

# ОБ ОБЪЕДИНЕНИИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА В $cis$ -[Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]

© 1999 г. М. Б. Дарховский, А. Л. Чугреев

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

Поступила в редакцию 27.03.1997

Предложен новый подход к расчету поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) различных спиновых состояний комплексов переходных металлов, основанный на описании электронной структуры комплекса в рамках метода эффективного кристаллического поля (ЭКП), в котором полная волновая функция представлена как антисимметризованное произведение функции  $d$ -электронов в приближении конфигурационного взаимодействия и функции электронов лигандов в приближении самосогласованного поля. В рамках метода ЭКП получено выражение для полной энергии молекулы в виде суммы эффективной энергии  $d$ -электронов и энергии лигандов, аппроксимируемой при помощи метода молекулярной механики (ММ). Предложенный подход использован для построения сечений ППЭ разных спиновых состояний молекулы  $cis$ -[Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] вдоль прямой, соединяющей точки, соответствующие спиновым изомерам, в конфигурационном пространстве. Подобраны параметры ММ для атома железа, которые позволяют воспроизвести термы полной энергии так, чтобы они соответствовали известным экспериментальным характеристикам спинового перехода.

В настоящее время в связи с потребностью в изучении металлосодержащих ферментов методами молекулярной динамики интенсивно ведется поиск подходов, позволяющих описывать потенциальную энергию комплексов переходных металлов (КПМ) в приближении молекулярной механики (ММ) [1–7]. Это хорошо известное приближение [8] используется для моделирования потенциальной энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия в молекулярно-динамических расчетах сложных органических молекул с большим числом атомов (например, белков). Главная проблема, с которой сталкивается метод ММ при попытках его применения в КПМ и, в частности, к металлосодержащим ферментам, состоит в наличии множества спиновых (или, в более общем случае, электронных) состояний комплекса в относительно узком интервале энергий вблизи основного состояния. Их существование связано с наличием в комплексе открытой  $d$ -оболочки, способной изменять свое спиновое (электронное) состояние при изменении кристаллического поля, индуцируемого лигандами. В случае органических молекул такая проблема не возникает, так как их возбуждение состояния далеко отстоят по энергии от основного, что и является предпосылкой применимости метода ММ к органическим молекулам (в том числе и к органическим лигандам КПМ). С другой стороны, именно значимость квантовых эффектов в  $d$ -оболочке пе-

реходного металла, которые невозможно учесть в рамках общей схемы ММ, не позволяет непосредственно включить в нее переходные металлы. Заметим, что аналогичная проблема возникает и при попытке применить ММ к исследованию реакций органических молекул. В случае химической реакции (т.е. изменения электронной структуры участвующих в реакции молекул) в некоторых областях пространства конфигураций ядер происходит сближение электронных термов и тем самым нарушается сформулированное выше условие применимости ММ к описанию молекулярной системы. Понимание этого обстоятельства породило множество попыток объединения ММ и квантово-химического описания органических молекул (см. посвященный этой проблематике сборник [9]). Однако, несмотря на значительные усилия, приложенные к решению указанной проблемы, до настоящего времени не было предложено такого общего подхода к ее решению, который был бы основан на анализе квантово-механического описания электронной структуры молекул. Также и проблема распространения метода ММ на КПМ, насколько нам известно, не воспринимается как частный случай проблемы объединения квантовой и молекулярной механики. Между тем в работе [10] было представлено формальное описание электронной структуры и потенциальной энергии молекулярной системы, объединяющее квантово-механическое описание

для той части молекулярной системы, которую затрагивают химические реакции (сближающиеся электронные термы), и молекулярно-механическое описание для химически инертного окружения (где возбужденные электронные состояния лежат высоко по энергии). В настоящей работе мы покажем, что решение частной проблемы распространения молекулярной механики на КПМ, как и решение общей проблемы объединения квантовой и молекулярной механики в рамках единой расчетной процедуры, заключается в приближенном разделении электронных переменных на две группы и описании электронных состояний каждой из групп в рамках молекулярно-механического и квантово-механического формализма, соответственно, и построения сшивки подсистем, учитывающей взаимодействие между группами электронов, как и было предложено в [10]. Вывод [10] был основан на применении концепции обобщенных групповых функций для разделения электронных переменных. Ранее с помощью этой концепции уже удалось [11] создать весьма удачный метод расчета электронной структуры и  $d-d$ -спектров КПМ, названный методом эффективного кристаллического поля (ЭКП). Однако метод ЭКП в своей оригинальной реализации [11] не позволяет рассчитывать полную энергию КПМ. В настоящей работе мы покажем, как метод ЭКП может быть модифицирован для расчета полной энергии КПМ и как получить его параметризацию в рамках методологии ММ.

Как и в методе ЭКП, разобьем пространство атомных орбиталей КПМ на подпространство  $d$ -орбиталей атома металла и дополнительное к нему подпространство орбиталей лигандов, включающее, кроме того, валентные  $s$ ,  $p$ -орбитали атома металла. В соответствии с разбиением пространства атомных орбиталей (АО) электронный гамильтониан комплекса примет вид

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

Здесь  $H_d$  – гамильтониан  $d$ -электронов металла в поле остовных зарядов атомов лигандов,  $H_L$  – гамильтониан электронов лигандов,  $H_c$  и  $H_r$  – операторы кулоновского и резонансного взаимодействия между группами электронов.

Разделение электронных переменных возможно лишь при условии ограничения полного пространства многоэлектронных функций КПМ до подпространства функций с фиксированным числом электронов на  $d$ -орбиталях металла ( $n_d$ ) и на валентных оболочках лигандов ( $n_L$ ), соответственно. В работе [11] такое ограничение реализуется при помощи проецирования точной волновой функции электронов КПМ на введенное выше подпространство функций с фиксированным числом электронов в подсистемах. Пусть  $P$  – про-

ектор. После подстановки  $P + Q = 1$  в уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi$$

для полной волновой функции  $\Psi$  и стандартных преобразований [12] мы получим уравнение для функции из рассматриваемого подпространства  $\text{Im}P$ :

$$\begin{aligned} \Psi_n &= P\Psi / \langle P\Psi | P\Psi \rangle, \\ H_{ef}\Psi_n &= E\Psi_n. \end{aligned} \quad (2)$$

Это уравнение Шредингера с эффективным гамильтонианом

$$\begin{aligned} H^{ef} &= PH_0P + H_{RR}, \\ H_0 &= H_d + H_L + H_c, \end{aligned}$$

$$H_{RR} = PH_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH_rP, \quad (3)$$

действующим в подпространстве  $\text{Im}P$ . Собственные значения операторов  $H^{ef}$  и  $H$  по построению совпадают [12].

Решение вариационной задачи для функционала энергии  $\langle \Psi_n | H^{ef} | \Psi_n \rangle$  мы будем искать, используя в качестве пробной функции волновую функцию, являющуюся произведением групповых функций:

$$\Phi_n = \Phi_d^n \wedge \Phi_L. \quad (4)$$

Здесь знак “ $\wedge$ ” обозначает антисимметризованное произведение волновых функций,  $\Phi_d^n$  – волновая функция с фиксированным числом  $d$ -электронов,  $\Phi_L$  – функция электронов лигандов. Вариационная задача с такой пробной функцией сводится к системе уравнений с эффективными гамильтонианами лигандов и  $d$ -электронов [12]:

$$H_d^{ef}\Phi_d^n = E_d^{ef}\Phi_d^n, \quad (5)$$

$$H_L^{ef}\Phi_L = E_L\Phi_L, \quad (6)$$

где

$$H_d^{ef} = H_d + \langle \Phi_L | H_c + H_{RR} | \Phi_L \rangle,$$

$$H_L^{ef} = H_L + \langle \Phi_d^n | H_c + H_{RR} | \Phi_d^n \rangle. \quad (7)$$

Согласно [12], полная электронная энергия молекулы в  $n$ -том состоянии вида (4) имеет вид

$$E_n^{el} = E_d^{ef}(n) + E_L, \quad (8)$$

где  $E_d^{ef}(n)$  – энергия  $n$ -го состояния эффективно-го гамильтониана (5)  $d$ -электронов.

В рамках существующей реализации метода ЭКП [11] функция  $\Phi_L$  рассчитывается в полуэмпирической версии приближения самосогласованно-

шем при построении  $H_d^{ef}$ . Функция  $\Phi_d^n$  при этом строится в приближении полного конфигурационного взаимодействия (КВ) в пространстве всех функций  $n_d$  электронов на пяти  $d$ -орбиталях. Для отыскания полной энергии  $E_n$  молекулы комплекса в  $n$ -том состоянии мы предлагаем оценить энергию лигандов  $E_L$  в приближении молекулярной механики, т.е. положить  $E_L = E_{mm}$ . Тогда выражение для полной электронной энергии состояния  $n$  примет вид

$$E_n^{el} = E_d^{ef}(n) + E_{mm}, \quad (9)$$

что представляет естественный способ комбинирования методов ММ [8] и ЭКП [11]. Мы видим, что комбинируя, согласно формуле (8), энергии многоэлектронных состояний  $d$ -оболочки  $E_d^{ef}(n)$  для разных атомных конфигураций КПП и энергию лигандов в приближении ММ  $E_{mm}$ , мы можем получить приближенные поверхности потенциальной энергии для различных электронных состояний  $d$ -оболочки комплексов переходных металлов.

Заметим, что существующие методы оценки поверхностей потенциальной энергии КПП в рамках молекулярно-механического подхода [1–7] либо вообще не предусматривают возможности существования различных спиновых состояний для комплексов с открытой  $d$ -оболочкой [1–3], либо предполагают использование различных наборов параметров ММ для описания ППЭ разных спиновых состояний одного и того же иона [4–7]. Такое положение дел является вполне естественным, поскольку метод ММ основан на параметризации полной энергии молекулы в виде суммы потенциалов, относящихся к разным типам взаимодействий. Обычно выделяют [8] такие потенциалы, как валентный (растяжение связей),  $E_b$ ; угловой деформации,  $E_\theta$ ; торсионный,  $E_\tau$ ; ван-дер-ваальсово взаимодействие несвязанных атомов,  $E_{vdw}$ . Каждому потенциалу соответствует свой набор параметров, подбираемых путем обработки большого объема экспериментальных данных, относящихся к строению молекул, а также к их ИК-спектрам и теплотам образования. Наш подход, выражаемый формулами (8), (9), позволяет расширить класс рассматриваемых объектов, так как предполагает явный учет состояний  $d$ -электронов и применение единой параметризации для молекулярно-механического вклада в полную энергию для всех возможных электронных состояний  $d$ -оболочки с заданным числом электронов  $n_d$ .

Удачными объектами, позволяющими тестировать предлагаемый подход, являются спиновые изомеры КПП. У ряда КПП одного состава возможны основные электронные состояния с разным спином [13], которые отличаются деталями молекулярной структуры комплекса. Так, у неко-

торых комплексов Fe(II) с азотсодержащими органическими лигандами возможно существование низкоспиновых ( $S = 0$ , НС) и высокоспиновых ( $S = 2$ , ВС) изомеров [14, 15]. Процесс превращения НС-изомеров в ВС при изменении температуры и/или давления называется спиновым переходом. Разные спиновые изомеры могут существовать в виде индивидуальных веществ. Рентгенографические эксперименты [16] показывают, что геометрии молекул в ВС- и НС-состояниях отличаются так, что в первых при одинаковой ориентации лигандов расстояние Fe–N больше, чем в последних, т.е. лиганды изменяют свое положение относительно атома металла, не изменяя при этом ни своей внутренней структуры, ни характера координации.

Для тестирования предложенного способа расчета полной энергии молекул был рассмотрен комплекс  $cis$ -[Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], спиновая изомерия которого хорошо изучена. В кристаллах этого комплекса резкий спиновой переход наблюдается при 212 К [14]. Расстояния Fe–N для ВС- и НС-форм молекулы  $cis$ -[Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] отличаются приблизительно на 0.2 Å (для bipy) [16]. В работе [17] было показано, что метод ЭКП без дополнительной параметризации правильно описывает спин основного состояния указанного комплекса для экспериментальных геометрий ВС- и НС-форм, и, таким образом, электронная структура  $d$ -оболочки в двух предельных конфигурациях ядер, найденная методом ЭКП, согласуется с экспериментом. Для анализа ППЭ нескольких нижних электронных состояний мы построили промежуточные между ВС- и НС-формами молекулярные структуры вдоль прямой в пространстве ядерных координат, соединяющей ВС- и НС-формы комплекса. Для каждой точки на этой прямой, которая представляет некоторую промежуточную между ВС- и НС-формами структуру, методом ЭКП рассчитывались энергии нескольких нижних состояний  $d$ -оболочки, а методом ММ вычислялась энергия лигандов. Как правило, в методе ММ для валентного и углового силовых полей используют гармоническое приближение со слабым ангармонизмом. Однако, поскольку в процессе спинового перехода изменение длины связи Fe–N составляет более 10% от длины этой связи в НС-изомере, гармонического приближения недостаточно, и для описания валентного потенциала связей Fe–N мы использовали потенциал Морзе

$$E_b^{Fe-N} = D_{Fe-N} [1 - \exp\{-\alpha_{Fe-N}(r - r_{Fe-N}^0)\}]^2.$$

Для углового потенциала N–Fe–N использовалось обычное гармоническое приближение. Для остальных атомов и межатомных связей использовались параметры и потенциалы из стандартного набора ММ2 [18].

Теперь необходимо остановиться на проблеме подбора параметров для потенциалов ММ, описывающих взаимодействия в группах атомов, включающих атом железа. Параметры ММ потенциала для атома металла в предлагаемом нами комбинированном методе заведомо не совпадают с известными параметрами ММ, извлекаемыми из структурных данных, поскольку последние неявно содержат зависимость энергии  $d$ -электронов от координат ядер. В нашем методе  $d$ -электронная энергия рассчитывается явно при помощи метода ЭКП и рассматривается как точная. Таким образом, параметры ММ для железа по построению должны описывать лишь часть полной электронной энергии, относящейся к взаимодействию лигандов с остовом и  $4s$ ,  $4p$ -валентными электронами металла и, независимо от существующих в литературе параметризаций ММ для атомов металлов (в том числе для железа), должны быть подобраны заново. Эту часть полной электронной энергии необходимо выделить из экспериментальных данных по термодинамическим функциям (энтальпии и энтропии) спиновых переходов и привлечь для параметризации соответствующих потенциалов метода ММ. В таком случае параметры ММ для металла могут быть определены так, чтобы минимизировать разницу между вкладом энергии  $d$ -оболочки в полную электронную энергию, который мы рассчитываем явно, и оценкой вклада деформаций связей Fe-N и др. в термодинамические функции по экспериментальным данным (см. ниже).

Для оценки потенциалов деформации связей Fe-N мы проанализировали имеющиеся в литературе данные по структурам спиновых изомеров и термодинамическим функциям спинового перехода. Прежде чем анализировать различные вклады в термодинамические функции, отметим, что в рамках модели регулярных растворов спиновый переход описывается формулой [14]

$$\ln\left(\frac{1-n_{hs}}{n_{hs}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2n_{hs})}{kT} - \frac{\Delta S}{k}, \quad (10)$$

в которой  $n_{hs}$  – доля ВС-молекул,  $\Gamma$  – параметр межмолекулярного взаимодействия, а  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по сути – энтальпия и энтропия перехода, соответственно ( $k$  – постоянная Больцмана). При низкой температуре кристалл состоит из НС-молекул ( $n_{hs} \approx 1$ ,  $n_{hs} \approx 0$ ), а при высокой – из ВС-молекул ( $n_{hs} \approx 0$ ,  $n_{hs} \approx 1$ ). Критическая точка спинового перехода соответствует равенству долей ВС- и НС-молекул,  $n_{hs} = n_{ls} = 0.5$ , откуда имеем уравнение на критическую температуру:

$$T_c = \frac{\Delta H(T_c)}{\Delta S(T_c)}. \quad (11)$$

Здесь  $\Delta H(T_c)$  и  $\Delta S(T_c)$  – изменения полных энтальпии и энтропии кристалла при спиновом переходе, измеряемые в эксперименте. Полная энтальпия и энтропия состоят из внутримолекулярных

вкладов и вкладов от колебаний решетки кристалла (фононов). Для оценок  $\Delta H$  и  $\Delta S$  достаточно учесть только внутримолекулярные вклады в энтальпию и энтропию, так как в рамках простой термодинамической модели спинового перехода [19] было показано, что фононный вклад в эти величины не изменяется при переходе от НС- к ВС-форме кристалла, а потому фононный вклад в термодинамические функции спинового перехода равен нулю.

Для молекулярного вклада в энтальпию спинового перехода имеем

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib}. \quad (12)$$

В соответствии с (8)

$$\Delta H_{el} = E_{min}^{hs} - E_{min}^{ls},$$

где  $E_{min}^{hs}$  и  $E_{min}^{ls}$  равны энергиям ВС- и НС-состояний соответственно, взятых в минимумах, соответствующих ППЭ. Для колебательной энтальпии имеем

$$\Delta H_{vib} = \sum_n \left\{ \frac{\hbar}{2} (\omega_{hs}^n - \omega_{ls}^n) - \frac{\hbar \omega_{hs}^n}{\exp(\hbar \omega_{hs}^n / kT) - 1} - \frac{\hbar \omega_{ls}^n}{\exp(\hbar \omega_{ls}^n / kT) - 1} \right\},$$

где сумма распространяется на все колебательные степени свободы, частоты которых изменяются при спиновом переходе. Заметим, что только колебания связей Fe-N дают заметный вклад в результат, так как частоты только этих колебаний отличаются для разных спиновых форм, а потому вклады всех остальных колебаний сокращаются. Таким образом, в последней формуле суммирование ведется только по связям Fe-N. Легко убедиться, что

$$\Delta H_{vib} \rightarrow \sum_n \frac{\hbar}{2} (\omega_{hs}^n - \omega_{ls}^n) \text{ при } T \rightarrow 0, \text{ т.е. содержит поправку на энергию нулевых колебаний. Для оценки колебательного вклада в изменение энтальпии мы использовали усредненные значения [21] экспериментальных частот связей Fe-N:}$$

$$\hat{\omega}_{hs}(\text{Fe-N}) = 231 \text{ см}^{-1},$$

$$\hat{\omega}_{ls}(\text{Fe-N}) = 432 \text{ см}^{-1}.$$

В результате в сумме содержится шесть (по числу связей Fe-N) одинаковых слагаемых:

$$\Delta H_{vib} = 6 \left\{ \frac{\hbar}{2} (\omega_{hs} - \omega_{ls}) + \frac{\hbar \omega_{hs}}{\exp(-\hbar \omega_{hs} / kT) - 1} - \frac{\hbar \omega_{ls}}{\exp(-\hbar \omega_{ls} / kT) - 1} \right\}.$$

По нашим оценкам, величина колебательной эн- тальпии  $\Delta H_{vib}(T_c)$  составляет  $-4$  кДж/моль, а “эк- периментальное” значение  $\Delta H_{el}$  должно состав- лять  $14$  кДж/моль.

Нами были построены, согласно формуле (9), сечения ППЭ первых низших синглета, триплета и квинтета рассматриваемого комплекса. Пара- метры морзевских потенциалов подбирались так, чтобы положения минимумов на термах синглета и квинтета совпадали с экспериментальными рас- стояниями [16] Fe–N в HC- и BC-структурах и что- бы разность энергий минимумов HC- и BC-тер- мов совпадала с величиной  $\Delta H_{el}$ , оцененной выше из экспериментальных данных по  $\Delta H(T_c)$  и оценок для  $\Delta H_{vib}$ ,  $\Delta S_{vib}$ . Для связей Fe–N были найдены следующие параметры:

$$r_{\text{Fe-N}}^0 = 2.0465 \text{ \AA}, \quad D_{\text{Fe-N}} = 70.0 \text{ ккал/моль},$$

$$\alpha_{\text{Fe-N}} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$$

для связи Fe–N(bipy),

$$r_{\text{Fe-N}}^0 = 1.9865 \text{ \AA}, \quad D_{\text{Fe-N}} = 40.0 \text{ ккал/моль},$$

$$\alpha_{\text{Fe-N}} = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$$

для связи Fe–N(NCS), причем для взаимодействий N–Fe–N были приняты следующие значения па- раметров:

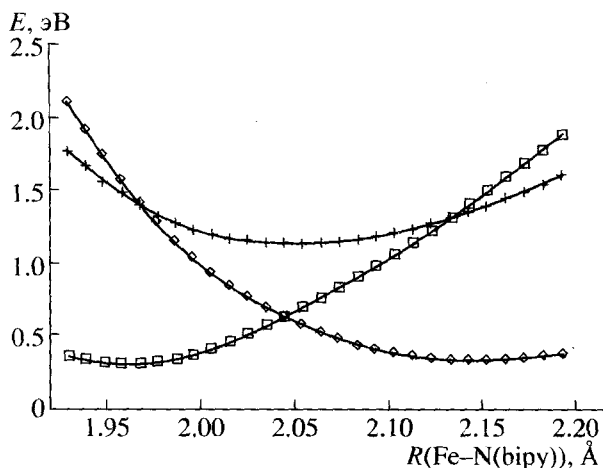
$$k_\phi = 0.015 \text{ ккал/моль},$$

$$\phi(\text{N-Fe-N}) = 90^\circ,$$

$$\phi(\text{Fe-N}_{(bipy)}\text{-S}) = 180^\circ.$$

Значения параметров углового потенциала не подбирались, а были зафиксированы исходя из предположения о слабой зависимости ММ-части энергии комплекса от изменения валентных уг- лов при атоме Fe.

При указанных параметрах сечения ППЭ изо- бражены на рисунке. Положения минимумов тер- мов хорошо соответствуют экспериментальным расстояниям как для связи Fe–N(bipy), так и для связи Fe–N(NCS). При этом вклад энергии  $d$ -э- лектронов, вычисляемой методом ЭКП, в измене- ние  $\Delta H_{el}$  соотносится с вкладом энергии лигандов, вычисляемой методом ММ, примерно как  $2 : 3$ . Заметим, что энергия в точке пересечения тер- мов не является оценкой для энергии активации спинового перехода, так как прямая, соединяю- щая BC- и HC-изомеры в конфигурационном пространстве, вдоль которой проводились вычис- ления энергии термов, может и не совпадать с ко- ординатой реакции спинового перехода (и, скорее всего, не совпадает) [19].



Термы спиновых состояний молекулы *cis*-[Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] как функции расстояния Fe–N(bipy), полученные из расчета методом ЭКП–ММ при следу- ющих значениях S:  $\diamond - S = 2$ ,  $+ - S = 1$ ,  $\square - S = 0$ .

Имеющихся у нас данных достаточно для оцен- ки внутримолекулярного вклада в энтропию спи- ногового перехода. Для изменения энтропии имеем

$$\Delta S(T) = \Delta S_{el}(T) + \Delta S_{vib}(T),$$

$$\Delta S_{el}(T) = k \ln \frac{g_{hs}}{g_{ls}},$$

$$\Delta S_{vib}(T) = \left[ k \ln(Q_{hs}/Q_{ls}) + kT \left( \frac{\partial \ln(Q_{hs}/Q_{ls})}{\partial T} \right) \right],$$

где  $g_{hs}$  и  $g_{ls}$  – электронные статистические суммы для BC- и HC-форм, соответственно, а  $Q_{hs}$  и  $Q_{ls}$  – соответствующие колебательные статисти- ческие суммы.

Электронная статистическая сумма [20] име- ет вид

$$g_s = \sum_n (2s_n + 1) \exp(-\epsilon_n/kT), \quad (13)$$

где  $s_n$  – спин  $n$ -того состояния. При этом для раз- ных спиновых форм молекулы за нуль отсчета энергии принимается значение энергии в миниму- ме ППЭ соответствующего полного спина  $s$  и ис- пользуются вертикальные энергии возбуждения.

Первый нижний квинтет в кристаллическом поле симметрии  $O_h$  вырожден трижды ( ${}^5T_{2g}$ ). В нашем случае кристаллическое поле менее симметрично и это вырождение снимается. Со- гласно нашим расчетам, трехкратно вырожден- ный  ${}^5T_{2g}$ -уровень слабо расщеплен: два низших подуровня отстоят друг от друга примерно на  $\epsilon_1 = 100 \text{ см}^{-1}$ , в то время как третий подуровень имеет энергию около  $5000 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому в сумме

Вычисленные и экспериментальные характеристики спинового перехода

	$\Delta H$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж · К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>	$T_c$ , К	$R_{Fe-N(bip)}^{HS}$ , Å	$R_{Fe-N(bip)}^{LS}$ , Å
Эксперимент	10.1	48.8	212	2.155	1.967
Расчет	10.0	39.3	253	2.162	1.985

по электронным состояниям можно ограничить с учетом только двух подуровней, и мы имеем

$$g_{hs} = 5(1 + e^{-\epsilon_i/T}).$$

Для низкоспинового состояния спиновое вырождение основного состояния равно единице. В сумму по электронным состояниям для  $s = 0$  дает вклад только одно слагаемое, так как, согласно нашим расчетам, все электронные возбуждения из синглетного состояния имеют гораздо более высокую энергию, чем  $T_c$  (порядка 10000 см<sup>-1</sup>) и, соответственно,  $g_{ls} = 1$ . Тогда изменение электрон

ной энтропии составляет  $\Delta S_{el} = \ln 5(1 + e^{-\epsilon_i/T})$ . Можно убедиться, что за счет включения низколежащего электронного состояния оценка электронного вклада во внутримолекулярную часть энтропии спинового перехода увеличивается. Она составляет 16.5 Дж · К/моль (ср. с простейшей оценкой  $k \ln 5 = 13$  Дж · К/моль в [14]).

Для оценки колебательного вклада в энтропию спинового перехода имеем

$$\Delta S_{vib}^{hl} = S_{vib}^{hs} - S_{vib}^{ls} = k \ln(Q_{hs}/Q_{ls}) + kT \frac{\partial \ln(Q_{hs}/Q_{ls})}{\partial T},$$

где

$$Q_s = \frac{\exp(-\hbar\omega_s/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_s/2kT)}, \quad s = hs, ls. \quad (14)$$

При этом энергия колебательных состояний отсчитывается от дна соответствующей потенциальной ямы, а не от нулевого колебательного уровня, как в [20]. Преобразуя общее выражение с учетом этого обстоятельства, получим, что вклад от каждого колебания  $n$ , изменившего свою частоту при спиновом переходе в энтропию этого перехода, составляет

$$S_{vib}^n = \frac{\hbar\omega_{hs}^n}{2T} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{hs}^n}{2kT}\right) - \frac{\hbar\omega_{ls}^n}{2T} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{ls}^n}{2kT}\right) - k \ln \left[ \frac{\text{sh}(\hbar\omega_{hs}^n/2kT)}{\text{sh}(\hbar\omega_{ls}^n/2kT)} \right].$$

Тогда общее изменение энтропии

$$\Delta S(T) = k \ln \{5(1 + e^{-\epsilon_i/T})\} + \sum_n \Delta S_{vib}^n,$$

где сумма распространяется на все колебательные степени свободы, частоты которых изменяются при спиновом переходе. Аналогично формуле (12) колебательные статистические суммы для колебаний всех связей, кроме связей Fe-N, сокращаются, и в последней формуле суммирование ведется только по связям Fe-N. В результате в сумме содержится шесть (по числу связей Fe-N) одинаковых слагаемых. При этом изменение колебательной энтропии  $\Delta S_{vib}(T_c)$  составляет 22.9 Дж · К/моль.

Подбором параметров удается добиться полного согласия величины  $\Delta H$  с экспериментальным значением  $\Delta H = 10.0$  кДж/моль. Вычисленная нами энтропия спинового перехода  $\Delta S = 40$  Дж/моль · К, что лишь немного меньше экспериментального значения, составляющего 48 Дж/моль · К [14]. Необходимо отметить, что это значение гораздо ближе к экспериментальному, чем те, которых удавалось добиться раньше [22], так как в настоящей работе учитываются колебания всех шести связей Fe-N, а не одной, как в [22]. Использование полученных оценок позволяет получить  $T_c \approx 253$  К. Таким образом, мы видим, что подбором параметров ММ можно добиться воспроизведения энтальпии спинового перехода, а также получить оценки критической температуры с точностью до десятков градусов (см. таблицу). Полученные оценки свидетельствуют о принципиальной применимости предложенного нами подхода к описанию изменений полной энергии молекул КПМ при изменении их геометрии.

В настоящей работе была изучена возможность объединения методов молекулярной механики и эффективного кристаллического поля для получения приближенных оценок ППЭ комплексов переходных металлов. Мы применили общую методологию [10], основанную на разделении электронных переменных молекулярной системы и применении разных уровней описания (квантово-механического и молекулярно-механического, соответственно) для разных групп электронов. При этом роль квантово-механического метода играл метод ЭКП [11], применяемый для описания  $d$ -электронов, а молекулярная механика использовалась для описания лигандов.

Авторы благодарят П.Н. Дьячкова, В.В. Зеленцова, А.А. Левина, И.А. Мисуркина, В.И. Пупышева за заинтересованное обсуждение и И.Б. Берсукуера за препринт его статьи [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32824) и INTAS (грант № 94-4089).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rappé K., Casewit C., Colwell K., Goddard W.A., Skiff W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10024.
2. *Rappé K., Casewit C., Colwell K.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 3438.
3. *Hay B.* // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. P. 177.
4. *Burton V., Deeth R., Kemp C., Gilbert P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 8407.
5. *Bersuker I.B., Leong M., Boggs J., Pearlman R.* // Int. J. Quant. Chem. V. 63. P. 1051.
6. *Comba P.* // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 123. P. 1.
7. *Comba P., Hambley T.* Molecular modeling of inorganic compounds. VCH, 1995.
8. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. (U. Burkert, N. Allinger. Molecular mechanics, ACS Monograph, 1982).
9. CECAM-NSF Meeting on hybrid quantum and classical methods for the simulation of biopolymers / Eds. Field M., Guo J. // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. № 6.
10. *Чугреев А.Л.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 6. С. 62.
11. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
12. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Наука, 1972. (McWeeny R., Sutcliff B. Molecular quantum mechanics, Addison-Wesley, NY, 1969.)
13. *Левин А.А., Дьячков П.Н.* Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. М.: Наука, 1990.
14. *König E., Ritter H., Kulshreshtha B.* // Chem. Rev. 1986. V. 82. P. 117.
15. *Gütlich P., Jung J., Goodwin H.* // Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices / Eds. Coronado E., Delhaés P., Gatteschi D. et al. Dordrecht: Kluwer, 1966. P. 327.
16. *Gallois R., Real J.A., Hauw C., Zarembowitch J.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1152.
17. *Tchougréeff A.L., Soudackov A.V., Misurkin I.A., Bolvin H., Kahn O.* // Chem. Phys. 1995. V. 193. P. 19.
18. *Allinger N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 8127.
19. *Darhovskii M.B., Tchougréeff A.L.* // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 57. P. 903.
20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1996.
21. *König E.* // Struct. Bond. 1991. V. 82. P. 117.
22. *Bolvin H., Kahn O.* // Chem. Phys. 1995. V. 192. P. 295.