

УДК 538.113+535.3

Д.В. ЛЕЩЕВ, В.И. БАРАНОВСКИЙ, О.В. СИЗОВА, А.И. ПАНИН

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ИОНА КРОЙТЦ — ТАУБЕ
[(NH₃)₅Ru — pyz — Ru(NH₃)₅]⁵⁺**

Разработан метод вычисления g -тензора на основе результатов квантовохимического расчета полуэмпирическими методами в многоэлектронном приближении. Проведен расчет g -тензоров комплексов рутения [(NH₃)₅Ru — pyz — Ru(NH₃)₅]⁵⁺ и [(NH₃)₅Ru — pyz]³⁺. На основе сравнения экспериментальных и рассчитанных g -факторов иона Кройтц — Таубе [(NH₃)₅Ru — pyz — Ru(NH₃)₅]⁵⁺ сделан вывод о локализованной электронной структуре этого иона.

ВВЕДЕНИЕ

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко применяется для исследования электронного строения различных молекулярных систем, кристаллов и жидкостей [1, 2]. Извлечение заключенной в спектре ЭПР информации об электронной структуре парамагнитной частицы возможно путем выявления взаимосвязи между предполагаемым видом волновой функции и экспериментально полученными величинами. Подобная взаимосвязь особенно просто выглядит для низкоспиновых конфигураций d^5 . Теория g -тензора для этих конфигураций, впервые предложенная Блини и О'Брайен [3] и развитая затем Хиллом [4], получила широкое распространение [5].

Начиная с самых первых работ вместе с развитием модельных представлений делались попытки применить квантовохимический расчет для анализа спектра ЭПР. Современное развитие вычислительной техники позволяет рассчитать электронную структуру и оптические свойства достаточно сложных молекулярных систем. В данной работе описаны алгоритм расчета g -тензора на основе многоэлектронной волновой функции, полученной полуэмпирическими или *ab initio* методами, и его применение для исследования магнитных свойств комплекса со смешанной валентностью — иона Кройтц — Таубе [(NH₃)₅Ru — pyz — Ru(NH₃)₅]⁵⁺, где pyz — пиразин [6].

Ставится задача выяснить, является ли валентная структура этого иона локализованной или делокализованной [7], т.е. можно ли рассматривать это соединение как комплекс, в котором ионы рутения находятся в разных окислительных состояниях (Ru(II) и Ru(III)), или же неспаренный электрон находится на симметричной молекулярной орбитали (МО), охватывающей оба иона рутения. Экспериментальные данные не позволяют прийти к однозначному заключению, хотя в последних по времени работах делается вывод о симметричной структуре этого иона [8]. Такой же вывод был сделан и на основании ряда квантовохимических расчетов [9 — 11], в частности, попытки получить локализованное решение путем расчетов с несимметричной геометрической структурой не привели к ожидаемому результату [12]. В работе [13] показано, что локализованное решение может

быть получено лишь при учете несимметричности сольватного окружения ионов рутения. При этом оказалось, что правильное значение энергии интервалентного перехода воспроизводится только в случае локализованной структуры. В данной работе была поставлена задача попытаться выяснить состояние неспаренного электрона на основе сравнения результатов квантовохимических расчетов, выполненных для локализованной и делокализованной моделей иона $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru} - \text{pyz} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

ТЕОРИЯ

При описании парамагнитной частицы в магнитном поле рассматривается гамильтониан вида

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{co}} + \hat{H}_3,$$

где \hat{H}_0 — гамильтониан системы без учета спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с магнитным полем; $\hat{H}_{\text{co}} = \zeta \left[\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \right]$ — оператор спин-орбитального взаимодействия; $\hat{H}_3 = (k\hat{L} + g_e \hat{S}) \beta \mathbf{H}$ — оператор Зеемана; ζ — константа спин-орбитального взаимодействия; k — фактор орбитального сокращения; $g_e = 2,0023$ — g -фактор свободного электрона; β — магнетон Бора; \mathbf{H} — напряженность магнитного поля.

Так как величины H_0 и H_{co} , H_3 различаются на несколько порядков [14], можно решать задачу последовательно, рассматривая H_{co} и H_3 как возмущение по отношению к оператору H_0 .

При таком подходе полный расчет g -тензора может быть представлен следующей схемой. На первом этапе производится расчет электронной структуры исследуемого комплекса. Геометрические характеристики для расчета берутся из кристаллографических данных либо квантовохимического расчета с оптимизацией геометрии. Рассчитывается электронный спектр для калибровки параметров окружения.

Далее, используя полученные МО, строится базисный набор детерминантов и ищутся собственные волновые функции оператора H_0 в рамках метода конфигурационного взаимодействия (КВ). На этих функциях строится матрица спин-орбитального взаимодействия оператора H_{co} .

Полученная матрица диагонализуется, и из полученных векторов отбираются два для расчета g -тензора через матричный элемент оператора H_3 по формулам

$$\begin{aligned} g_{iz} &= 2 \langle \Psi^+ | k\hat{L}_i + g_e \hat{S}_i | \Psi^+ \rangle, \\ g_{ix} + ig_{iy} &= 2 \langle \Psi^- | k\hat{L}_i + g_e \hat{S}_i | \Psi^+ \rangle, \\ g_{ix} - ig_{iy} &= 2 \langle \Psi^+ | k\hat{L}_i + g_e \hat{S}_i | \Psi^- \rangle, \end{aligned}$$

$i = x, y, z$. При $S = 1/2$ выбирают векторы, соответствующие минимальному собственному числу и составляющие крэммеров дублет.

РЕАЛИЗАЦИЯ АЛГОРИТМА

В серии работ [15 — 20] сообщалось о создании пакета программ, реализующего полуэмпирические методы в приближениях INDO+CNDO/S. Мы дополнили пакет программным модулем, вычисляющим g -тензор комплексов переходных металлов с использованием результатов работы других программ.

Вначале получают базовые молекулярные спин-орбитали (СМО) $\{\varphi_i\}$ путем решения уравнений Хартри — Фока в приближении INDO методом половинок электрона:

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad \Psi_i = \varphi_i \sigma_i.$$

Наложением необходимых для данной задачи ограничений на заселенности орбиталей строится базисный набор детерминантов, представляемых в форме [19]

$$\Psi_I = | \Psi_{I1} \dots \Psi_{NI} | = | \varphi_{i1} \alpha \dots \varphi_{im} \alpha \varphi_{im+1} \beta \dots \varphi_{im+p} \beta |,$$

$i1, \dots, im$ — номера МО, входящие в детерминант со спиновой функцией α , $im+1, \dots, im+p$ — номера МО, входящие в детерминант со спиновой функцией β . Ограничения представляются в виде максимального и минимального количества электронов, заселяющих каждую из групп МО. Варьируя состав групп МО и их заселенности, можно подбирать оптимальный для задачи базис КВ. Дополнительным ограничением при отборе детерминантов является максимальное значение проекции спинового момента: $M_s = S$.

В полученном базисе решаются уравнения метода КВ. Многоэлектронные волновые функции [19] в виде разложения по базисным детерминантам

$$\Psi_Q = \sum_I A_{QI} \Psi_I = \sum_I A_{QI} | \Psi_{I1} \dots \Psi_{NI} |,$$

их энергии, а также коэффициенты разложения МО по АО, список детерминантов, включенных в расчет, и некоторые другие вспомогательные массивы являются входными данными программы расчета g -тензора.

Последовательным применением оператора понижения начальный базисный набор детерминантов расширяется до полного набора, который содержит детерминанты со всевозможными значениями проекции спинового момента, от S до $-S$:

$$\hat{S}_I^- | \Psi_I \rangle = \hat{S}_I^- | \Psi_{I1} \alpha \dots \Psi_{NI} \beta \rangle = \kappa^{M_s} \sum_I a_{I\beta}^+ a_{I\alpha} | \Psi_I \rangle.$$

Затем каждому состоянию из начального базиса векторов КВ сопоставляется набор вырожденных с ним по энергии состояний, но с разными значениями M_s :

$$\hat{S}_I^- \Psi_Q^{M_s} = \sum_I A_{IQ}^{M_s} \hat{S}_I^- | \Psi_I^{M_s} \rangle = \sum_I A_{IQ}^{M_s} \kappa^{M_s} \sum_I a_{I\beta}^+ a_{I\alpha} | \Psi_I^{M_s} \rangle = \sum_I A_{IQ}^{M_s-1} | \Psi_I^{M_s-1} \rangle.$$

Индекс M_s при Ψ_Q и Ψ_I означает, что данная функция обладает проекцией спинового момента, равной M_s . Суммирование осуществляется по всем таким I , что $\varphi_I \alpha$ включена в Ψ_I , а $\varphi_I \beta$ — нет; κ^{M_s} — нормировочный множитель; $\kappa^{M_s} = \sqrt{S(S-1) - M_s(M_s-1)}$.

В этом полном базисе строится матрица спин-орбитального взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_L^{m_s} | \zeta \hat{L} \hat{S} | \Psi_R^{m'_s} \rangle &= \sum_{k,j} \langle \Psi_L^{m_s} | \zeta_k \hat{L}_j^k \hat{S}_j | \Psi_R^{m'_s} \rangle = \sum_{k,j} \sum_{I,I'} A_{LI} A_{RI'} \langle \Psi_I^{m_s} | \zeta_k \hat{L}_j^k \hat{S}_j | \Psi_{I'}^{m'_s} \rangle = \\ &= \sum_{k,j} \sum_{I,I'} (\zeta_k (I_s)_j^k)_{II'}, \end{aligned}$$

$$\text{где } (\zeta_k (I_s)_j^k)_{II'} = \sum_j (-1)^p \zeta_k (I_s)_{jI, j'I'} = \sum_j (-1)^p \zeta_k \left[\left(I_{ZS_Z}^k + \frac{1}{2} (I_{+S_-}^k + I_{-S_+}^k) \right)_{jI, j'I'} \right],$$

$$\begin{aligned} (l_i^k s_{i'})_{jI, j'I'} &= \langle \Psi_{jI} | l_i^k s_{i'} | \Psi_{j'I'} \rangle = \langle \varphi_{jI} \sigma_{jI} | l_i^k s_{i'} | \varphi_{j'I'} \sigma_{j'I'} \rangle = \\ &= \langle \sigma_{jI} | s_{i'} | \sigma_{j'I'} \rangle \sum_{n, n' \in AO_k} c_{jI, n} c_{j'I', n'} \langle \chi_n | l_i^k | \chi_{n'} \rangle; \end{aligned}$$

p — четность перестановки; $t = Z, +, -$, а $t' = Z, -, +$; индекс k отвечает за суммирование по всем атомам; j и j' — по всем электронам. При суммировании по АО можно искусственно исключать вклады в матричные элементы от p - и s -орбиталей.

В общем виде получающаяся матрица LS -взаимодействия является комплексной. Нахождение ее собственных векторов и собственных чисел производится по методу Хаусхолдера. Собственные числа вещественны и обладают многократным вырождением по проекции полного момента J . Собственные векторы, соответствующие наименьшему собственному числу, составляют крамерсов дублет (при $S = 1/2$). Обозначая их Ψ^+ и Ψ^- ,

$$\Psi^+ = \sum_Q B_Q^+ \Psi_Q, \quad \Psi^- = \sum_Q B_Q^- \Psi_Q,$$

можно записать

$$\begin{aligned} g_{iZ} &= 2 \langle \Psi^+ | k \hat{L}_i + g_e \hat{S}_i | \Psi^+ \rangle = 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^+ B_{Q'}^+ \langle \Psi_Q^{M_s} | k \hat{L}_{ij} + \hat{S}_{ij} | \Psi_{Q'}^{M_s} \rangle = \\ &= 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^+ B_{Q'}^+ \sum_{I, I'} A_{QI} A_{Q'I'} \langle \Psi_I^{M_s} | k \hat{L}_{ij} + g_e \hat{S}_{ij} | \Psi_{I'}^{M_s} \rangle = \\ &= 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^+ B_{Q'}^+ \sum_{I, I'} A_{QI} A_{Q'I'} (k l_{ij} + g_e s_{ij})_{I, I'}, \\ g_{ix} + i g_{iy} &= 2 \langle \Psi^- | k \hat{L}_i + g_e \hat{S}_i | \Psi^+ \rangle = 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^- B_{Q'}^+ \langle \Psi_Q^{M_s} | k \hat{L}_{ij} + \hat{S}_{ij} | \Psi_{Q'}^{M_s} \rangle = \\ &= 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^- B_{Q'}^+ \sum_{I, I'} A_{QI} A_{Q'I'} \langle \Psi_I^{M_s} | k \hat{L}_{ij} + g_e \hat{S}_{ij} | \Psi_{I'}^{M_s} \rangle = \\ &= 2 \sum_j \sum_{Q, Q'} B_Q^- B_{Q'}^+ \sum_{I, I'} A_{QI} A_{Q'I'} (k l_{ij} + g_e s_{ij})_{I, I'}, \\ (k l_{ij} + g_e s_{ij})_{I, I'} &= \sum_{j'} A_{I, I', j, j'} (k (l_i)_{jj'} + g_e (s_i)_{jj'})_{II'} = \\ &= \sum_{j', k} A_{I, I', j, j'} \left[g_e \langle \sigma_{jI} | \hat{S}_i | \sigma_{j'I'} \rangle + k \sum_{n, n' \in AO_k} c_{jI, n} c_{j'I', n'} \langle \chi_{jI} | \hat{L}_i^k | \chi_{j'I'} \rangle \right], \quad i = x, y, z. \end{aligned}$$

Чтобы исключить из расчета параметр, не связанный ни с какими экспериментально получаемыми величинами, кроме g -фактора, коэффициент k полагается равным 1. Ограничение фактора орбитального сокращения сверху единицей приводит к уменьшению области возможных значений наборов компонент g -фактора, но делает расчет данным методом формально независимым от рассчитываемых величин.

Из-за вырожденности векторов Ψ^+ и Ψ^- при выполнении процедуры диагонализации могут быть получены их произвольные линейные комбинации. Отдельная процедура приводит эти векторы к стандартной форме, например, принятой в теории Блини и О'Брайен.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Последние 30 лет внимание как практиков, так и теоретиков в области неорганической химии привлекают к себе многоядерные комплексы переходных металлов со смешанной валентностью. Для использования возможностей контролировать распределение зарядовой плотности в этих соединениях необходимо исследование электронной структуры комплексов и их поведения при внешних воздействиях. Одним из наиболее сложных объектов такого типа является биядерный комплекс иона Ru(II, III) с молекулой пиразина в качестве мостикового лиганда, синтезированный в 1969 г. Кройтцем и Таубе [6]. Несмотря на многочисленные работы, посвященные этому соединению, до сих пор не создана единая картина его электронного строения.

В первых работах по анализу спектра ЭПР соли Кройтц — Таубе авторы предполагали, что электрон полностью локализован на одном из ионов металла и g -факторы могут быть описаны в рамках теории возмущений [22] или теории Блини — О'Брайен [12, 23]. В этом случае рассматриваемая модель соответствует моноядерному комплексу, так как АО второго центра не входят в МО, несущую неспаренный электрон. Авторы [24, 25] попытались учесть АО атома металла уровня e_g в рамках одноцентровой модели по теории Хилла. В дальнейшем были предприняты попытки описать основное состояние как делокализованное между двумя центрами и перейти от однодетерминантного рассмотрения к многодетерминантному [26], учитывая при расчете величину интервалентного перехода. В качестве подгоночных параметров при анализе брались энергии расщеплений в поле лигандов, фактор орбитального сокращения и константа спин-орбитального взаимодействия.

Одним из естественных критериев правильности выбранной модели является переносимость параметров модели на моноядерный комплекс рутения и пиразина [22]. Несмотря на хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных значений g -факторов для иона Кройтц — Таубе, полученные в литературе параметры плохо воспроизводят экспериментальные значения для моноядерного комплекса (что вполне естественно для одноцентровой модели) даже при добавлении еще одного параметра [26].

В работах [13, 27] приведены результаты расчетов некоторых электронных переходов для соли Кройтц — Таубе и комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$. Рассмотрение в рамках однотипных расчетов различных возможных структур соединения и сопоставление рассчитанных для них g -тензоров позволили бы судить о том, какая из моделей (одноцентровая или двуцентровая, симметричная или асимметричная) более точно воспроизводит экспериментальные данные.

РАСЧЕТ

Нами были проведены расчеты g -тензоров для иона Кройтц — Таубе и его моноядерного аналога — комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$. Базовые МО соединений рассчитывали методом половинок электрона в приближении INDO. Затем на полученных МО строилась матрица КВ. Методика выбора активного пространства и построения базиса КВ описана в [27]. Заселенности групп активных МО выбирались следующими:

$$\begin{array}{ccccc} \{\varphi_1\}_{n_1} & \{\varphi_2\}_{n_2} & \{\varphi_3\}_{n_3} & \{\varphi_4\}_{n_4} & \{\varphi_5\}_{n_5} \\ 2n_1-2n_1-1 & 2n_2-2n_2-1 & 2n_3-2n_3-1(2) & 0-1 & 0-1 \end{array}$$

где $\{\varphi_1\}$ — группа занятых МО, содержащая d_σ -орбитали; $\{\varphi_2\}$ — группа занятых π -орбиталей пиразина; $\{\varphi_3\}$ — d_\perp , d_\parallel , d_δ ; $\{\varphi_4\}$ — группа вакантных π -

орбиталей пиразина; $\{\varphi_5\}$ — группа вакантных МО, содержащая d_σ -орбитали; $n_1—n_5$ — количество МО в группе. В расчетах g -тензоры группы $\{\varphi_1\}$, $\{\varphi_2\}$ и $\{\varphi_4\}$, $\{\varphi_5\}$ попарно объединялись для уменьшения размеров базиса.

На основе основного и нескольких возбужденных состояний, полученных в методе КВ, рассчитывали g -тензоры.

Расчет был проведен для симметричной и асимметричных структур волновой функции по аналогии с работой [13]. Полученные данные приведены в табл. 1. Расчеты g -тензоров иона Кройтц — Таубе проводились с использованием следующих подходов:

а) симметричная структура волновой функции с использованием геометрии 1: длина связи $R(\text{Ru} — \text{N}(\text{pyz})) = 2,01 \text{ \AA}$, длины всех связей $R(\text{Ru} — \text{NH}_3) = 2,15 \text{ \AA}$, угол между плоскостью молекулы пиразина и плоскостью $\text{trans-NH}_3 — \text{Ru} — \text{cis-NH}_3$ выбран равным 45° [13, 28];

б) структура волновой функции с нарушенной симметрией, полученная при использовании геометрии 1 при обрыве осциллирующего итерационного процесса в процедуре ССП метода Хартри — Фока;

в) несимметричная структура, полученная при использовании геометрии 1 и различных для двух металлических центров внешнесферных потенциалов ($-1,44$ и $2,88$ эВ). Ввод данных параметров объясняется необходимостью описания влияния растворителя, противоионов и соседних молекул в кристалле. В данном случае это является удобным механизмом получения несимметричной волновой функции. Во всех других случаях, где нет специального упоминания, внешнесферные потенциалы брались равными нулю;

г) несимметричная структура с использованием несимметричной геометрии 2: $R(\text{Ru}^{\text{II}} — \text{N}(\text{pyz})) = 2,01 \text{ \AA}$, $R(\text{Ru}^{\text{III}} — \text{N}(\text{pyz})) = 2,12 \text{ \AA}$, $R(\text{Ru}^{\text{II}} — \text{cis-NH}_3) = 2,13 \text{ \AA}$, $R(\text{Ru}^{\text{II}} — \text{trans-NH}_3) = 2,15 \text{ \AA}$, $R(\text{Ru}^{\text{III}} — \text{cis-NH}_3) = 2,10 \text{ \AA}$, $R(\text{Ru}^{\text{III}} — \text{trans-NH}_3) = 2,09 \text{ \AA}$ [13];

д) несимметричная структура МО, полученных при оптимизации основного и двух возбужденных состояний методом МК ССП для геометрии 1 и внешнесферных потенциалов ($-1,44$ и $2,88$ эВ).

Поскольку вид g -тензора зависит от выбора направлений осей координат, расчет проводился в принятой в литературе системе координат (пиразиновое кольцо лежит в плоскости YZ , вдоль оси Z). Использование схемы заселенностей МО, приведенной в [27] при участии в ней всех d -орбиталей, привело бы к катастрофическому возрастанию размеров базиса КВ. Поэтому в расчетах использовали небольшие базисы КВ, включающие только однократные возбуждения, и такие электронные конфигурации, что группа МО, состоящая из верхних d -орбиталей обоих атомов металла, обязательно несла на себе неспаренный электрон. В качестве сравнительной характеристики при расчете была выбрана энергия интервалентного перехода (IT).

Расчет g -тензора комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$ проводили с использованием геометрии, полученной рентгеноструктурным анализом [29]: $R(\text{Ru} — \text{N}(\text{pyz})) = 2,076 \text{ \AA}$. МО, полученные в результате расчета методом Хартри — Фока, точно совпадают по энергиям с МО, описанными в [27]. Система координат была взята такой же, что и для иона Кройтц — Таубе. Для моделирования окружения использовали внешнесферный потенциал в $3,28$ эВ. В ходе пробных расчетов было найдено, что наилучшее согласие с экспериментальными значениями g -фактора дает использование при расчете методом Хартри — Фока приближения 1,5 электронов (расчет II). Для того чтобы сравнить эти два расчета, проводили вычисление электронного спектра. Полученные данные приведены в табл. 2—7.

Т а б л и ц а 1

Диагональные элементы g -тензора комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$

Расчет	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
I, 3 детерминанта	1,73	2,47	2,43
I, $k_{\text{эф}} = 1, 3$ детерминанта	1,62	2,66	2,54
I, 187 детерминантов	1,70	2,66	2,33
II, 3 детерминанта	0,66	2,75	2,53
II, $k_{\text{эф}} = 1, 3$ детерминанта	0,51	2,88	2,59
II, 151 детерминант	0,47	2,84	2,35
Эксперимент [22]	0,3–0,6	2,65–2,68	2,65–2,68

Т а б л и ц а 2

МО $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$

Расчет I			Расчет II		
№ МО	Энергия, эВ	ЛКАО в МО	№ МО	Энергия, эВ	ЛКАО в МО
38, d_{\perp}	-16,23	$-0,95d_{xz}$	38, d_{\perp}	-16,84	$0,96d_{xz}$
34, d_{δ}	-20,68	$0,92d_{x^2-y^2}+0,19d_{yz}$	36, d_{δ}	-19,13	$-0,96d_{x^2-y^2}$
33, d_{\parallel}	-20,71	$0,92d_{yz}-0,19d_{x^2-y^2}$	35, d_{\parallel}	-19,17	$-0,96d_{yz}$

Т а б л и ц а 3

Энергии и коэффициенты при детерминантах в волновых функциях основного (I) и возбужденных (II, III) состояний $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$

№	Расчет I		Расчет II	
	Энергия, эВ	Коэффициент*	Энергия, эВ	Коэффициент*
3 детерминанта				
I	-12472,98	$-0,98d_{\perp}-0,19d_{\delta}$	-12472,46	$1,00d_{\perp}$
II	-12472,62	$-0,98d_{\delta}+0,19d_{\perp}$	-12472,31	$1,00d_{\delta}$
III	-12472,59	$-1,00d_{\parallel}$	-12472,29	$1,00d_{\parallel}$
187(151) детерминантов				
I	-12473,06	$0,99d_{\perp}$	-12472,87	$-0,98d_{\perp}$
II	-12472,75	$-0,97d_{\delta}-0,18d_{\parallel}$	-12472,76	$-1,00d_{\delta}$
III	-12472,61	$-0,98d_{\parallel}+0,18d_{\delta}$	-12472,70	$-0,98d_{\parallel}$

* В скобках указан номер МО, которая входит в детерминант только с одним электроном.

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и расчетные энергии и интенсивности комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$

Расчет	ΔE , эВ	f , ϵ (M^{-1} , cm^{-1})	Вклады
I, 187 детерминантов	3,84	0,0007	$\pi \rightarrow \pi^*$
	4,47	0,2444	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d_{\perp}$
	4,61	0,0195	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d_{\parallel} \rightarrow d_{\perp}$
	4,93	0,0008	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d_{\parallel} \rightarrow d_{\perp}$
	5,01	0,0111	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d_{\perp}$
	5,39	0,0308	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d_{\perp}$
II, 151 детерминант	3,72	0,0191	$\pi \rightarrow \pi^*$
	4,25	0,0010	$\pi \rightarrow \pi^*$
	4,72	0,2714	$\pi \rightarrow \pi^*$
	4,74	0,0298	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d_{\parallel} \rightarrow d_{\perp}$
	5,12	0,0019	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d_{\parallel} \rightarrow d_{\perp}$
	5,83	0,0177	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d_{\parallel} \rightarrow d_{\perp}$
[13]	4,15(B_1)	0,003	$\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow \pi^*$
	5,13(B_1)	0,086	$\pi \rightarrow d_{\perp}$
	4,01(A_2)	0,050	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d_{\perp}$
	4,69(A_2)	0,210	$\pi \rightarrow \pi^*$
Эксперимент [6]	3,76(B_1)	2000	
	4,59(B_1)	3000	
	5,39(A_2)	2000	

Т а б л и ц а 5

Диагональные элементы g-тензора иона Кройц — Таубе

Структура	Количество конфигураций	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	IT , эВ
а. Симметричная структура	6	1,97	1,96	2,15	0,35
	461	2,02	1,93	1,99	0,37
б. Искаженная симметричная структура	7	1,42	2,52	2,50	2,35
	537	1,88	2,45	2,41	1,05
в. Различные потенциалы	7	1,13	2,63	2,59	2,30
	537	1,73	2,69	2,47	1,37
г. Несимметричная геометрия	6	1,62	2,74	2,21	0,31
	370	1,61	2,69	2,08	0,30
д. Различные потенциалы, МК ССП расчет	7	1,38	2,78	2,40	3,59
	431	1,31	2,79	2,43	1,59
Эксперимент [22, 23, 25]		1,35–1,36	2,78–2,81	2,49–2,50	0,79

Т а б л и ц а 6

МО иона Кройц — Таубе

Структура <i>a</i>			Структура <i>e</i>		
№ МО	ϵ , эВ	ЛКАО в МО	№ МО	ϵ , эВ	ЛКАО в МО
61	-22,21	$-0,65d_{xz}(1)-0,65d_{xz}(2)$	61	-22,04	$0,46d_{xz}(1)+0,82d_{xz}(2)$
60	-23,64	$-0,67d_{xz}(1)+0,67d_{xz}(2)$	60	-23,52	$-0,79d_{xz}(1)+0,51d_{xz}(2)$
58	-25,19	$0,69d_{yz}(1)-0,68d_{yz}(2)$	58	-24,37	$-0,97d_{yz}(1)$
57	-25,21	$-0,67d_{yz}(1)-0,68d_{yz}(2)$	57	-24,43	$0,97d_{x^2-y^2}(1)$
56	-25,25	$0,70d_{x^2-y^2}(1)+0,66d_{x^2-y^2}(2)$	56	-25,75	$-0,94d_{yz}(2)$
55	-25,25	$-0,66d_{x^2-y^2}(1)+0,70d_{x^2-y^2}(2)$	55	-25,78	$0,82d_{x^2-y^2}(2)$
			54	-25,87	$-0,49d_{x^2-y^2}(2)$

Т а б л и ц а 7

Энергии и коэффициенты при детерминантах в волновых функциях основного (I) и возбужденных (II–VI) состояний иона Кройц — Таубе

№	Структура <i>a</i>		Структура <i>e</i>	
	6(7) детерминантов			
	Энергия, эВ	Коэффициенты*	Энергия, эВ	Коэффициенты*
I	-26028,14	1,00(61)	-26015,95	$0,88(61)-0,47(60)$
II	-26027,81	$-0,99(58)-0,11(60)$	-26015,73	$-0,84(55)-0,46(54)+0,26(56)$
III	-26027,79	$0,99(60)-0,11(58)$	-26015,62	$0,95(56)+0,19(55)+0,20(54)$
IV	-26027,76	0,99(57)	-26012,36	$0,88(60)+0,47(61)$
V	-26027,74	0,99(55)	-26012,10	0,99(58)
VI	-26027,72	0,99(56)	-26012,02	$-0,99(57)$
491(531) детерминант				
I	-26028,74	0,97(61)	-26015,95	$-0,88(61)+0,47(60)$
II	-26028,40	$-0,92(58)+0,14(60)+0,29(56)$	-26015,75	$-0,84(55)-0,46(54)+0,27(56)$
III	-26028,40	$0,97(55)+0,12(57)$	-26015,63	$-0,96(56)-0,20(55)-0,20(54)$
IV	-26028,38	$0,88(56)-0,33(68)+0,26(60)$	-26012,66	$-0,88(60)-0,47(61)$
V	-26028,37	$0,93(60)-0,29(56)$	-26012,47	0,99(58)
VI	-26028,35	$0,97(57)-0,12(55)$	-26012,42	0,99(57)

* В скобках указан номер МО, которая входит в детерминант только с одним электроном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теория Блини и О'Брайен предсказывает следующее взаиморасположение *d*-орбиталей металла (см. рисунок): верхнее положение занимает орбиталь d_{xz} , затем $d_{x^2-y^2}$, последняя d_{yz} . Соответствующие интервалы равны $\Delta \sim 0,2$ эВ и $\beta \sim 0,1$ эВ. В мооядерном комплексе последние два *d*-состояния вырождены, за счет чего достигается вырождение g_{yy} - и g_{zz} -компонент *g*-тензора.

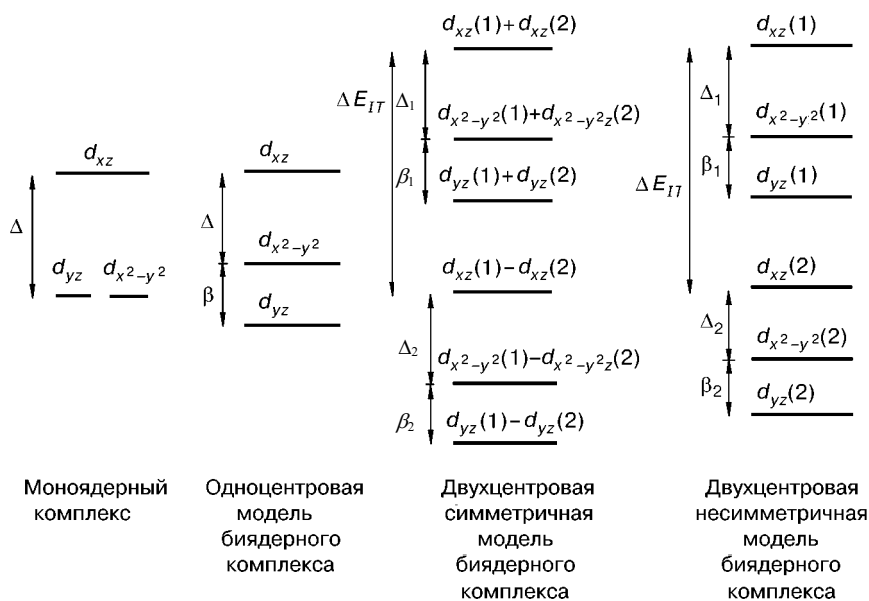


Схема расщепления d -состояний (орбиталей) в комплексах $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyzRu}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pyz}]^{3+}$

В случае двухцентровой модели возможны два различных варианта: симметричный и несимметричный. В симметричной модели под интервалентным подразумевается переход электрона с нечетной дважды занятой $d_{\perp}(\text{Ru}^1) - d_{\perp}(\text{Ru}^2)$ на четную, занятую одним электроном $d_{\perp}(\text{Ru}^1)+d_{\perp}(\text{Ru}^2)$ -орбиталь. Как видно из рисунка, g -тензор определяется положением трех четных (или трех нечетных) $d_i(\text{Ru}^1)+d_i(\text{Ru}^2)$ (где $i = \perp, \parallel, \delta$) состояний, расположенных через интервалы Δ и β .

В несимметричной модели g -тензор определяется положением трех d -орбиталей, соответствующих одному металлоцентру, а интервалентный переход описывает перенос электрона с $d_{\perp}(\text{Ru}^1)$ на $d_{\perp}(\text{Ru}^2)$. Необходимо отметить, что в данном случае смешение между орбиталями разных центров может быть достаточно большим и им нельзя пренебрегать при анализе. Для несимметричной модели Δ_1 , β_1 и Δ_2 , β_2 могут быть различными.

Рассчитанный g -тензор для моноядерного комплекса находится в качественном согласии с экспериментальными величинами (см. табл. 1). Добиться количественного воспроизведения сложно, так как $d_{x^2-y^2}$ и d_{yz} смешиваются в МО комплекса, что, как правило, занижает величины компонент g -фактора. Также сложно добиться вырождения этих орбиталей, необходимого для вырождения g_x - и g_y -компонент g -фактора, наблюдаемого в эксперименте (см. табл. 2, 3). Для оценки эффективного сжатия d -орбиталей был проведен расчет g -тензора с искусственно локализованными МО, но с сохранением энергий и состава состояний, полученных в расчете с нелокализованными МО. Полученные величины показывают принципиальную возможность воспроизведения значений компонент экспериментального g -фактора, а также свидетельствуют об изотропности фактора орбитального сокращения. Величины рассчитанных электронных переходов согласуются с экспериментальными [6] и ранее проведенными расчетами с использованием больших базисов КВ [13] (см. табл. 4).

Для биядерного комплекса картина оказывается более сложной. Занижение в симметричном (a) расчете величины IT и взаиморасположения четных и нечетных

орбиталей нарушает порядок следования d -состояний, и экспериментальный g -фактор не может быть получен (см. табл. 5 — 7). В случае несимметричного электронного строения атомов металла величина IT больше суммы Δ_1 и β_1 , и необходимый порядок состояний не нарушается. Исходя из расчета моноядерного комплекса (см. табл. 1) можно полагать, что точные экспериментальные значения g -фактора могут быть воспроизведены при увеличении эффективного коэффициента орбитального сжатия до 1. В расчете эффективный коэффициент k меньше единицы из-за невключения в базис КВ всех детерминантов с неспаренным электроном на МО, содержащих АО металла. Из различия g -тензоров симметричной и несимметричных структур можно сделать вывод о том, что неспаренный электрон в ионе Кройтц — Таубе локализован на одном из атомов рутения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласие экспериментальных и рассчитанных величин (g -тензоров и энергий электронных переходов) дает основание надеяться на правильность описания основного и первых возбужденных состояний рассматриваемых комплексов. Методика расчета позволяет рассчитывать g -факторы и электронные спектры в рамках одних приближений и тем самым позволяет сравнивать различные модели распределения электронной плотности в комплексах переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии: Пер. с англ. Е.С. Марова / Под ред. В.А. Ермакова — М.: Мир, 1970.
2. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Пер. с англ. И.В. Мирошниченко / Под ред. М.Е. Дяткиной — Л.: Химия, 1976.
3. Bleaney B., O'Brien M.C.M. // Proc. Phys. Soc. — 1956. — **69**. — P. 1216 — 1248.
4. Hill N.J. // J. Chem. Soc. — 1972. — **2**, N 68. — P. 427 — 434.
5. Бергартом Э.А., Комозин П.Н. // Журн. структур. химии. — 1994. — **35**, № 1. — С. 31 — 48.
6. Creutz C., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — **91**, N 14. — P. 3988 — 3993.
7. Creutz C. // Progr. Inorg. Chem. — 1983. — **30**. — P. 1 — 73.
8. Lu H., Petrov V.I., Hupp J.I. // Chem. Phys. Lett. — 1995. — **235**. — P. 521 — 527.
9. Ondrechen M.J., Ellis D.R., Ratner M.A. // Ibid. — 1984. — **109**, N 1. — P. 1672 — 1676.
10. Broo A., Larsson S. // Chem. Phys. — 1992. — **161**, N 3. — P. 363 — 371.
11. Broo A., Lincoln P. // Inorg. Chem. — 1997. — **36**. — P. 2544 — 2553.
12. Zhang Li-Tai, Ko J., Ondrechen M.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — **109**. — P. 1666 — 1671.
13. Сизова О.В., Барановский В.И., Иванова Н.В., Панин А.И. // Коорд. химия. — 1997. — **23**, № 10. — С. 758 — 767.
14. Маров И.И., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. — М.: Наука, 1979.
15. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // Журн. структур. химии. — 1996. — **37**, № 2. — С. 195 — 205.
16. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // Там же. — С. 206 — 219.
17. Сизова О.В., Барановский В.И., Иванова Н.В., Панин А.И. // Там же. — С. 602 — 618.
18. Panin A.I., Simon K.V. // Intern. J. Quant. Chem. — 1996. — **59**. — P. 471 — 475.
19. Panin A.I., Sizova O.V. // J. Comp. Chem. — 1996. — **17**. — P. 178 — 189.
20. Sizova O.V., Baranovsky V.I. // Ibid. — 1995. — **16**. — P. 586 — 594.
21. Bunker B.C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1978. — **100**. — P. 3805 — 3814.
22. Ko J., Zhang Li-Tai, Ondrechen M.J. // Ibid. — 1986. — **108**. — P. 1713 — 1714.
23. Hush N.S., Edgar A., Beattie J.K. // Chem. Phys. Lett. — 1980. — **69**, N 1. — P. 128 — 133.
24. Stebler A., Ammeter J., Furholz U., Ludi A. // Inorg. Chem. — 1984. — **23**. — P. 2764 — 2767.
25. Dubicki L., Ferguson J., Krause E.R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — **107**. — P. 179 — 182.
26. Sizova O.V., Baranovsky V.I., Ivanova N.V., Panin A.I. // Intern. J. Quant. Chem. — 1997. — **63**. — P. 854 — 860.
27. Beattie J.K. et al. // J. Chem. Soc. Dalt. Tr. — 1977. — P. 1121 — 1128.

28. *Cress M.E., Creutz C., Quicksall C.O.* // *Inorg. Chem.* – 1981. – **20**. – P. 1522 – 1528.

*Санкт-Петербургский
государственный университет
E-mail: ovs@inorg.chem.spb.su*

*Статья поступила
14 апреля 1998 г.*
