

В. И. БАРАНОВСКИЙ, О. В. СИЗОВА

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ССП МО ЛКАО В ПРИБЛИЖЕНИИ П.П.Д.П.

(Представлено академиком Б. П. Никольским 23 III 1970)

В последние годы был разработан ряд методов расчета электронной структуры координационных соединений переходных металлов. Критический обзор этих методов, в том числе получившего широкое распространение метода Вольфсберга — Гельмгольца и его различных модификаций, дан в обзоре Даля и Бальхаузена (¹), которые, со своей стороны, предложили неэмпирический вариант метода МО ЛКАО, основанный на приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (п.п.д.п.) (^{2, 3}). К сожалению, результаты расчета спектров ряда тетраоксанионов переходных металлов, выполненного этими авторами, не являются достаточно удовлетворительными. Далее известны полуэмпирические методы Олеари (⁴) и Роса (⁵), основанные на приближении нулевого дифференциального перекрывания. В работах этих авторов была подчеркнута важность учета конфигурационного взаимодействия (к.в.) при расчете электронных спектров поглощения комплексов переходных металлов. Однако эти методы достаточно сложны, так как требуют использования большого числа атомных параметров, причем оценка этих параметров не всегда возможна ввиду отсутствия необходимых экспериментальных данных (например, в случае тяжелых переходных металлов). Это препятствует широкому применению указанных методов. Таким образом, разработка максимально простого метода расчета электронной структуры соединений переходных металлов остается актуальной задачей.

Для расчета электронной структуры соединений элементов с *s*- и *p*-валентными электронами с успехом используется полуэмпирический вариант метода МО ЛКАО в приближении п.п.д.п., разработанный Поплом, Сантри и Сегалом (ССП) (⁶⁻⁸). Этот простой метод физически гораздо более обоснован, чем метод Вольфсберга — Гельмгольца (¹). Однако его распространению на соединения *d*-элементов препятствует следующее обстоятельство. В приближении п.п.д.п. все одноцентровые кулоновские интегралы, относящиеся к атому А, считаются равными одной и той же величине γ_{AA} . Это приближение вполне оправдано в случае *sp*-элементов, для которых разница в величинах кулоновских интегралов J_{ss} и J_{pp} невелика. Предположим теперь, что для атома переходного металла также сделано допущение

$$J_{4s4s} = J_{4p4p} = J_{4s3d} = J_{4s4p} = \dots = \gamma_{AA}, \quad (1)$$

где γ_{AA} равно, например, J_{3d3d} . В этом приближении матричные элементы оператора Фока принимают вид (^{6, 7})

$$F_{ii} = U_i + \gamma_{AA} (P_{AA} - 1/2 P_{ii}) + \sum_{B \neq A} (P_{AA} - z_B) \gamma_{AB}, \quad (2)$$

$$F_{ik} = \beta_{AB} S_{ik} - 1/2 P_{ik} \gamma_{AB}. \quad (3)$$

Здесь P_{ik} — элементы матрицы плотности — порядка связей, γ_{AB} — двухцентровые кулоновские интегралы, U_i — параметр взаимодействия электрона с остовом атома А, $U_i = -I_i - (Z_A - 1) \gamma_{AA}$ (I_i — потенциал ионизации), Z_B — заряд остова атома В.

Приближение (1) является очень грубым. Действительно, в случае Cr, например, $J_{3d3d} \approx 12,67$ эв, а $J_{4s4s} = 7,17$ эв ⁽⁴⁾. Однако так как при расчете параметров U_i также используется приближение (1), ошибки при расчете одноэлектронной и двухэлектронной составляющих матричных элементов (5) будут иметь разный знак. Можно ожидать, что эти ошибки будут в значительной степени компенсировать друг друга. Можно указать еще на ряд факторов, действующих в том же направлении, однако разумность приближения (1) может быть проверена только конкретным расчетом.

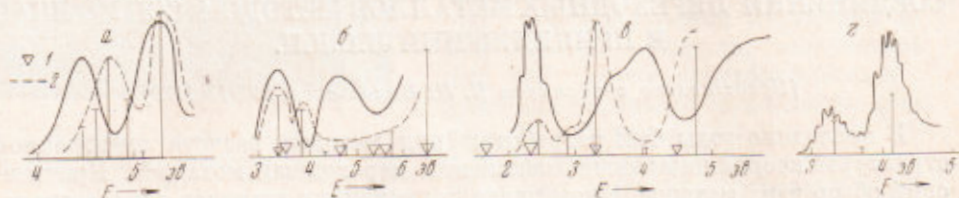


Рис. 1. Электронные спектры поглощения. а — TiCl_3 , б — CrO_4^{2-} , в — MnO_4^{2-} , г — RuO_4 . Длины вертикальных линий соответствуют вычисленным интенсивностям, а положения — энергиям соответствующих переходов. 1 — энергия переходов по ⁽⁴⁾; 2 — приближенный вид теоретического спектра

Целью данной работы была проверка возможности использования полуэмпирического варианта метода п.п.д.п., основанного на приближении (1), для расчета электронной структуры соединений d -элементов. В качестве объекта исследования мы выбрали ставший уже эталонным изоэлектронный ряд VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} и TiCl_3 , кроме того, был рассчитан электронный спектр поглощения RuO_4 .

Атомные параметры $\gamma_{\text{ММ}}$ для переходных металлов рассчитывались по формуле $\gamma_{\text{ММ}} = I(d, d^{2\text{эл}-1}) - I(d, d^{2\text{М}})$, где $I(d, d^k)$ — потенциал ионизации d -электрона для атома (иона), находящегося в валентном состоянии с конфигурацией d^k ^(9, 10). Значения двухцентровых интегралов $\gamma_{\text{МЛ}}$ (М — металл, Л — лиганд) были оценены по формуле Оно ⁽¹¹⁾ с небольшой (—0,3) поправкой. Основанием для введения этой поправки послужило то, что в случае RuO_4 значение параметра $\gamma_{\text{МЛ}}$, подобранное таким образом, чтобы энергия несвязывающей м.о. t_i равнялась потенциалу ионизации молекулы, было несколько меньше, чем рассчитанное по формуле Оно (и гораздо больше, чем дает расчет по формуле Матага ⁽¹²⁾).

Параметры $\beta_{\text{ЛВ}}$ подбирались эмпирически таким образом, чтобы расчет правильно передавал энергию первой полосы в спектре поглощения соответствующего соединения. Значения атомных параметров для кислорода и хлора были взяты нами из ⁽⁸⁾.

Интегралы перекрывания вычислялись с использованием волновых функций Ричардсона ⁽¹³⁾, Клемента ⁽¹⁴⁾ и Хермана и Скиллмана ⁽¹⁵⁾. Энергии разрешенных переходов типа ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ рассчитывались с учетом конфигурационного взаимодействия. Элементы матрицы к.в. и интенсивности переходов вычислялись также в приближении п.п.д.п.

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Во всех соединениях первое возбужденное состояние 1T_2 возникает вследствие перехода $3t_2 \rightarrow 2e$. Ближайшие более высокие возбужденные состояния являются результатом смещения в основном конфигураций $t_1 \rightarrow 4t_2$, $t_1 \rightarrow 2e$, $3t_2 \rightarrow 4t_2$. Наиболее подробное сравнение экспериментального и рассчитанного спектров можно провести для MnO_4^{2-} . Согласно ⁽¹⁶⁾, каждой из первых четырех полос спектра (в области 2,27—5,5 эв) соответствует один электронный переход. Рассмотрение рис. 1 позволяет сопоставить переходы с энергией 2,47; 2,87; 3,30 и 4,8 с полосами 2,27; 3,5; 4,0 и 5,5 соответственно; при таком отнесении рассчитанная нами относительная интенсивность переходов, расположенных в порядке возрастания их энергии, качественно согласуется с наблюдаемой интенсивностью.

Для $TiCl_3$ расчет показывает сложный характер первой наблюдаемой полосы в спектре поглощения. В спектре изоэлектронного соединения $TiBr_3$ комплексный характер наиболее длинноволновой полосы виден вполне отчетливо (¹⁷). Отметим также, что вычисленная энергия следующего (не приведенного на рис. 1) интенсивного перехода в спектре $TiCl_3$ равна 6,8 эв (экспериментальное значение 7,1 эв (¹⁸)).

Что касается CrO_4^{2-} , то второй интенсивный переход разумно связать со второй полосой поглощения (4,54 эв), так как согласно данным работы (¹⁹) первая полоса в спектре соответствует одному электронному переходу.

Расчет позволяет удовлетворительно воспроизвести форму электронных спектров рассматриваемых соединений, хотя для интенсивных полос ошибка в расчете их энергии в ряде случаев доходит до 0,5–0,7 эв.

Отметим также, что отнесение электронных переходов в предлагаемой схеме расчета не требует каких-либо дополнительных соображений. В то же время при интерпретации результатов расчетов по методу Вольфсберга — Гельмгольца часто оказывается, что переходов с энергией в области 3–5 эв слишком мало. Поэтому часто «лишние» спектральные полосы связывают с запрещенными переходами (^{2, 17, 20}), что вряд ли может быть достаточно убедительно обосновано.

Что же касается характеристик одноэлектронных м.о., то наши данные находятся в качественном согласии с результатами Олеари (⁴), хотя можно отметить ряд существенных расхождений. Так, из наших расчетов следует, что для всех тетраоксанионов м.о. $5t_2$ является практически чистой $4p$ -орбиталью металла. Вклад же последней в м.о. $4t_2$ крайне мал ($c(4p) \simeq 0,028$ во всех случаях). По данным Олеари коэффициенты при $4p$ -орбиталях металла в м.о. $5t_2$ и $4t_2$ близки по величине. В дипольном приближении вероятности переходов $1s$ (металла) $\rightarrow np$ определяются, главным образом, величинами коэффициентов при p -орбиталях металла в этих м.о. Поэтому, согласно Олеари, переходы $1s \rightarrow 4t_2$ и $1s \rightarrow 5t_2$ должны иметь сравнимую интенсивность. Этот вывод противоречит экспериментальным данным: в рентгеновских спектрах поглощения VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и MnO_4^- наблюдается по одной интенсивной линии, соответствующей переходу на разрыхляющую м.о. $5t_2$ (²¹). Таким образом, полученные нами характеристики свободных м.о. лучше согласуются с имеющимися данными по рентгеновским спектрам поглощения указанных соединений.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что полуэмпирический метод п.п.д.п. можно с успехом использовать для расчета электронной структуры и спектров координационных соединений переходных металлов.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Братцеву и А. Б. Никольскому за обсуждение результатов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
12 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. P. Dahl, C. J. Ballhausen, Adv. Quant. Chem., 4, 170 (1967). ² J. P. Dahl, H. Johansen, Theor. chim. acta, 11, № 1, 8 (1968). ³ J. P. Dahl, H. Johansen, Theor. chim. acta, 11, № 1, 26 (1968). ⁴ L. Oleari, G. De Michelis, L. Di Sipio, Molec. Phys., 10, 111 (1966). ⁵ B. Roos, Acta Chem. Scand., 20, 1673 (1966). ⁶ J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, № 10, p. 2, 129, 136 (1965). ⁷ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966). ⁸ J. M. Sichel, M. A. Whitehead, Theor. chim. acta, 7, № 1, 32 (1967). ⁹ C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Molecular Orbital Theory, N.Y., 1964. ¹⁰ В. И. Барановский, А. Б. Никольский, Теоретич. и эксп. хим., 3, № 4, 527 (1967). ¹¹ K. Ohno, Theor. chim. acta, 2, № 2, 216 (1964). ¹² N. Mataga, K. Nishimoto, Zs. phys. chim., N. F., 13, 140 (1963). ¹³ J. W. Richardson, W. C. Nieuwport, R. R. Powell, J. Chem. Phys., 36, 1057 (1962); 38, 796 (1963). ¹⁴ E. Clementy, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963). ¹⁵ F. Hermann, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, N.Y., 1963. ¹⁶ S. L. Holt, C. J. Ballhausen, Theor. chim. acta, 7, № 3, 313 (1967). ¹⁷ D. S. Alderdice, J. Mol. Spect., 15, № 4, 509 (1965). ¹⁸ C. A. L. Becker, C. J. Ballhausen, I. Trabjerg, Theor. chim. acta, 13, 355 (1969). ¹⁹ J. C. Duinker, C. J. Ballhausen, Theor. chim. acta, 12, № 4, 325 (1968). ²⁰ A. Viste, H. B. Gray, Inorg. Chem., 3, 1113 (1964). ²¹ P. E. Best, J. Chem. Phys., 44, 3248 (1966).