из оптических спектров переходных элементов набора валентных *spd*-орбиталей слэтеровского типа вместе с соответствующими остоновыми интегралами. Метод тестируется в расчете электронно-возбужденных состояний хромат-иона. Получено хорошее согласие с экспериментальными энергиями вертикальных переходов, а также с результатами *ab initio* расчетов.

Полуэмпирические методы квантовой химии широко используются для исследования электронно-возбужденных состояний комплексов переходных металлов. В основном применяются методы, основанные на приближении INDO Попла. Так, получил широкое распространение метод ZINDO [1], входящий в популярный квантовохимический пакет программ HYPERCHEM. Аналогичный метод CINDO-E/S О.В. Сизовой с соавторами с успехом используется для расчета спектров сложных металлоорганических соединений [2].

В данной работе описан новый метод расчета возбужденных состояний металлокомплексов, состоящий из следующих основных компонент:

- 1) приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (NDDO) в расчете волновой функции основного состояния;
- 2) использование метода конфигурационного взаимодействия (КВ) для получения возбужденных состояний;
- 3) использование эффективных валентных орбиталей слэтеровского типа (ζ_{μ}) и остоновых интегралов $U_{\mu\mu}$ ($\mu = s, p, d$), подобранных из оптических спектров переходных элементов на основе атомной модели с учетом КВ всех конфигураций (*spd*)ⁿ [3].

Метод реализован на основе программы NDDO/МС [4]. Преимуществом приближения NDDO в сравнении с методами INDO уровня является включение всех одноцентровых двухэлектронных интегралов. Это позволяет исключить искусственное вырождение некоторых многоэлектронных состояний при расчете высокосимметричных молекул, появляющееся вследствие отбрасывания части интегралов в приближении CNDO и INDO [1]. Другое важное преимущество приближения NDDO — учет двухцентровых кулоновских интегралов в сравнении с INDO, где все эти интегралы равны между собой и зависят только от типа атомов. Последнее приводит, во-первых, к недооценке (по сравнению с *d*-орбиталями) "отталкивания" диффузных *s*- и *p*-орбиталей металла от заполненных оболочек лигандов. Во-вторых, изотропное двухцентровое кулоновское отталкивание в INDO приводит

к тому, что расщепление d -оболочки в поле лигандов определяется фактически только резонансным взаимодействием. Это обуславливает слишком сильную зависимость энергий $d-d$ -переходов от резонансного параметра, что является причиной разделения параметризации INDO на "спектроскопическую" и "геометрическую".

В методе NDDO/МС двухэлектронные интегралы рассчитывают аналитически в базисе spd -функций слэтеровского типа. Это сближает данный метод с неэмпирическими методами и позволяет рассчитывать как органические молекулы, так и соединения переходных элементов на одном уровне приближений. При этом время расчета приблизительно пропорционально N^2 (где N — размер базиса), что является существенным преимуществом перед эмпирическими методами, имеющими временную зависимость порядка N^4 .

В целях тестирования нового метода в данной работе были рассчитаны низшие возбужденные состояния хромат-иона CrO_4^{2-} . Это соединение, как и MnO_4^{2-} , является одним из наиболее интересных комплексов с электронной конфигурацией металла d^0 , хорошо изученных экспериментально и теоретически [5—7]. Параметры, подобранные для расчета хромат-иона, основаны на эффективных слэтеровских орбиталях, полученных из оптических спектров атомов (табл. 1).

Тетраэдрический комплекс CrO_4^{2-} был рассчитан с длиной связи Cr—O, равной усредненной экспериментальной величине $1,65 \text{ \AA}$ [7]. Полученные орбитальные энергии в расчете основного состояния CrO_4^{2-} приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены результаты расчетов вертикальных переходов в хромат-анионе методом однократного КВ в рамках NDDO/МС. Для генерирования однократно возбужденных состояний использовано пространство, состоящее из занятых орбиталей $2t_2, 2a_1, 1e, 3t_2, t_1$ и всех свободных. Включение в активное пространство наинизших занятых орбиталей $1a_1$ и $1t_2$, а также диффузных $4s$ - и $4p$ -орбиталей не приводит к существенному изменению результатов. Для сравнения в табл. 3 приведены результаты *ab initio* расчетов в рамках теории SAC-CI [6], методом

Т а б л и ц а 1
Параметры метода NDDO/МС

| Параметр ¹ | Cr | O |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|
| $-U_{ss}$, эВ | 50,93 | 104,668 ⁴ |
| $-U_{pp}$, эВ | 40,44 | 79,758 |
| $-U_{dd}$, эВ | 79,32 | — |
| I_s , эВ | 6,766 | 32,33 |
| I_p , эВ | 3,870 | 15,79 |
| I_d , эВ | 8,240 | — |
| ζ_s , а.е. | 1,32 | 2,1925 |
| ζ_p , а.е. | 1,32 | 1,9604 |
| ζ_d , а.е. | 2,470 | — |
| a_s , а.е. | 1,032349 ² | 0,7107 |
| a_p , а.е. | 0,803030 | 0,6967 |
| a_d , а.е. | 1,018461 | — |
| α , \AA^{-1} | -1,284 | 1,953647 |
| β^{sp} | 0,1 | 0,858503 |
| β^d | -0,05 | — |
| δ^{sp} | 0,638642 ³ | 0,361358 |
| δ^d | 0,638642 | — |
| s^π | 1,0 | 1,065321 |
| s^δ | 1,0 | — |

¹ Подробное объяснение обозначений параметров приведено в работе [4]. Данная параметризация получена для нулевой кулоновской дырки, использованной в [4].

² Масштабирующие множители, дающие слэтеровские экспоненты в расчетах матричных элементов КВ, равны подобранным из спектров атомов [3].

³ Параметр, определяющий "степень" ортогонализации основного гамильтониана, выбран равным $1-\delta^{sp}(O)$.

⁴ Параметры U_{ss} и U_{pp} выбраны так, чтобы обеспечить воспроизведение экспериментального сродства к электрону атома кислорода (1,465 эВ).

Т а б л и ц а 2

Молекулярные орбитали CrO_4^{2-} в основном состоянии 1A_1 в расчете методом NDDO/MC

| Молекулярная орбиталь | Характер ¹ | Энергия, эВ |
|-----------------------|-----------------------|-------------|
| Занятые орбитали | | |
| $1a_1$ | O(2s)+Cr(4s) | -29,02 |
| $1t_2$ | O(2s)+Cr(3d) | -27,50 |
| $2a_1$ | O(2sp) | -4,92 |
| $2t_2$ | O(2p)+Cr(3d) | -5,46 |
| $1e$ | O(2p)+Cr(3d) | -4,26 |
| $3t_2$ | O(2p)+Cr(3pd) | -2,91 |
| t_1 | O(2p) | -1,67 |
| Незанятые орбитали | | |
| $2e$ | Cr(3d)-O(2p) | 6,41 |
| $4t_2$ | Cr(3d)-O(2p) | 8,38 |
| $3a_1$ | Cr(4s) | 11,89 |
| $5t_2$ | Cr(4p) | 12,25 |

¹ Знаки + и - обозначают связывающую и антисвязывающую комбинации орбиталей соответственно.

Значения "привязаны" к молекулярным орбиталям, полученным в данной работе.

переходного состояния (TS) на основе теории функционала плотности [7], а также экспериментальные максимумы полос поглощения [8]. Неэмпирические расчеты, цитируемые в данной работе, проделаны в расширенных валентно-расщепленных базисах, что, очевидно, дает отличную от полученной в данной работе картину распределения молекулярных орбиталей. Так, в расчетах Накатсуджи с соавторами низшими свободными орбиталями оказываются $4p$ - и $4s$ -орбитали хрома, тогда как в нашем расчете ими оказываются (в полном соответствии с традиционными представлениями) расщепленные $3d$ -орбитали хрома (см. табл. 2). Для удобства сравнения электронных конфигураций, дающих наибольшие вклады в данное возбужденное состояние, в табл. 3 все обозначения

Т а б л и ц а 3

Вертикальные переходы из основного состояния CrO_4^{2-} (в 1000 см^{-1})

| Состояние | Данная работа (конфигурация) | SAC/SAC-CI [6] (конфигурация) | TS/DFT [7] (конфигурация) | Экспериментальный максимум поглощения [8] |
|----------------|---------------------------------|--|---------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $^1A_1(t_1^6)$ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | |
| 1T_1 | 24,0 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 23,8 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 28,35 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 23,8 (слабый) |
| 1T_2 | 27,6 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 27,5 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 29,37 ($t_1 \rightarrow 2e$) | 27,3 (сильный) |
| 2T_1 | 28,9 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | 31,4 ($t_1 \rightarrow 4s$) | | |
| 1E | 28,3 ($1e \rightarrow 2e$) | 33,1 ($t_1 \rightarrow 4t_2$) ($t_1 \rightarrow 4p$) | | |
| 1A_2 | 25,3 ($1e \rightarrow 2e$) | 36,9 ($t_1 \rightarrow 4p$) ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | | |
| 2T_2 | 37,3 ($1e \rightarrow 4t_2$) | 33,6 ($t_1 \rightarrow 4p$) ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | 39,02 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | 36,8 (сильный) |

О к о н ч а н и е т а б л . 3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|-------------------------------------|---|--|----------------|
| 3^1T_1 | 33,3 ($1e \rightarrow 4t_2$) | 33,5 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | 38,8 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | |
| 3^1T_2 | 40,7 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | 36,4 ($3t_2 \rightarrow 2e$) | 41,49 ($3t_2 \rightarrow 4s(\text{Cr})$) | (40,0) (плечо) |
| 2^1E | 43,9 ($1t_1 \rightarrow 4t_2$) | 37,3 ($1a_1 \rightarrow 2e$) | | |
| 2^1A_2 | 45,9 ($1t_1 \rightarrow 4t_2$) | 46,5 ($t_1 \rightarrow 4t_2$) ($t_1 \rightarrow 4p$) ($1e \rightarrow 2e$) | | |
| 4^1T_1 | 40,9 ($1t_1 \rightarrow 4s$) | 36,9 ($t_1 \rightarrow 4p$) ($3t_2 \rightarrow 2e$) ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | 47,03 ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | |
| 1^1A_1 | 40,6 ($1e \rightarrow 2e$) | 44,0 ($3t_2 \rightarrow 4p$) ($2a_1 \rightarrow 4s$) ($3t_2 \rightarrow 4t_2$) | | |
| 5^1T_1 | 45,1 ($2t_2 \rightarrow 2e$) | 45,8 ($3t_2 \rightarrow 4t_2$) ($3t_2 \rightarrow 4p$) | 52,39 ($3t_2 \rightarrow 4t_2$) | |
| 4^1T_2 | 45,0 ($3t_2 \rightarrow 4s$) | 41,2 ($3t_2 \rightarrow 4s$) | 41,77 ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | |
| 5^1T_2 | 50,2 ($3t_2 \rightarrow 4t_2$) | 46,3 ($3t_2 \rightarrow 4s$) ($t_1 \rightarrow 4p$) ($3t_2 \rightarrow 4p$) | 51,23 ($3t_2 \rightarrow 4t_2$) | (50,0) (плечо) |
| 6^1T_2 | 52,0 ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | 48,8 ($3t_2 \rightarrow 4p$) ($t_1 \rightarrow 4t_2$) | | 55,6 (сильный) |
| 7^1T_2 | 70,3 ($t_1 \rightarrow 4p$) | 52,3 ($2t_2 \rightarrow 2e$) | | |

Как видно из табл. 3, энергии вертикальных переходов, рассчитанные в данной работе, близки к экспериментальным максимумам полос поглощения. Отклонения энергий от соответствующих экспериментальных величин для состояний 1^1T_1 , 1^1T_2 , 2^1T_2 , и 3^1T_2 не превышают 700 см^{-1} . Лишь последняя интенсивная полоса поглощения с максимумом при 55560 см^{-1} воспроизведена хуже. Так, состояние 4^1T_2 по нашим расчетам оказалось на 5000 см^{-1} ниже положения низкоэнергетического плеча (при 50000 см^{-1}) данной полосы. Однако в неэмпирическом расчете Накатсуджи с соавторами энергия этого состояния лежит еще ниже. Поэтому вслед за Накатсуджи мы относим лишь следующий разрешенный переход (в 5^1T_2) к описываемому плечу. Состояние 6^1T_2 также оказалось заметно ниже (на 3560 см^{-1}) экспериментальной энергии максимума при 55560 см^{-1} . С другой стороны, следующее состояние 7^1T_2 лежит существенно выше данного максимума.

Сравнение электронных конфигураций, определяющих то или иное возбужденное состояние, в данной работе и в расчетах методом SAC-CI позволяет сделать следующее заключение. Оказываются полностью идентичными конфигурации низ-

колежащих состояний 1^1T_1 , 1^1T_2 и 3^1T_2 . Для большинства же высоколежащих возбужденных состояний электронные конфигурации в нашем расчете отличаются от тех, что дает SAC-CI. Здесь, по-видимому, сказывается различие используемых базисов и активного пространства в расчетах конфигурационного взаимодействия. Так, например, имеется отличие в отнесении близких по энергии экспериментальных максимумов поглощения при 36800 и 40000 см^{-1} . В нашем расчете состояние 2^1T_2 (отвечающее наиболее интенсивному переходу) связано с одноэлектронным переходом $1e \rightarrow 4t_2$, тогда как второй переход (малоинтенсивный) связан с переходом $3t_2 \rightarrow 2e$ (3^1T_2). При этом наш расчет дает удивительную близость к экспериментальным энергиям. Накатсуджи с соавторами получил энергию состояния 2^1T_2 на 3200 см^{-1} ниже пика поглощения. Поэтому эти авторы относят следующее состояние 3^1T_2 ($3t_2 \rightarrow 2e$) к максимуму при 36800 см^{-1} и лишь следующее состояние 4^1T_2 ($3t_2 \rightarrow 4s$) к плечу этой полосы при 40000 см^{-1} .

Как видно из расчетов Накатсуджи с соавторами многие многоэлектронные конфигурации низколежащих состояний соответствуют переносу электрона из занятых орбиталей в диффузные $4s$ - и $4p$ -орбитали хрома (например, в случае состояния 2^1T_2). Эти состояния, по-видимому, являются некоторым неизбежным искусственным порождением расширенного базиса и должны "уходить" вверх по энергии при учете многоэлектронных возбуждений. Сами авторы, однако, настаивают на реальности этих состояний, несмотря на отсутствие соответствующих экспериментальных подтверждений.

Результаты расчетов возбужденных состояний методом переходного состояния в рамках DFT, также приведенные в табл. 3 для сравнения, дают энергии состояний, как правило, завышенные на 2000 см^{-1} по сравнению с экспериментом. Особенностью этих расчетов является близость энергий состояний T_1 и T_2 , порождаемых одной и той же конфигурацией. В данной работе, а также в расчетах методом SAC-CI подобные состояния разделены значительно больше. Такая близость разных по симметрии состояний кажется артефактом используемой в [7] для расчетов возбужденных состояний мультиплетной теории, основанной на DFT.

Сравнение результатов данной работы с теоретическими расчетами из "первых принципов", с одной стороны, а также с экспериментальным спектром поглощения — с другой, дает основание для вывода о возможности предсказывать энергии электронно-возбужденных состояний комплексов переходных металлов на количественном уровне в расчетах методом NDDO. Энергии переходов в нашем методе определяются в основном эффективными слэтеровскими экспонентами и соответствующими основными интегралами. Последнее создает необходимую "свободу" подбора других параметров для воспроизведения геометрии и энергии связей основного состояния, не ухудшая расчеты спектров. В последующих работах мы представим результаты более подробных исследований возбужденных состояний оксианионов, включающих учет двукратных электронных возбуждений, а также расчет энергий возбужденных состояний при искажении геометрии комплексов.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33646 и 96-15-97571).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zerner M., Loew G., Kirchner R., Mueller-Westerhoff U. // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P. 589 – 593.
2. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**. – С. 206 – 210.
3. Зильберберг И.Л., Милов М.А., Жидомиров Г.М. // Там же. – 1999. – **40**. – С. 3 – 12.
4. Filatov M.J., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M. // Int. J. Quant Chem. – 1992. – **44**. – P. 565 – 585.
5. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. – Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo: Elsevier Science Publishers B.V., 1984. – 493 p.
6. Jitsuhiro S., Nakai H., Hada M., Nakatsuji H. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 1029 – 1036.
7. Stückl A.C., Daul C.A., Güdel H.U. // Ibid. – 1997. – **107**. – P. 4606 – 4617.
8. Johnson L.W., McGlynn S.P. // Chem. Phys. Lett. – 1970. – **7**. – P. 618 – 620.

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 5
E-mail: i.l.zilberberg@catalysis.nsk.su

Статья поступила
13 января 1998 г.