

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОИЗМА КВАДРУПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ У КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. П. Кручек

Показано, что у оптически активного $\Delta (+)$ $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ динамическое внутримолекулярное взаимодействие дает вклад в силу вращения электрического квадрупольного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g ({}^1T_{2g})$, согласующийся по знаку и порядку величины с наблюдаемым на опыте.

До последнего времени в теории естественной оптической активности электрическим квадрупольным переходам уделялось мало внимания. Это связано с тем, что соответствующие полосы циркулярного дихроизма можно обнаружить лишь в системах ориентированных молекул. В изотропной среде они не проявляются [1].

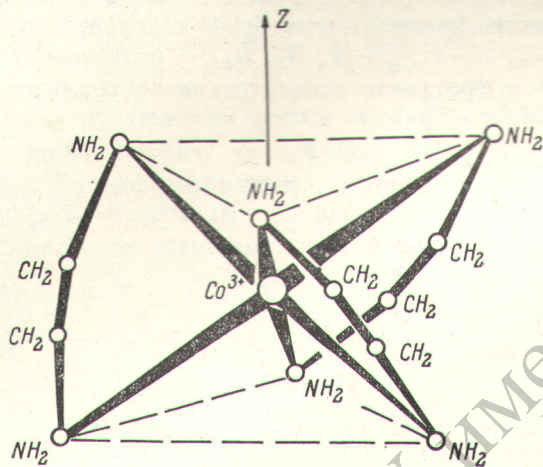
Исследование оптической активности ориентированных молекул экспериментально сложнее, чем в случае изотропной среды [2], но информацию при этом можно получить более ценную [3-4]. Например, у тригональных трис-хелатных комплексных ионов длинноволновые полосы циркулярного дихроизма сильно перекрываются. Наблюдения с кристаллическими образцами позволяют разделить отдельные компоненты.

Теоретическому рассмотрению причин возникновения оптической активности у хиральных комплексных соединений посвящено много работ [5, 6], однако полной ясности в этом вопросе еще нет. Одноэлектронная модель [7], близкая по своему содержанию теории кристаллического поля [8] и поэтому в основном и применявшаяся [9-11], встречает в случае высокосимметричных хромофоров серьезные трудности [11, 12]. На важность динамического внутримолекулярного взаимодействия для комплексных трис-хелатных соединений указано в статье [12]. В [12] проанализированы данные, относящиеся к магнитному дипольному переходу. Циркулярный дихроизм электрического квадрупольного перехода там не обсуждался. Единственная, насколько нам известно, попытка анализа данных о полосах циркулярного дихроизма квадрупольных переходов сделана в работе [13]. Однако вопрос о механизме его возникновения в ней совершенно не затронут.

Основной целью нашей работы является проведение количественной оценки внутримолекулярного динамического взаимодействия как возможной причины возникновения циркулярной дихроичности у квадрупольных переходов. Конкретный численный расчет выполнен для иона $\Delta (+)$ $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Это соединение исследовалось в растворе и кристалле [14]. Хорошо известна его геометрия. Она изучалась методами конформационного анализа [15] и рентгенографически [16]. Для теории оптической активности комплексных соединений $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ является своего рода эталоном.

Общепринято считать, что наблюдения в видимой области спектра полосы циркулярного дихроизма комплексных соединений кобальта

связаны с $d-d$ -переходами электронов центрального иона. У трис-этилендиаминовых комплексов основное влияние на d -электроны оказывают ближайшие к ним шесть атомов азота, которые совпадают или близки по положению с вершинами правильного октаэдра. В октаэдрическом поле d -уровни расщепляются на трехкратно вырожденный t_{2g} - и двукратно вырожденный e_g -уровни, причем последний имеет более высокую энергию [8]. Поэтому основному состоянию центрального иона Co^{3+} соответствует электронная конфигурация $(t_{2g})^6$ с симметрией ${}^1A_{1g}$. $d-d$ -переходы в видимой области связаны с одноэлектронными возбуждениями $(t_{2g})^6 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^1$. В октаэдрическом поле симметрии O_h состояния конфигурации $(t_{2g})^5(e_g)^1$ принадлежат двум трехкратно вырожденным уровням энергии ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$. Переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ разрешен как магнитный дипольный,



а ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ — как электрический квадрупольный. Точной группой симметрии иона $[Co(en)_3]^{3+}$ является группа D_3 . В тригональном поле симметрии D_3 ${}^1T_{1g}$ - и ${}^1T_{2g}$ -уровни частично расщепляются. Первый на ${}^1A_{2g}$ и 1E_g , а второй на ${}^1A_{1g}$ и 1E_g .

В тригональной системе координат (см. рисунок) с осью OZ , совпадающей с осью симметрии иона C_3 , для квадрупольного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ (${}^1T_{2g}$) отличны от нуля матричные элементы компонент тензора квадрупольного момента D_{zx} и D_{zy} .

Полоса циркулярного дихроизма ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ (${}^1T_{2g}$)-перехода у трехвалентного иона трис-этилендиамина кобальта наблюдалась в эксперименте с одноосным кристаллом $2 [(+) Co(en)_3Cl_3] NaCl \cdot 6H_2O$ [14]. Чтобы исключить влияние линейного двулучепреломления, свет направлялся вдоль оптической оси кристалла, которая у него параллельна оси C_3 иона $[Co(en)_3]^{3+}$ [16]. В этом случае, согласно [13, 17], сила вращения наблюдаемой полосы определяется выражением

$$R_{1A_{1g} \rightarrow 1E_g(T_{2g})} = \frac{\omega_{AE}}{2c} \operatorname{Re} \sum_{\alpha=1,2} (\langle {}^1A_{1g} | p_y | E_g^\alpha \rangle \langle {}^1E_g^\alpha | D_{zx} | {}^1A_{1g} \rangle - \langle {}^1A_{1g} | p_x | E_g^\alpha \rangle \langle {}^1E_g^\alpha | D_{yz} | {}^1A_{1g} \rangle),$$

p_x , p_y — проекции вектора электрического дипольного момента электронов иона $[Co(en)_3]^{3+}$ на оси OX и OY тригональной системы координат соответственно.

Дальнейшее основано на использовании разложения Кирквуда [18]. Молекула рассматривается как состоящая из отдельных квазинезависимых фрагментов, в которых локализованы электронные переходы. Взаимодействие между фрагментами принимается в качестве возмущения.

Тогда, пользуясь стандартными рассуждениями [18, 19], можно получить, что динамическое внутримолекулярное взаимодействие, т. е. по существу корреляция движений электронов, локализованных в разных фрагментах, приводит к формуле

$$R_{1A_1g \rightarrow 1E_g(^1T_{2g})} = \frac{\omega_{AE}}{c} \operatorname{Re} \sum_k \sum_{\substack{\alpha=1,2 \\ \beta=1,2,3}} \sum_{\xi=x,y,z} (a_{x\xi}^{(k)}(\omega_{AE}) \langle e_\alpha | D_{yz} | t_\beta \rangle - a_{y\xi}^{(k)}(\omega_{AE}) \langle e_\alpha | D_{zx} | t_\beta \rangle) \frac{\partial}{\partial R_{k\xi}} \langle t_\beta | W_k | e_\alpha \rangle, \quad (2)$$

$$W_k = \frac{e}{|R_k - \rho|}, \quad (3)$$

k — индекс фрагмента, взаимодействующего с центральным ионом; в дальнейшем в качестве фрагментов мы берем отдельные валентные связи лигандов С—N, С—С, N—H, С—H. R_k , $R_{k\xi}$ — радиус-вектор, определяющий положение k -го фрагмента относительно центрального иона и его проекция на ось $O\xi$. ρ — радиус-вектор оптического d -электрона иона кобальта. $a_{x\xi}^{(k)}(\omega_{AE})$, $a_{y\xi}^{(k)}(\omega_{AE})$ — компоненты тензора поляризуемости k -го фрагмента, взятые при частоте рассматриваемого перехода ω_{AE} . e_α , t_β — волновые функции одноэлектронных состояний e_g и t_{2g} соответственно; они выражаются линейными комбинациями волновых функций $3d$ -состояний свободного иона кобальта [20]

$$e_g \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} d_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} d_{-1} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} d_{-2} - \sqrt{\frac{2}{3}} d_1 \end{pmatrix}; \quad t_{2g} \begin{pmatrix} d_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} d_2 - \sqrt{\frac{1}{3}} d_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} d_{-2} + \sqrt{\frac{1}{3}} d_1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

После этого, вычисляя матричные элементы операторов D_{zx} , D_{yz} , W_k и учитывая, что ион $[\text{Co}(en)_3]^{3+}$ обладает симметрией D_3 , приходим к следующему результату:

$$R_{1A_1g \rightarrow 1E_g(^1T_{2g})} = \frac{8\pi e^2 \langle \rho^2 \rangle \omega_{AE}}{21 c} \sum_k \left\{ \frac{\langle \rho^2 \rangle}{7R_k^3} [5X_k Y_k Z_k (a_{yy}^{(k)} - a_{xx}^{(k)}) + (X_k^2 + Y_k^2 - 4Z_k^2) (Y_k a_{xz}^{(k)} - X_k a_{yz}^{(k)}) + 5Z_k (X_k^2 - Y_k^2) a_{xy}^{(k)}] + \frac{25 \langle \rho^4 \rangle}{504 R_k^5} [Z_k (2Z_k^2 - X_k^2 - Y_k^2) (X_k Y_k (a_{yy}^{(k)} - a_{xx}^{(k)}) + (X_k^2 - Y_k^2) a_{xy}^{(k)}) + 3(4Z_k^2 (3X_k^2 + 3Y_k^2 - 2Z_k^2) - (X_k^2 + Y_k^2)^2 (X_k a_{yz}^{(k)} - Y_k a_{xz}^{(k)}))] \right\}, \quad (5)$$

$\langle \rho^2 \rangle$ и $\langle \rho^4 \rangle$ — средние значения ρ^2 и ρ^4 соответственно.

Из (5) непосредственно вытекает, что изотропно поляризуемые группы дают в рассматриваемом приближении нулевой вклад.

При проведении численных расчетов использовалась найденная в [15] геометрия иона $[\text{Co}(en)_3]^{3+}$ с галитными кольцами в $1el$ -форме. Поляризуемости связей взяты по [21] ($a_1^{C-C} = 1.49 \text{ \AA}^3$, $a_1^{C-N} = 0.06 \text{ \AA}^3$; $a_1^{C-N} = 1.35 \text{ \AA}^3$, $a_1^{C-N} = 0.27 \text{ \AA}^3$). У связей С—Н и N—H анизотропия поляризуемости мала и они при вычислениях во внимание не принимались. $\langle \rho^2 \rangle$ и $\langle \rho^4 \rangle$ находились с помощью приближенных радиальных функций для Co^{3+} [22]. Лорентцовский множитель, отражающий эффект внутреннего поля и имеющий в случае изотропной среды вид $(n^2 + 2)/3$, принимался равным 1.33. Вычисления дали для приведенной силы вращения [23] $[R_{1A_1g \rightarrow 1E_g(^1T_{2g})}]^{\text{вмч.}} = 0.39$. Экспериментально найдено $[R_{1A_1g \rightarrow 1E_g(^1T_{2g})}]^{\text{эксп.}} = 2.16$ [14].

Оба результата совпадают по знаку и порядку величины. Оценивая их степень согласия, надо учитывать следующее. При вычислениях мы использовали поляризуемости связей, найденные для длины волны

D -линии Na $\lambda_D=5890 \text{ \AA}$, тогда как в формуле (5) стоят поляризуемости при $\lambda_{AB}=3400 \text{ \AA}$. Они наверняка имеют большие значения. Далее, можно предположить, что заряд комплексного иона $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ не полностью локализован в центре, а в той или иной мере распределен и на атомах-лигандах [12]. Уменьшение положительного заряда центрального иона кобальта приведет к увеличению $\langle \rho^2 \rangle$ и $\langle \rho^4 \rangle$. Наконец, надо иметь в виду, что наблюдаемая при $\lambda=3400 \text{ \AA}$ полоса циркулярного дихроизма, по-видимому, лишь частично соответствует квадрупольному переходу, так как в растворе она полностью не исчезает.

Литература

- [1] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИИТЛ, М.—Л., 1951.
- [2] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. «Мир», М., 1967.
- [3] J. Tinoco. J. Am. Chem. Soc., 79, 2428, 1957.
- [4] J. Snir, J. Schellman. J. Phys. Chem., 77, 1653, 1973.
- [5] S. F. Mason. J. Chem. Soc. (A), 667, 1971.
- [6] R. S. Evans, A. F. Schreiner, P. J. Hauser. Inorg. Chem., 13, 2185, 1974.
- [7] E. Condon, W. Altar, H. Eyring. J. Chem. Phys., 5, 753, 1937.
- [8] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. «Химия», М., 1976.
- [9] W. Moffit. J. Chem. Phys., 25, 1185, 1956.
- [10] M. Shnina. J. Phys. Soc. Japan., 19, 1607, 1964.
- [11] F. S. Richardson. J. Phys. Chem., 75, 692, 1971.
- [12] S. F. Mason, R. H. Seal. Mol. Phys., 31, 755, 1976.
- [13] L. D. Barron. Mol. Phys., 21, 241, 1971.
- [14] A. J. McCaffery, S. F. Mason. Mol. Phys., 6, 383, 1963.
- [15] E. J. Corey, J. C. Bailar. J. Am. Chem. Soc., 81, 1820, 1959.
- [16] K. Nakatsu, M. Shiro, Y. Saito, H. Kuroki. J. Bul. Chem. Soc. Japan, 30, 158, 1957.
- [17] A. D. Buckingham, M. B. Dunn. J. Chem. Soc. (A), 1988, 1971.
- [18] J. G. Kirwood. J. Chem. Phys., 5, 479, 1937.
- [19] М. П. Кручек. Опт. и спектр., 30, 891, 1971.
- [20] К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лиганда. «Мир», М., 1964.
- [21] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., 2, 494, 1937.
- [22] W. Richardron, W. C. Nieurport, R. R. Powell, W. F. Edgell. J. Chem. Phys., 36, 1057, 1962.
- [23] К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. Л.—М., 1962.

Поступило в Редакцию 15 августа 1977 г.