

УДК 539.192

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. ГОФМАН, Е. Л. РОЗЕНБЕРГ, М. Е. ДЯТКИНА

**МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДЕР F^{19}
В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ
НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 11 V 1971)

Проведенные недавно (¹⁻³) расчеты м.о. ряда тетраэдрических и октаэдрических фторидов непереходных элементов, выполненных неэмпирическим методом самосогласованного поля, в рамках одноконфигурационного приближения, с учетом всех валентных электронов, при пренебрежении только двухатомным дифференциальным перекрыванием и теоретическом вычислении молекулярных интегралов (^{4, 5}), позволили с достаточной надежностью описать электронное строение этих соединений. Представляет интерес установить корреляцию между параметрами м.о., полученных в этих расчетах, и экспериментальными данными о химических сдвигах я.м.р. на ядрах F^{19} в исследованных соединениях.

Как известно, химические сдвиги я.м.р. в изотропных средах могут быть описаны изменениями константы экранирования магнитного ядра, которая, согласно Рэмзи (⁶), определяется выражением:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} = e^2/3mc^2 \langle \Phi_0 | \sum_k 1/r_{M,k} | \Phi_0 \rangle - \\ - 2/3 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_{n \neq 0} (E_n - E_0)^{-1} \langle \Phi_0 | \sum_k \mathbf{l}_{M,k} / r_{M,k}^3 | \Phi_n \rangle \times \\ \times \langle \Phi_n | \sum_k \mathbf{l}_{M,k} | \Phi_0 \rangle, \quad (1)$$

где Φ_0 , Φ_n — волновые функции основного и синглетных возбужденных состояний молекулы с энергиями E_0 и E_n , $r_{M,k}$ и $\mathbf{l}_{M,k}$ — расстояние и орбитальный момент k -го электрона молекулы относительно рассматриваемого магнитного ядра M ; первый и второй члены (1) условно называются диамагнитной и парамагнитной составляющими экранирования.

При подстановке в (1) волновых функций основного и возбужденных состояний молекулы в виде слейтеровских детерминантов из м.о. ψ_j в форме ЛКАО χ_μ^A , с учетом того, что м.о. ψ_j определяются из расчетов с пренебрежением двухатомным дифференциальным перекрыванием, можно, вслед за Корнуэллом (⁷), преобразовать (1) к виду:

$$\sigma \cong \sigma_{\text{диа}} - 2/3 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_{j=1}^{j_{\text{зап}}} \sum_{j'=j_{\text{зап}}+1}^{\infty} (E_{jj'} - E_0)^{-1} \sum_{\mu, \nu} c_{j\mu}^M c_{j'\nu}^M \langle \chi_\mu^M | \frac{\mathbf{l}_{Mk}}{r_{Mk}^3} | \chi_\nu^M \rangle \times \\ \times \sum_A \sum_{\tau, \nu} c_{j'\tau}^A c_{j\nu}^A \langle \chi_\tau^A | \mathbf{l}_{Ak} | \chi_\nu^A \rangle. \quad (2)$$

Здесь $E_{jj'}$ — энергия состояния, возникающего при одноэлектронном возбуждении $j \rightarrow j'$, суммирование по A распространяется на все атомы

молекулы, c_{jk}^A — коэффициенты при а.о. χ_u^A в м.о. ψ_j ,

$$\rho_{\mu\nu}^A = \sum_{j=1}^{j_{\text{зап}}} c_{j\mu}^A c_{j\nu}^A -$$

элемент матрицы плотности. При выводе (2), ввиду сильной зависимости матричных элементов $\langle \chi_u^A | I_{M,h} / r_{M,h}^3 | \chi_v^A \rangle$ от расстояния, учтены лишь те из них, которые относятся к рассматриваемому магнитному атому (т. е. $A = M$).

Обычно расчеты химических сдвигов я.м.р. на ядрах F^{19} выполняются в приближении Сайки — Сливтера⁽⁸⁾, с учетом изменений одной лишь парамагнитной составляющей экранирования. Однако в нашей предыдущей работе⁽⁹⁾ было показано, что такое приближение неприменимо к расчету и интерпретации химических сдвигов я.м.р. F^{19} в тетраэдрических и октаэдрических фторидах, так как диамагнитные составляющие экранирования F^{19} в этих двух типах соединений отличаются на величину порядка 100 м.д. Поэтому в настоящей работе вычисление констант экранирования F^{19} производилось с учетом обеих составляющих.

Расчет парамагнитной составляющей экранирования F^{19} чаще всего выполняется в приближении Карплуса и Даса⁽¹⁰⁾, с усреднением энергий возбужденных состояний молекулы и учетом лишь локального парамагнитного вклада от электронов магнитного атома М. В таком приближении парамагнитная составляющая (2) преобразуется к виду:

$$\sigma_{\text{пара}} \approx -2/3 \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \frac{1}{\Delta} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_F} \left\{ \sum_{\mu} \rho_{\mu\mu}^M - \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} (\rho_{\mu\mu}^M \rho_{\nu\nu}^M + \rho_{\mu\nu}^M \rho_{\nu\mu}^M) \right\}, \quad (3)$$

где Δ — эмпирический параметр, оцениваемый обычно на основании экспериментальных данных либо по средней энергии переходов из основного в возбужденные состояния молекулы, либо просто по энергии ее перехода в первое возбужденное состояние; $\langle 1/r^3 \rangle_{2p_F}$ — интеграл по радиальным функциям $2p$ -а.о. фтора.

При вычислении парамагнитной составляющей экранирования F^{19} во фторидах непереходных элементов по Корнуэллу мы учитывали все возбужденные состояния исследуемых молекул, которые могут возникнуть в результате одноэлектронных переходов магнито-дипольного типа* с занятых на свободные м.о., полученные при расчете основного состояния молекулы ограниченным методом ССП (в рамках одноконфигурационного приближения). Энергии $E_{jj'} - E_0$ возбужденных молекул в такие состояния оценивались просто как разности орбитальных энергий $\epsilon_{j'} - \epsilon_j$. На примере молекулы CF_4 было показано⁽²⁾, что полученные из расчета м.о. в перечисленных выше приближениях величины $\epsilon_{j'} - \epsilon_j$ для разрешенных электродипольных переходов $j \rightarrow j'$ хорошо согласуются с опытными данными по спектрам у.-ф. поглощения, так что такой подход оправдан эмпирически**.

При вычислении парамагнитной составляющей экранирования F^{19} по методу Карплуса и Даса параметр Δ оценивался либо по энергии первого разрешенного перехода $j \rightarrow j'$ магнито-дипольного типа, либо по усредненной энергии первых четырех переходов такого типа.

Коэффициенты c_{jk}^A в м.о. ψ_j и элементы матрицы плотности $\rho_{\mu\nu}^A$, в соответствии с принятым приближением теории (пренебрежением двухатомным дифференциальным перекрыванием) были взяты в симметрично-ортogonalном базисе (этому отвечает нормировка м.о. без учета перекрывания). Однако матричные элементы $\langle \chi_u^A | I_{A,h} | \chi_v^A \rangle$ и $\langle \chi_u^M | I_{M,h}^3 / r_{M,h}^3 | \chi_v^M \rangle$ определялись в обычном атомном базисе. Интеграл $\langle 1/r^3 \rangle$ на радиальных функциях $2p$ -а.о. фтора двучленного типа⁽¹²⁾ составляет, по нашим вычислениям, $48 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$.

* Правила отбора для матричных элементов с операторами $I_{A,h}$, $I_{A,h} / r_{A,h}^3$ аналогичны спектроскопическим правилам отбора для переходов магнито-дипольного типа.

** Оценка энергий переходов по более корректной формуле $E_{jj'} - E_0 = \epsilon_{j'} - \epsilon_j - J_{jj'} + 2K_{jj'}$ ⁽¹¹⁾ (где $J_{jj'}$ — кулоновский, а $K_{jj'}$ — обменный интегралы) приводит к ухудшению согласия с экспериментом.

Таблица 1

Константы магнитного экранирования F^{19} (в м.д.) в тетраэдрических и октаэдрических фторидах непереходных элементов на основании данных расчета м.о. в минимальном валентном базисе

Оценки константы экранирования		Тетрафториды				Гексафториды			
		CF_4	AlF_4^-	SiF_4	PF_4^+	AlF_6^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6
Диамагнитная	составляющая	630	660	660	655	728	727	726	750
Парамагнитная	составляющая								
	I	-383	-191	-307	-431	-142	-217	-311	-436
	II	-390	-185	-298	-450	-144	-223	-347	-541
	III	-356	-163	-252	-402	-123	-194	-287	-424
Суммарное экранирование									
	I	247	469	353	224	586	510	415	314
	II	240	475	332	205	584	506	380	209
	III	274	497	408	253	605	533	439	326
Опытные данные		285	—	380	—	—	347	285	170

Примечание. В табл. 1 и 2: I — из расчетов парамагнитной составляющей по методу Корнуэлла (*), II и III — из расчетов по методу Карплуса и Даса (*) с оценкой Δ по энергии первого разрешенного перехода $j \rightarrow j'$ (II) или по усредненной энергии первых четырех разрешенных переходов (III).

Таблица 2

Константы магнитного экранирования F^{19} (в м.д.) в тетраэдрических и октаэдрических фторидах непереходных элементов III периода на основании данных расчета м.о. с включением в базис $3d$ — а.о.

Оценки константы экранирования		Тетрафториды			Гексафториды			
		AlF_4^-	SiF_4	PF_4^+	AlF_6^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6
Диамагнитная	составляющая	657	655	655	726	723	723	748
Парамагнитная	составляющая							
	I	-381	-524	-552	-247	-378	-406	-515
	II	-328	-467	-535	-222	-342	-411	-602
	III	-305	-453	-480	-199	-318	-352	-490
Суммарное экранирование								
	I	276	131	103	479	345	317	233
	II	329	188	120	504	381	312	146
	III	352	202	175	527	405	371	258
Опытные данные		—	380	—	—	347	285	170

Вычисления магнитного экранирования ядер F^{19} для всех изученных фторидов, кроме CF_4 , проводились в двух вариантах — на основании расчетов м.о. в минимальном валентном базисе, а также с включением в базис вакантных $3d$ -а.о. для непереходных элементов III периода. Результаты теоретического вычисления магнитного экранирования ядер F^{19} в исследованных соединениях сопоставлены в табл. 1 и 2 с экспериментальными данными, основанными на химических сдвигах я.м.р. F^{19} в этих соединениях относительно CF_3COOH ⁽¹³⁾; согласно ⁽¹⁴⁾ $\sigma_{CF_3COOH} = 297$ м.д.

Из приведенных в табл. 1 и 2 результатов видно, что оценки констант экранирования по данным расчетам м.о. в минимальном базисе хорошо согласуются с экспериментальными данными для тетраэдрических фторидов, однако для октаэдрических фторидов при таком способе расчета м.о. не удастся передать опытных значений экранирования. С другой стороны, при включении в базис для расчета м.о. вакантных $3d$ -а.о. непереходных

элементов III периода, теоретические оценки константы экранирования F^{19} для гексафторидов становятся вполне сопоставимыми с опытными значениями, но при этом ухудшается согласие данных для SiF_4 .

При рассмотрении электронного строения тетраэдрических и октаэдрических фторидов непереходных элементов III периода и эффектов включения в базис для расчета м.о. вакантных $3d$ -а.о. этих элементов уже отмечалось (^{1, 3}), что участие $3d$ -а.о. в образовании химической связи более существенно для октаэдрических фторидов, чем для тетраэдрических. У октаэдрических фторидов вакантные $3d$ -а.о. непереходных элементов обуславливают образование дополнительной сильно связывающей м.о. $2e_g$, а у тетраэдрических — дают лишь некоторое усиление связывания в м.о. $2t_2$.

Однако включение в базис для расчета м.о. исследуемых соединений вакантных $3d$ -а.о. непереходных элементов III периода без компенсирующего расширения базиса а.о. фтора и предварительного повышения гибкости базиса валентных $3s$, $3p$ -а.о. непереходных элементов, по-видимому, приводит к некоторой переоценке роли $3d$ -а.о. В октаэдрических системах, где включение $3d$ -а.о. существенно необходимо, даже такое несбалансированное расширение базиса приводит все же к улучшению картины электронного строения. Этим, по-видимому, и объясняется то, что хорошее совпадение теоретических оценок констант экранирования в октаэдрических фторидах с опытными значениями достигается только при использовании данных расчета м.о. в spd -базисе.

Для тетраэдрических систем включение в базис расчета м.о. $3d$ -а.о. (роль которых в этом случае сводится, видимо, лишь к учету поляризационной поправки для валентных а.о. непереходного элемента) — приводит к ухудшению согласия между рассчитанными константами экранирования и опытными данными по сравнению с достигнутым на основании расчетов м.о. в минимальном валентном базисе. Таким образом, для тетраэдрических фторидов более разумной является оценка экранирования по расчетам м.о. в минимальном (sp) базисе, а для октаэдрических — по расчетам м.о. в spd -базисе.

Сопоставление результатов расчета константы экранирования F^{19} различными методами показывает, что хотя в отдельных случаях точность ее оценки по Корнуэллу уступает полученной в одном из двух вариантов метода Карплуса и Даса, в среднем метод Корнуэлла приводит к лучшим результатам. Кроме того, при расчетах методом Карплуса и Даса возникает неоднозначность в выборе эмпирического параметра Δ , что лишает его предсказательной силы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **11**, 323 (1970). ² Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **12**, 296 (1971). ³ Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **12**, 548 (1971). ⁴ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, № 10, II, 125 (1965). ⁵ Н. М. Клименко, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **6**, 604, 756 (1965). ⁶ N. F. Ramsey, Phys. Rev., **78**, 699 (1950). ⁷ C. D. Carnwell, J. Chem. Phys., **44**, 874 (1966). ⁸ A. Saika, C. P. Slichter, J. Am. Chem. Phys., **22**, 26 (1954). ⁹ М. М. Гофман, Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ДАН, **199**, № 3 (1971). ¹⁰ M. Karplus, T. P. Das, J. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961). ¹¹ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951). ¹² E. Clementi, J. Chem. Phys., **40**, 1944 (1964). ¹³ E. L. Muettterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1084 (1959). ¹⁴ А. Керрингтон, А. Д. МакЛечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970.