

ЭФФЕКТИВНОЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ВОЗБУЖДЕНИЙ *d*-ЭЛЕКТРОНОВ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1999 г. А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

Поступила в редакцию 27.03.1997

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

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

риментальных, как и оценки, полученные методом Хартри–Фока.

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

$$H = H_d + H_l + H_c + H_r, \quad (1)$$

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

Для учета вкладов состояний с переносом заряда между подсистемами в [7] использовалась левдиновская техника парционирования [8], представляющая собой вариант метода эффективного гамильтониана. Пусть P – оператор проециро-

вания на подпространство функций с фиксированным числом n_d электронов в d -оболочке и $n_l = N - n_d$ электронов лигандной подсистемы ($Q = 1 - P$). После проецирования точный гамильтониан переходит в эффективный, действующий в подпространстве функций с n_d электронами в d -оболочке. При этом собственные значения эффективного гамильтониана, по построению, совпадают с собственными значениями точного гамильтониана. Путем несложных преобразований получается явный вид эффективного гамильтониана [7, 8, 10]:

$$H^{ef} = PH_0P + H_{rr},$$

$$H_0 = H_d + H_l + H_c, \quad (2)$$

$$H_{rr} = PH_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH_rP.$$

Энергии состояний КПМ можно найти из равенства

$$E_n = \langle \Phi_n | H^{ef}(E_n) | \Phi_n \rangle. \quad (3)$$

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

$$H^{ef}(E) = H^{ef}(E_0), \quad (4)$$

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

$$H_d^{ef} \Phi_n^d = E_n^d \Phi_n^d,$$

$$H_l^{ef} \Phi^l = E^l \Phi^l, \quad (5)$$

$$H_d^{ef} = H_d + \langle \Phi^l | H_c + H_{rr} | \Phi^l \rangle,$$

$$H_l^{ef} = H_l + \langle \Phi_n^d | H_c + H_{rr} | \Phi_n^d \rangle.$$

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

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

$$U_{ii}^{ef} = U_{ii} + \frac{1}{5} n_d \sum_{\mu} g_{\mu i}, \quad (6)$$

$$Z_M^{ef} = Z_M - n_d.$$

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

$$H_d^{ef} = \sum_{\mu\nu\sigma} U_{\mu\nu}^{ef} d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\mu\sigma}^+ d_{\rho\tau}^+ d_{\eta\tau} d_{\nu\sigma}, \quad (7)$$

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

$$U_{\mu\nu}^{ef} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu}^{atom} + W_{\mu\nu}^{ion} + W_{\mu\nu}^{cov}, \quad (8)$$

где

$$W_{\mu}^{atom} = \sum_{i \in s, p} g_{\mu i} P_{ii}, \quad (9)$$

$$W_{\mu\nu}^{ion} = (P_{ll} - Z) V_{\mu\nu}^l,$$

Таблица 1. Вклады в параметр расщепления d -уровней кристаллическим полем (см^{-1}) и параметр β резонансного взаимодействия металл – донорный атом

M	$10Dq^{ion}$	$10Dq^{cov}$	$10Dq^{total}$	$10Dq^{expt}$	β_{INDO}^{M-L}
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					
V	943	11215	12158	12600	0.909
Mn	440	8360	8880	7800	1.211
Fe	359	8977	9336	10400	1.725
Co	307	8929	9236	9300	1.725
Ni	252	8253	8505	8500	1.730
$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$					
Co	209	9957	10166	10100	1.360
Ni	173	10519	10692	10800	1.357
$[\text{MF}_6]^{4-}$					
Mn	1237	7296	8533	7750	1.247
Fe	1060	5973	7033	–	1.455
Co	825	7490	8315	8050	1.861
Ni	702	6601	7303	7250	1.814
$[\text{MCl}_4]^{2-}$					
Cu	–	–	–	–	2.12

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

$$W_{\mu\nu}^{cov} = - \sum_j^{(MO)} \beta_{\mu j} \beta_{\nu j} \left\{ \frac{(1 - n_j/2)^2}{\Delta E_{\mu j}} - \frac{(n_j/2)^2}{\Delta E_{j\mu}} \right\}, \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{\mu j} &= I_\mu + \varepsilon_j - G_{\mu j}, \\ \Delta E_{j\mu} &= -\varepsilon_j - A_\mu - G_{\mu j}, \end{aligned} \quad (11)$$

где ε_j – энергия j -той МО лигандной подсистемы; $G_{\mu j}$ – энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки, локализованных на μ -той d -орбитали и j -той МО лигандной подсистемы; I_μ и A_μ – соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону μ -той d -орбитали. Полученный эффективный гамильтониан d -электронов по фор-

ме совпадает с гамильтонианом ТКП. Основным отличием от классической ТКП является наличие ковалентного вклада (10) в одноэлектронные параметры d -оболочки. Таким образом, эффективное кристаллическое поле имеет не чисто электростатическую природу, но содержит также и ковалентный вклад за счет резонансных взаимодействий между d -системой и лигандами.

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

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

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

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий возбужденных состояний (см⁻¹) аквакомплексов металлов

Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$ [25]	Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$ [25]
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , основное состояние $^4A_{2g}$			[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ , основное состояние $^4T_{1g}$		
$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	12158	12100	$\rightarrow ^3T_{1g}$	13084	-
$\rightarrow ^2E_g$	13049	13100	$\rightarrow ^1A_{1g}$	14550	-
$\rightarrow ^2T_{1g}$	13655	13100	$\rightarrow ^3T_{2g}$	16663	-
$\rightarrow ^4T_{1g}$	18096	18000	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	8107	8100
$\rightarrow ^2T_{2g}$	19111	-	$\rightarrow ^2E_g$	8912	-
$\rightarrow ^2A_{1g}$	23158	-	$\rightarrow ^2T_{1g}$	16267	-
$\rightarrow ^2T_{2g}$	25123	-	$\rightarrow ^2T_{2g}$	16715	-
$\rightarrow ^2T_{1g}$	25607	-	$\rightarrow ^4A_{2g}$	17343	(16000)
$\rightarrow ^2E_g$	27147	-	$\rightarrow ^4T_{1g}$	19728	19400
$\rightarrow ^4T_{1g}$	28127	(28000)	$\rightarrow ^2T_{1g}$	20831	-
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ , основное состояние $^6A_{1g}$			[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ , основное состояние $^3A_{2g}$		
$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$	18786	18700	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	8505	8500
$\rightarrow ^4T_{2g}$	22247	23120	$\rightarrow ^3T_{1g}$	14152	13800
$\rightarrow ^4A_{1g}, ^4E_g$	24955	24960	$\rightarrow ^1E_g$	15639	(15200)
$\rightarrow ^4T_{2g}$	27887	27980	$\rightarrow ^1T_{1g}$	23710	-
$\rightarrow ^4E_g$	29743	29750	$\rightarrow ^1A_{1g}$	24822	-
$\rightarrow ^4T_{1g}$	34967	32960	$\rightarrow ^3T_{1g}$	25314	25300
$\rightarrow ^4A_{2g}$	40409	40820	$\rightarrow ^1T_{1g}$	28425	-
$\rightarrow ^4A_{1g}$	41759	-	$\rightarrow ^1E_g$	34702	-
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ , основное состояние $^5T_{2g}$			$\rightarrow ^1T_{2g}$	35136	-
$^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$	9336	8300, 10400	$\rightarrow ^1A_{1g}$	63229	-

В настоящей работе мы использовали приближение ECF/INDO для исследования октаэдрических аква-, amino- и фторокомплексов металлов первого переходного ряда, некоторых металлопорфиринов и хлорокомплексов меди(II). При расчете геометрия аквакомплексов принималась октаэдрической. На основании экспериментальных данных считалось, что атомы водорода лежат в той же плоскости, что и связь M-O [14]. Длины связей O-H и углы H-O-H принимались такими же, как и в свободной молекуле воды. Геометрия amino- и фторокомплексов также принята октаэдрической [15]. В аминокомплексах линия связи M-N совпадает с осью третьего порядка молекулы аммиака. Длины связей N-H и углы H-N-H взяты такими, как в свободной молекуле аммиака. В табл. 1 представлены ионные и ковалентные вклады в параметр расщепления d -электронов октаэдрическим полем $10Dq$ для различных классов комплексов, а также подобранные нами значения параметров β_{INDO}^{M-l} . В целом значения параметров β_{INDO}^{M-l} близки к значениям пара-

метров β_{CND0}^{M-l} , определенным в работах [7, 12, 13]. Как и в случае CND0-параметризации лигандов, рассмотренные комплексы характеризует значительно больший вклад ковалентных взаимодействий по сравнению с чисто электростатическим вкладом. Этот результат согласуется с развитыми в [7] представлениями о том, что основной вклад в параметр $10Dq$ дает эффективный учет взаимодействий состояний P -пространства с фиксированным числом d -электронов с состояниями с однократным переносом заряда из Q -пространства. В табл. 2-4 представлены результаты расчетов спектров низших электронных возбуждений рассмотренных октаэдрических комплексов. Во всех случаях подбором параметров β_{INDO}^{M-l} нам удалось добиться удовлетворительного согласия рассчитанных спектров с экспериментальными. Лишь в случае комплексов Mn^{2+} для достижения лучшего согласия с экспериментом потребовалось изменить также и параметр притяжения d -электронов к остову - U_{dd} . Последний (в отличие от [7]) равен -87.5 эВ. Следует, однако, заметить, что это значение остоного параметра не

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий возбужденных состояний (см^{-1}) аминокомплексов металлов

Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}} [25]$	Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}} [25]$
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , основное состояние $^4T_{1g}$			[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ , основное состояние $^3A_{2g}$		
$^4T_{1g} \rightarrow ^2E_g$	8760	—	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	10693	10700
$\rightarrow ^4T_{2g}$	8952	9000	$\rightarrow ^1E_g$	14937	—
$\rightarrow ^2T_{1g}$	16924	—	$\rightarrow ^3T_{1g}$	17183	17500
$\rightarrow ^3T_{2g}$	17423	—	$\rightarrow ^1A_{1g}$	24445	—
$\rightarrow ^4A_{2g}$	19119	—	$\rightarrow ^1T_{2g}$	25286	—
$\rightarrow ^4T_{1g}$	21013	21100	$\rightarrow ^3T_{1g}$	28111	28200
$\rightarrow ^2T_{1g}$	21741	—	$\rightarrow ^1T_{1g}$	29565	—

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий возбужденных состояний (см^{-1}) фторокомплексов металлов

Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}} [25]$	Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}} [25]$
[MnF ₆] ⁴⁻ , основное состояние $^6A_{1g}$			[CoF ₆] ⁴⁻ , основное состояние $^4T_{1g}$		
$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$	19378	19440	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	7202	7150
$\rightarrow ^4T_{2g}$	22819	23500	$\rightarrow ^3E_g$	12300	12530
$\rightarrow ^4A_{1g}, ^4E_g$	25295	25300	$\rightarrow ^4A_{2g}$	15517	15200
$\rightarrow ^2T_{2g}$	26137	—	$\rightarrow ^2T_{1g}$	18657	—
$\rightarrow ^4T_{1g}$	28392	28120	$\rightarrow ^2T_{2g}$	19016	—
$\rightarrow ^4E_g$	30223	30230	$\rightarrow ^4T_{1g}$	20655	19200
$\rightarrow ^2T_{1g}$	31633	—	$\rightarrow ^2T_{1g}$	23583	—
[FeF ₆] ⁴⁻ , основное состояние $^5T_{2g}$			[NiF ₆] ⁴⁻ , основное состояние $^3A_{2g}$		
$^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$	7033	6990	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	7303	7250
$\rightarrow ^3T_{1g}$	15137	—	$\rightarrow ^3T_{1g}$	12422	12530
$\rightarrow ^3T_{2g}$	18029	—	$\rightarrow ^1E_g$	17164	15440
$\rightarrow ^1A_{1g}$	18799	—	$\rightarrow ^1T_{2g}$	23924	20920
$\rightarrow ^3T_{1g}$	20831	—	$\rightarrow ^3T_{1g}$	24937	23810
$\rightarrow ^3T_{2g}$	22652	—	$\rightarrow ^1A_{1g}$	26582	—
$\rightarrow ^3E_g$	23428	—	$\rightarrow ^1T_{1g}$	29363	—

связано с INDO-схемой расчета лигандов, так как и при CNDO-параметризации лигандов использование этого значения U_{dd} улучшает согласованность между результатами расчетов и экспериментальными данными.

В табл. 5 приведены результаты расчетов комплексов металлов с порфиринами с подобранными выше параметрами. Основное отличие порфириновых комплексов металлов от октаэдрических комплексов, для которых имеется достаточно подробная экспериментальная информация об энергиях, симметриях и мультиплетностях возбужденных состояний их d -оболочек, состоит в том, что в силу более низкой симметрии комплекса, в узком интервале энергии вблизи основного состояния имеется большое количество возбужденных состояний d -оболочки различного спина и симме-

трии. В ряде случаев (см. ниже) эти состояния не проявляются в оптических спектрах поглощения из-за того, что имеют слишком низкую энергию и поэтому их энергии и симметрии определяют косвенно (по спектрам ЭПР или γ -резонанса). Иногда малоинтенсивные (запрещенные по четности и спину) $d-d$ -переходы в оптической области оказываются замаскированными интенсивными разрешенными $\pi-\pi^*$ -переходами в макроцикле порфирина [16] (полосой Сорэ и др.). С учетом сделанных замечаний обсудим результаты наших расчетов металлопорфиринов более подробно. Прежде всего заметим, что в случае металлопорфиринов не всегда точно известны спин и симметрия даже основного состояния. Вместе с тем достаточно надежно установлены основные состояния порфиринов двухвалентных Mn, Fe и Co.

Таблица 5. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий возбужденных состояний (см^{-1}) металлопорфиринов

Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$	Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$
MnP, основное состояние ${}^6A_{1g}$			CoP, основное состояние ${}^2A_{1g}$		
${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	16140	—	$\rightarrow {}^1B_{1g}$	8481	—
$\rightarrow {}^4E_g$	18150	—	$\rightarrow {}^3E_g$	8609	—
$\rightarrow {}^4B_{1g}$	19995	—	$\rightarrow {}^1B_{2g}$	8746	—
$\rightarrow {}^4E_g$	27923	—	${}^2A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$	1965	—
FeP, основное состояние 3E_g			$\rightarrow {}^4A_{2g}$	2401	—
${}^3E_g \rightarrow {}^3A_{2g}$	1145	—	$\rightarrow {}^4B_{2g}$	2661	—
$\rightarrow {}^3B_{2g}$	2499	—	$\rightarrow {}^2E_g$	2774	—
$\rightarrow {}^1A_{1g}$	4854	—	$\rightarrow {}^4E_g$	8770	—
$\rightarrow {}^1E_g$	6626	—	$\rightarrow {}^2B_{2g}$	9781	—

Наши расчеты во всех случаях воспроизводят экспериментальные значения полного спина основного состояния и его симметрию. И спин, и симметрия низкоэнергетических возбужденных состояний этих металлопорфиринов согласуются с результатами расчетов, проведенных ранее методом ECF/CNDO [10]. При этом оказывается, что точность нашего метода такова, что низшие возбужденные состояния, имеющие энергию $\sim 2000^{-1}$, также воспроизводятся в согласии с экспериментом. Точные экспериментальные оценки энергии возбужденных состояний MnP недоступны. Причина этого заключается в том [16], что в случае MnP основное состояние 6A_1 (получающееся из атомного 6S -состояния) отделено большей энергетической щелью (~ 2.0 эВ) от первого возбужденного состояния 4A_2 (получающегося в результате расщепления кристаллическим полем атомного состояния 4F иона Mn^{2+}). Соответствующие электронные переходы запрещены по спину и, следовательно, малоинтенсивны, а кроме того их энергии (~ 2.0 эВ) попадают в область разрешенных π - π^* -переходов макроцикла порфирина. Известно, однако, что в кристаллах MnPc (Pc-фталоцианин) состояние 4A_2 , по некоторым данным, является основным [17]. Причина этого явления, согласно [17], заключается в том, что особенности кристаллической упаковки молекул MnPc в кристалле приводят к тому, что ион Mn^{2+} эффективно имеет шесть донорных атомов в координационной сфере (два аксиальных положения заняты атомами азота соседних молекул фталоцианина). С тем чтобы промоделировать эту ситуацию, мы провели расчет комплекса $\text{MnP}(\text{NH}_3)_2$ с аксиальными молекулами NH_3 и расстояниями $\text{Mn}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ в интервале от 2.8 до 3.4 Å. Как и следовало ожидать, при столь значительных расстояниях $\text{Mn}-\text{N}$ влияние аксиальных лигандов было очень слабым, и

основное состояние во всех случаях оказывалось высокоспиновым (6A_1). Более того, в действительности приближение аксиальных групп даже несколько увеличивает энергию первого возбужденного квартета, что связано, по-видимому, с тем, что увеличение аксиальной компоненты кристаллического поля делает его более симметричным, тогда как параметр $10Dq$ остается неизменным.

Основным состоянием порфирина железа FeP, согласно нашим расчетам, является 3E_g , что согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [18] (см. также обзоры по этому вопросу в [19, 20]). Этот успешный результат, постоянно воспроизводимый в рамках методологии ЭКМ (см. также [10]), весьма примечателен, поскольку не достигается даже в рамках продвинутых *ab initio* схем [21], где основное состояние оказывается квинтетом. К сожалению имеется лишь косвенная и неполная информация о низших возбужденных состояниях FeP. Так, из анализа магнитной восприимчивости [22] делается вывод о том, что квинтет ${}^5A_{1g}$ имеет энергию около 0.6 эВ. По нашим данным, энергия первого квинтета составляет более 1 эВ. Заметим, однако, что измерения [22] не дают никакой информации о возбужденных триплетях и синглетах, которые согласно и нашим, и имеющимся в литературе расчетам [19, 20] и являются низшими возбужденными состояниями FeP. Экспериментальная информация о низкоэнергетических возбуждениях CoP получается из анализа спектров ЭПР [23]. Мы приняли данные работы [23] как экспериментальные оценки расщеплений d -уровней в CoP. В этой связи мы использовали при расчете спектров полученные там значения параметров Рака B и C . Полученные нами величины параметров расщепления тетрагональным полем порфирина: $X = 1.20$ эВ (1.30 эВ), $Y = 1.19$ эВ (2.0 эВ), $Z = -0.10$ эВ (-0.5 эВ), достаточно сильно отлича-

Таблица 6. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий возбужденных состояний (см^{-1}) хлорокомплексов меди

Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}}$ [24]	Переход	$E^{\text{теор}}$	$E^{\text{эксп}}$ [24]
$r_{\text{CuCl}} = 2.230; \theta_{\text{ClCuCl}} = 129.2^\circ$			$\rightarrow {}^2B_{2g}$	8200	—
${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	5835	5500	$\rightarrow {}^2A_{1g}$	9100	9710
$\rightarrow {}^2B_{2g}$	7896	7900	$r_{\text{CuCl}} = 2.241; \theta_{\text{ClCuCl}} = 134.8^\circ$		
$\rightarrow {}^2A_{1g}$	8695	9050	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	7416	—
$r_{\text{CuCl}} = 2.225; \theta_{\text{ClCuCl}} = 129.4^\circ$			$\rightarrow {}^2B_{2g}$	8740	8000
${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	6012	6000	$\rightarrow {}^2A_{1g}$	9650	9400
$\rightarrow {}^2B_{2g}$	8098	—	$r_{\text{CuCl}} = 2.270; \theta_{\text{ClCuCl}} = 180.0^\circ$		
$\rightarrow {}^2A_{1g}$	8911	9000	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	15845	13500
$r_{\text{CuCl}} = 2.256; \theta_{\text{ClCuCl}} = 132.4^\circ$			$\rightarrow {}^2B_{2g}$	14699	11500
${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	6281	5900	$\rightarrow {}^2A_{1g}$	16286	15500
$\rightarrow {}^2B_{2g}$	7756	—	$r_{\text{CuCl}} = 2.263; \theta_{\text{ClCuCl}} = 180.0^\circ$		
$\rightarrow {}^2A_{1g}$	8589	9200	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	16270	14000
$r_{\text{CuCl}} = 2.249; \theta_{\text{ClCuCl}} = 133.5^\circ$			$\rightarrow {}^2B_{2g}$	15108	12200
${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$	6790	6620	$\rightarrow {}^2A_{1g}$	16750	16600

ются от экспериментальных данных [23], приведенных в скобках. Однако, как и в работе [23], низшие возбужденные состояния CoP , найденные в нашей работе, оказываются квантатами разной симметрии, имеющими энергию менее 0.4 эВ. Такой характер спектра, как легко понять, не позволяет на самом деле сделать те однозначные выводы о величинах одноэлектронных расщеплений, какие были сделаны в [23]. Вместе с тем метод ECF/INDO обеспечивает и в этом случае удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Все приведенные до сих пор данные относились к комплексам с достаточно просто организованными координационными сферами, где углы между направлениями на лиганды составляли 90° и 180° . Для исследования угловой зависимости эффективного кристаллического поля мы рассмотрели серию четырехкоординационных комплексов CuCl_4^{2-} . Экспериментально известен целый ряд кристаллических комплексов, содержащих комплексный анион CuCl_4^{2-} , геометрия которых зависит от противокатиона [24]. Два геометрических параметра являются существенными: расстояние r_{CuCl} и угол θ_{ClCuCl} между транс-связями $\text{Cu}-\text{Cl}$ (угол $\theta_{\text{ClCuCl}} = 180^\circ$ соответствует плоскоквадратной конфигурации комплекса, а $\sim 109^\circ$ — тетраэдрической). Имеются данные по спектрам поглощения комплексов со значениями угла θ_{ClCuCl} в интервале от 180° до 105° . Мы провели расчеты $d-d$ -спектров для комплексов, имеющих значение

θ_{ClCuCl} в интервале от 180° до 130° , где имеются соответствующие экспериментальные данные [24]. Полученные результаты представлены в табл. 6. Наши расчеты показали, что метод ECF/INDO не только правильно описывает закономерности, связанные с изменениями расстояния r_{CuCl} и угла θ_{ClCuCl} , но также с достаточной степенью точности воспроизводит количественные характеристики $d-d$ -переходов. Сравнение расчетных энергий возбуждения с экспериментальными свидетельствует о применимости метода ЭКП с INDO-параметризацией лигандов к расчету подобных классов соединений. Совпадение расчетных и экспериментальных спектров и пространственной симметрии основного состояния комплекса также свидетельствует в пользу предложенной схемы расчета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zerner M.C., Bacon A.D. // *Theor. 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. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.
6. Jorgensen C.K. *Modern aspects of ligand field theory.* Amsterdam: North-Holland, 1971.
7. Soudackov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // *Theor. Chim. Acta.* 1992. V. 83. P. 398.

8. *Lowdin P.-O.* // Perturbation theory and its application in quantum mechanics / Ed. Wilcox C.H. N.Y.: Wiley, 1966.
9. *McWeeny R.* Methods of molecular quantum mechanics. (Theoretical chemistry). 2nd ed. Academic Press, 1992.
10. *Soudackov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. Quantum Chem. 1996. V. 58. P. 161.
11. *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1970.
12. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // ЖФХ. 1994. Т. 68. С. 1256.
13. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // ЖФХ. 1994. Т. 68. С. 1264.
14. *Luz Z., Shulman R.G.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 3750.
15. *Allen G.C., Clack D.W.* // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2668.
16. *Harriman A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1980. V. 76. P. 1978.
17. *Barraclough C.J., Gregson A.K., Mitra S.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 962.
18. *Barraclough C.J., Gregson A.K., Mitra S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4502.
19. *Dedieu A., Rohmer M.-M., Veillard A.* // Adv. Quant. Chem. 1982. V. 16. P. 43.
20. *Edwards W.D., Weiner B., Zerner M.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2196.
21. *Rawlings D.C., Gouterman M., Davidson E.R., Feller D.* // Int. J. Quantum Chem. 1985. V. 28. P. 773.
22. *Boyd P.P.W., Buckingham D.A., McMeeking R.F., Mitra S.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 3585.
23. *Lin W.C.* // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1114.
24. *Halvorson K.E., Patterson C., Willet R.D.* // Acta Cryst. 1990. V. 46. P. 508.
25. *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier, 1984.