

УДК 541.6+539.194

И.Л. ЗИЛЬБЕРБЕРГ, М.А. МИЛОВ, Г.М. ЖИДОМИРОВ

**МАСШТАБИРОВАНИЕ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В РАСЧЕТАХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Предложена простая методика масштабирования двухэлектронных интегралов в неэмпирических расчетах электронно-возбужденных состояний комплексов переходных металлов. Данная методика основана на том, что при масштабном преобразовании функций слэтеровского типа одноцентровые двухэлектронные интегралы линейно зависят от масштабирующего множителя. Это приводит к линейной зависимости энергий  $d-d$ -переходов от "масштаба" кулоновского взаимодействия, что позволяет эффективно влиять на результат расчета, варьируя слэтеровскую экспоненту. Для тестирования предлагаемой методики проведены неэмпирические расчеты низших возбужденных состояний комплексов  $\text{CrF}_6^{3-}$ ,  $\text{MnF}_6^{2-}$  и  $\text{VF}_6^{3-}$  методами КВ и полного активного пространства. Для переходных элементов использован базис эффективных функций слэтеровского типа, подобранных из оптических спектров атомов и ионов переходных элементов. Показано, что в STO-6G базисе с эффективными экспонентами даже при использовании небольшого активного пространства, определяемого орбиталями, локализованными на центральном атоме комплекса, удается воспроизвести экспериментальные переходы с точностью порядка  $2000 \text{ см}^{-1}$ .

**ВВЕДЕНИЕ**

Характерной особенностью комплексов переходных металлов (КПМ), как хорошо известно, является то, что низколежащие возбужденные состояния, определяющие видимую часть электронного спектра, порождаются почти исключительно электронными конфигурациями  $d$ -элемента. Это свойство КПМ создает предпосылки для успешного качественного анализа  $d-d$ -переходов уже на уровне простой теории кристаллического поля. Однако для получения количественной информации о  $d-d$ -переходах при изменении лигандного окружения, геометрии КПМ и т.п. необходимо пользоваться более совершенными теориями, такими как метод конфигурационного взаимодействия (КВ) или многоконfigurационный метод самосогласованного поля (МКССП).

Энергии  $d-d$ -переходов как при использовании метода КВ, так и в рамках МКССП определяются радиальными интегралами Слэтера — Кондона (СКИ)

$$R^k(abcd) = \iint \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \phi_a^*(1)\phi_b^*(2)\phi_c(1)\phi_d(2)r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2,$$

где орбитали  $\phi_a$ ,  $\phi_b$ ,  $\phi_c$  и  $\phi_d$  принадлежат  $d$ -оболочке.

Существуют два пути оценки данных интегралов. Во-первых, интегралы  $R^k$  получают прямым интегрированием, используя базис аналитических функций или численно (как это делается в численном методе Хартри — Фока). Во-вторых, ве-

личины  $R^k$  подбирают как эмпирические параметры из оптических спектров атомов и ионов ПМ на основе слэтеровской одноконфигурационной теории атома.

Сравнение эмпирических и теоретических интегралов Слэтера — Кондона показывает, что последние всегда на 20 — 30 % больше по величине. По этой причине неэмпирические расчеты ограниченным методом Хартри — Фока и методом КВ в ограниченном пространстве дают завышенные энергии  $d-d$ -переходов в КПМ. В данной работе предлагается один из вариантов решения этой проблемы, заключающийся в масштабировании интегралов  $R^k$ , используемых в расчетах КПМ.

#### МАСШТАБНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Масштабное преобразование координат электронов дает следующее преобразование волновой функции:

$$\Psi_\lambda(r_1, r_2, \dots, r_n) = \lambda^{3N/2} \Psi(\lambda r_1, \lambda r_2, \dots, \lambda r_n). \quad (1)$$

При этом энергия межэлектронного взаимодействия преобразуется как линейная функция масштабирующего множителя  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} V_{ee}^\lambda &= \int \Psi_\lambda^*(r_1, r_2, \dots) \sum \frac{1}{2r_{ij}} \Psi_\lambda(r_1, r_2, \dots) dr_1 \dots dr_N = \\ &= \lambda \int \Psi_{\lambda=1}^*(r_1, r_2, \dots) \sum \frac{1}{2r_{ij}} \Psi_{\lambda=1}(r_1, r_2, \dots) dr_1 \dots dr_N. \end{aligned} \quad (2)$$

Это следует из требования сохранения нормировки волновой функции при масштабном преобразовании координат электронов и из того, что кулоновский потенциал есть однородная функция координат порядка  $-1$ . Линейность  $V_{ee}$  по отношению к масштабному преобразованию координат электронов хорошо известна в теории функционала плотности и используется, в частности, для доказательства теоремы вириала [ 1 ].

Масштабное преобразование координат (1) в базисе слэтеровских орбиталей эквивалентно масштабированию экспонент

$$\varphi_\lambda(\zeta, r) = \lambda^{3/2} \varphi(\lambda \zeta, r). \quad (3)$$

Преобразование (3) сохраняет свой вид и в общем случае линейной комбинации слэтеровских функций. В этом случае на  $\lambda$  умножаются все показатели экспонент. Аналогичное соотношение имеет место и для гауссовых функций:

$$g_\lambda(\alpha, r) = \lambda^{3/2} g(\lambda^2 \alpha, r). \quad (4)$$

Масштабное преобразование показателей экспонент базисных функций

$$\begin{aligned} \zeta &\rightarrow \lambda \zeta \text{ для слэтеровской,} \\ \alpha &\rightarrow \lambda^2 \alpha \text{ для гауссовой} \end{aligned} \quad (5)$$

ведет к линейному преобразованию кулоновского интеграла общего вида

$$\langle ab | cd \rangle_\lambda = \lambda \langle ab | cd \rangle_{\lambda=1}. \quad (6)$$

Соотношение (6) порождает следующие соотношения для одноэлектронных двухэлектронных интегралов с орбиталями  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$  и  $\varphi_d$ , принадлежащими одной оболочке. В этом случае такие интегралы пропорциональны слэтеровской экспоненте

$$\langle ab | cd \rangle = \zeta \langle ab | cd \rangle_{\zeta=1}. \quad (7)$$

Это соотношение вытекает из (6), если взять масштабирующий множитель, равный  $\zeta^{-1}$ . Аналогичное выражение получается при подстановке  $\lambda = \alpha^{-1/2}$  в (6) в случае интеграла с гауссовой радиальной функцией:

$$\langle ab | cd \rangle = \alpha^{1/2} \langle ab | cd \rangle_{\alpha=1}. \quad (8)$$

В правой части этих соотношений фигурируют интегралы, рассчитанные для единичных экспонент слэтеровского или гауссова типа. Эти "единичные" интегралы зависят лишь от главного квантового числа орбитали и полезны тем, что позволяют оценить величину слэтеровской экспоненты непосредственно по величине интеграла Слэтера — Кондона. В табл. 1 приведены величины "единичных" интегралов  $R_{\zeta=1}^k$ , рассчитанные нами для  $(n-1)d$ -,  $ns$ - и  $np$ -функций слэтеровского типа.

Необходимо отметить, что в случае многоцентровых двухэлектронных интегралов их зависимость от масштабирующего множителя становится нелинейной. Также нелинейна, очевидно, зависимость от слэтеровских экспонент одноцентровых интегралов общего вида  $R^k(abcd)$ , которые включают орбитали разных оболочек. Однако в данной работе нас интересуют прежде всего одноцентровые интегралы Слэтера — Кондона типа  $F^k(dd)$ , поскольку именно они в наибольшей степени влияют на энергии  $d-d$ -переходов в расчетах КПМ. Для таких интегралов масштабное преобразование координат электронов в точности эквивалентно преобразованию слэтеровской экспоненты.

Линейная зависимость кулоновских интегралов от масштабирующего множителя  $\lambda$  ведет, в свою очередь, к аналогичной линейной зависимости энергий переходов в пределах одной электронной конфигурации:

$$\Delta E_{i0}^\lambda = E_i^\lambda - E_0^\lambda = \lambda(E_i^{\lambda=1} - E_0^{\lambda=1}), \quad (9)$$

где  $E_i$  — есть собственное значение матрицы КВ.

Строго говоря, полученное линейное соотношение выполняется точно только для частного случая состояний, порождаемых одной и той же электронной конфи-

Т а б л и ц а 1

*Интегралы Слэтера — Кондона для валентных орбиталей переходных элементов с единичными показателями слэтеровских экспонент (ат.ед.)*

Интеграл	4s, 4p, 3d	5s, 5p, 4d	6s, 6p, 5d
$F^0(ss)$	0,200905	0,164761	0,139803
$F^0(pp)$	0,200905	0,164761	0,139803
$F^0(dd)$	0,258138	0,200905	0,164761
$F^0(sp)$	0,200905	0,164761	0,139803
$F^0(sd)$	0,221842	0,178632	0,149696
$F^0(pd)$	0,221842	0,178632	0,149696
$G^1(sp)$	0,146089	0,123064	0,106611
$F^2(pp)$	0,112561	0,096498	0,084783
$G^2(sd)$	0,107739	0,093455	0,082703
$G^1(pd)$	0,141317	0,120171	0,104693
$F^2(pd)$	0,113688	0,097899	0,086169
$G^3(pd)$	0,086060	0,075627	0,067644
$F^2(dd)$	0,136263	0,112561	0,096498
$F^4(dd)$	0,088867	0,075207	0,065763
$R^1(sppd)$	0,141632	0,120337	0,104793
$R^2(sdpp)$	0,118358	0,100852	0,088190
$R^2(sddd)$	0,107979	0,093584	0,082781

гурацией (диагональные одноэлектронные матричные элементы одинаковы). Тем не менее соотношение (9) важно для понимания физического смысла слэтеровской экспоненты, которая в силу соотношения (7) приобретает характер масштаба кулоновского взаимодействия электронов данной оболочки. На практике линейность энергий переходов по отношению к масштабирующему множителю  $\lambda$  позволяет легко влиять на результаты расчетов путем подбора соответствующих слэтеровских экспонент.

### ЭМПИРИЧЕСКИЕ СЛЭТЕРОВСКИЕ ЭКСПОНЕНТЫ

В данной работе используются эмпирические слэтеровские экспоненты, полученные непосредственно из оптических спектров атомов и ионов переходных металлов [ 2 ]. Для расчета энергий атомных термов был использован метод полного КВ в пространстве валентных *spd*-конфигураций. Все двухэлектронные интегралы вычислялись аналитически в базисе слэтеровских функций. Таким образом, корни матрицы КВ, т.е. теоретические энергии термов, оказываются функцией слэтеровских экспонент. Эта функция является линейной, как показано выше, в случае конфигураций типа  $l^n$  ( $l = s, p, d, \dots$ ).

Слэтеровские экспоненты мы нашли в результате минимизации функции ошибок

$$F = \sum (E_i^{\text{теор}} - E_i^{\text{эксп}})^2,$$

в которой использованы усредненные по значениям полного орбитального момента экспериментальные энергии из таблиц Мур [ 3 ]:

$$E_i^{\text{эксп}} = \langle E_J \rangle = \frac{\sum E_J (2J+1)}{\sum (2J+1)}.$$

Наборы полученных таким методом эмпирических  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -экспонент вместе с соответствующими одноэлектронными интегралами  $U_{4s4s}$ ,  $U_{4p4p}$  и  $U_{3d3d}$  приведены в табл. 2. Данные интегралы представляют собой сумму кинетической энергии и энергии притяжения к остову валентного  $l$ -электрона:

$$U_{ll} = \left\langle l \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{core}} \right| l \right\rangle.$$

Мы рассматриваем все эти интегралы как подбираемые параметры. Необходимо заметить, что одноэлектронные параметры  $U_{ll}$  всегда определены с точностью до постоянного сдвига. Это связано с произвольностью выбора начала отсчета энергий атомных термов. В данной работе  $U_{ll}$  "привязаны" к первому потенциалу ионизации используемого атома или катиона.

Использование всего трех экспонент в нашем подходе вместо большого количества эмпирических параметров Слэтера — Кондона в традиционных подходах (17 интегралов) не сказывается на точности воспроизведения энергий спектроскопических термов. Средняя ошибка не превосходит  $2000 \text{ см}^{-1}$  (стандартные отклонения приведены в табл. 2), что соответствует уровню традиционных наборов ПСК. Сравнение полученных  $3d$ -экспонент с одноэкспонентными слэтеровскими функциями Клементи — Раймонди [ 4 ] показывает, что эмпирические экспоненты значительно меньше по величине. Поскольку "теоретические" функции были получены минимизацией основного состояния в рамках атомного метода Хартри — Фока — Рутана, такая разница в величинах экспонент отражает "истинный" масштаб кулоновского отталкивания по сравнению с завышенным отталкиванием в методе Хартри — Фока.

Т а б л и ц а 2

Экспоненты ( $\zeta$ ) и основные интегралы ( $U_{ij}$ ) для  $spd$ -орбиталей слэтеровского типа, подобранные по экспериментальным атомным термам (ат.ед.)

	$\zeta_{3d}$	$\zeta_{4s}$	$\zeta_{4p}$	$-U_{4s4s}$	$-U_{4p4p}$	$-U_{3d3d}$	Стандартное отклонение, ат.ед. <sup>1</sup>
Ca	0,5139	0,3509 (1,0995) <sup>2</sup>	0,2614	0,2145	0,1173	0,1366	0,0061
Sc <sup>+</sup>	1,2447	0,7635	0,6225	0,6518	0,4931	0,7455	0,0043
Ti <sup>2+</sup>	1,7709	1,0134	0,9088	1,1039	0,8961	1,4488	0,0034
V <sup>3+</sup>	2,3739	1,1838	1,1114	1,6267	1,3714	2,3372	0,0044
Cr <sup>4+</sup>	2,8024	1,3924	1,3665	2,2583	1,9649	3,3429	0,0045
Sc	0,8191 (2,3733)	0,3720 (1,1581)	0,4284	0,4020	0,3328	0,4650	0,0122
Ti <sup>+</sup>	1,3246	0,7029	0,7114	0,8371	0,6920	1,1314	0,0075
V <sup>2+</sup>	1,8961	1,0457	0,8975	1,3914	1,1288	2,0113	0,0037
Cr <sup>3+</sup>	2,5156	1,3627	1,0600	1,9970	1,6115	3,0403	0,0087
Mn <sup>4+</sup>	2,9057	1,4808	1,2705	2,6953	2,2970	4,2006	0,0054

<sup>1</sup> Среднеквадратичные отклонения энергий атомных термов, рассчитанных методом полного КВ в базисе эффективных слэтеровских  $spd$ -экспонент, от соответствующих экспериментальных термов.

<sup>2</sup> В скобках приведены слэтеровские экспоненты Клементи — Раймонди [ 4 ].

Используя линейность энергий  $d-d$ -переходов в атоме ПМ по отношению к масштабному преобразованию  $d$ -экспоненты, мы оценили коэффициент  $\lambda$  в соотношении (9) из расчетов возбужденных состояний атомов и ионов ПМ с валентной конфигурацией  $3d^3$  (табл. 3). Для этого численным методом Хартри — Фока [ 5 ]

Т а б л и ц а 3

Энергия перехода  ${}^4F - {}^4P$  (конфигурация  $3d^3$ ), слэтеровская экспонента ( $\zeta_{3d}$ )<sup>1</sup> и эффективная экспонента ( $\lambda\zeta_{3d}$ ) (ат.ед.) для атомов и ионов первого переходного ряда по данным численного метода Хартри — Фока

	$\Delta E({}^4F - {}^4P)$		$\lambda$	$\zeta_{3d}$	$\lambda\zeta_{3d}$
	ЧХФ	Эксперимент [ 3 ]			
Sc	0,0302	0,0123	0,407	1,063(1,10) <sup>2</sup>	0,433
Ti <sup>+</sup>	0,0515	0,0382	0,742	1,856(1,90)	1,377
V <sup>2+</sup>	0,0671	0,0517	0,770	2,442(2,55)	1,880
Cr <sup>3+</sup>	0,0800	0,0628	0,785	2,930(3,05)	2,300
Mn <sup>4+</sup>	0,0917	0,0765	0,834	3,370(3,45)	2,811

<sup>1</sup> Слэтеровская экспонента получена как отношение интеграла, получаемого в результате атомного расчета методом ЧХФ, к соответствующему "единичному" интегралу:

$$\zeta = \frac{F^2(dd)}{F_{\zeta=1}^2(dd)}$$

<sup>2</sup> В скобках приведены стандартные слэтеровские экспоненты STO-NG базиса [ 8 ].

были рассчитаны энергии перехода из основного состояния  ${}^4F(d^3)$  в первое возбужденное  ${}^4P(d^3)$ . Как видно из табл. 3, отношение экспериментальной энергии перехода  ${}^4F \rightarrow {}^4P$  к теоретической меняется от 0,4 до 0,8, стремясь к единице с увеличением заряда иона. Это можно объяснить тем, что с ростом заряда остова, в поле которого движутся валентные электроны, корреляционные эффекты становятся незначительными.

Соотношение (7) можно использовать для оценки слэтеровской  $d$ -экспоненты из радиальных интегралов, которая может быть найдена как отношение

$$\zeta = \frac{F^k(dd)}{F_{\zeta=1}^k(dd)},$$

где  $F_{\zeta=1}^k(dd)$  — "единичные" интегралы из табл. 1. Так как для  $d$ -оболочки имеется три радиальных интеграла  $F^0(dd)$ ,  $F^2(dd)$  и  $F^4(dd)$ , существует небольшое различие в экспонентах, полученных для разных  $k$ . В табл. 3 представлена только экспонента, полученная для интеграла  $F^2(dd)$ , поскольку именно этот интеграл в основном определяет энергии  $d-d$ -переходов. Полученные экспоненты по своим величинам близки к стандартным слэтеровским экспонентам STO-NG базисов.

После умножения экспонент на масштабирующий множитель их величины ( $\lambda\zeta$ ) становятся очень близкими к подобранным из оптических спектров. Таким образом, независимым способом мы приходим к тем же самым порядкам слэтеровских  $3d$ -экспонент, позволяющих предсказывать  $d-d$ -переходы с точностью не хуже  $2000 \text{ см}^{-1}$ .

#### AB INITIO РАСЧЕТЫ $d-d$ -ПЕРЕХОДОВ В КПМ

Описанные выше эмпирические наборы слэтеровских экспонент (см. табл. 2) могут быть непосредственно использованы как в полуэмпирических, так и в неэмпирических расчетах КПМ. В данной работе возможности таких эмпирических базисов продемонстрированы в неэмпирических расчетах энергий  $d-d$ -переходов комплексов  $\text{CrF}_6^{3-}$ ,  $\text{MnF}_6^{2-}$  и  $\text{VF}_6^{3-}$  методами полного КВ и полного активного пространства в активном пространстве, определяемом  $spd$ -валентными орбиталями металлов. Расчеты проведены в рамках программ GAMESS [6] и GAUSSIAN 92 [7]. Мы выбрали базис STO-6G для атомов переходных металлов из соображений удобства масштабирования кулоновских интегралов — введение неединичного масштабирующего множителя для этого базиса автоматически означает умножение всех двухэлектронных интегралов на этот множитель в силу соотношения (7). Таким образом, так как нам известны стандартные слэтеровские экспоненты для STO-6G базисов [8], мы легко можем перейти в базис с любыми другими слэтеровскими экспонентами.

Необходимо отметить, что точность расчета двухэлектронных интегралов в STO-NG базисе по отношению к слэтеровскому базису составляет приблизительно  $10^{-N}$  ат.ед., в чем можно убедиться на примере расчета радиального интеграла  $F^0(1s1s)$  (табл. 4). Следовательно, STO-6G гарантирует нам отклонение от "точных" слэтеровских интегралов не более  $10^{-6}$  ат.ед.

В валентно-расщепленных базисах также в принципе можно масштабировать двухэлектронные интегралы, добиваясь совпадения с интегралами в эмпирическом слэтеровском базисе. Однако в этом случае вся процедура технически усложняется, поскольку отсутствует простая зависимость величин интегралов от базиса.

Гексафторидные октаэдрические комплексы с конфигурацией центрального катиона  $d^3$  имеют основное состояние  ${}^4A_{2g}$  (конфигурация  $t_{2g}^3$ ). Энергии  $d-d$ -переходов из этого состояния были получены методом полного КВ в ограниченном пространстве следующих молекулярных орбиталей:  $t_{2g}$  (высшая занятая орбиталь) и виртуальные орбитали  $e_g$ ,  $a_{1g}$  и  $t_{1u}$  (см. рисунок). Указанные орбитали почти полностью локализованы на центральном атоме комплексов. Получена следующая последовательность возбужденных состояний (в порядке возрастания энергии), соответствующих  $d-d$ -переходам:

$${}^4T_{2g}(t_{2g}^2 e_g), \quad {}^4T_{1g}(t_{2g}^2 e_g), \quad {}^4T_{1g}(t_{2g} e_g^2).$$

В программе CAMESS не выдается информация о симметрии возбужденных многоэлектронных состояний. Поэтому возникает вопрос, как различать состояния  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$ . Мы использовали следующий простой прием. При понижении симметрии комплексов с  $O_h$  до  $D_{4h}$  термы  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$  переходят в  ${}^4B_{2g}$ ,  ${}^4E_g$  и  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^4E_g$  соответственно. Отделившиеся компоненты  ${}^4B_{2g}$  и  ${}^4A_{2g}$  могут быть легко идентифицированы. В результате по симметрии расщепленных состояний в  $D_{4h}$  можно восстановить симметрию "родительских" состояний в группе  $O_h$ .

Энергия первого перехода  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  для комплексов  $\text{CrF}_6^{3-}$  и  $\text{MnF}_6^{2-}$  в масштабированном STO-6G базисе оказывается равной 35600 и 37000  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что значительно больше экспериментального значения. Завышенная энергия перехода  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  является следствием неестественно сильного расщепления  $d$ -оболочки в поле лигандов. Возможно, это связано с завышенными величинами двухцентровых кулоновских интегралов (наиболее сильно влияющих на расщепление  $d$ -оболочки) в базисе с масштабированными  $d$ -экспонентами в силу нелинейной зависимости от масштабирующего множителя. Выяс-

$a$	$\text{CrF}_6^{3-}$
$t_{1u}$	— — — 0,87
$e_g$	— — — 0,81
$a_{1g}$	— — — 0,70
$t_{1u}$	— — — 0,40
$t_{2g}$	↑ ↑ ↑ 0,27
$t_{1g}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ 0,04

$b$	$\text{CrF}_6^{3-}$
$t_{1u}$	— — — 1,24
$e_g$	— — — 1,18
$a_{1g}$	— — — 1,14
$t_{2g}$	↑ ↑ ↑ 0,83
$t_{1u}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ 0,40

$v$	$\text{MnF}_6^{2-}$
$t_{1u}$	— — — 1,04
$a_{1g}$	— — — 0,95
$e_g$	— — — 0,70
$t_{2g}$	↑ ↑ ↑ 0,37
$t_{1u}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ 0,14

$z$	$\text{VF}_6^{3-}$
$e_u$	— — — 1,60
$a_{2u}$	— — — 1,59
$a_{1g}$	— — — 1,50
$b_{1g}$	— — — 1,45
$a_{1g}$	— — — 1,43
$b_{2g}$	— — — 1,23
$e_g$	↑ ↑ — 1,04
$a_{2u}$	↑↓ ↑↓ — 0,46
$e_u$	↑↓ ↑↓ — 0,45

Т а б л и ц а 4  
Рассчитанные в базисе STO-NG  
величины радиального интеграла  
 $F^0(1s1s)$  (ат.ед.)  
в зависимости от  $N$

Базисный набор	$F^0(1s1s)$
STO-1G	0,58735340
STO-2G	0,62203593
STO-3G	0,62468222
STO-4G	0,62495764
STO-5G	0,62499334
STO-6G	0,62499881
Слэтеровский базис	0,62500000

Граничные орбитали октаэдрических комплексов по результатам *ab initio* расчетов (энергии молекулярных орбиталей, полученные в расчетах, приведены в атомных единицах):

$a$  — расчет комплекса  $\text{CrF}_6^{3-}$  в валентно-расщепленном базисе с эффективным потенциалом остова LANL2DZ;  $b$  — расчет комплекса  $\text{CrF}_6^{3-}$  в масштабированном базисе

STO-6G;  $v$  — то же для комплекса  $\text{MnF}_6^{2-}$ ;

$z$  — расчет комплекса  $\text{VF}_6^{3-}$  в масштабированном базисе STO-6G с пониженной симметрией ( $D_{4h}$ )

нение зависимости этих интегралов от  $d$ -экспоненты на количественном уровне интересно само по себе и требует отдельного исследования.

В данной работе мы использовали сдвиг одноэлектронной части матрицы КВ с целью приравнять энергию первого перехода  $e_g \rightarrow t_{2g}$  соответствующему экспериментальному значению. В терминах теории кристаллического поля энергии возбуждаемых состояний даются следующими выражениями [ 9 ]:

$$\begin{aligned} E(^4A_{2g}) &= -12Dq - 15B, \\ E(^4T_{2g}, t_{2g}^2 e_g) &= -2Dq - 15B, \\ E(^4T_{1g}, t_{2g}^2 e_g) &= -2Dq - 3B, \\ E(^4T_{1g}, t_{2g}^2 e_g) &= 8Dq - 12B, \\ \langle ^4T_{1g}, t_{2g} e_g^2 | \mathbf{H} | ^4T_{1g}, t_{2g}^2 e_g \rangle &= -6B. \end{aligned}$$

Здесь  $Dq$  — параметр кристаллического поля;  $B$  — параметр Рака:

$$B = \frac{9}{441} F^2(dd) - \frac{5}{441} F^4(dd).$$

Мы применили "корректировочный" сдвиг диагональных элементов матрицы КВ (или ее корней, что эквивалентно) следующего типа:

$$\Delta H_{\text{diag}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10\Delta Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10\Delta Dq & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 20\Delta Dq \end{pmatrix},$$

где  $\Delta Dq = \frac{1}{10} [\Delta E^{\text{теор}}(^4T_{2g} - ^4A_{2g}) - \Delta E^{\text{эксп}}(^4T_{2g} - ^4A_{2g})]$  — разница между теоретическим и экспериментальным значениями параметра кристаллического поля. Полученные в результате корректировочного сдвига энергии возбужденных состояний приведены в табл. 5, из которой видно, что энергии возбужденных состояний систематически уменьшаются при масштабировании базиса. При этом в комплексе

Т а б л и ц а 5

Энергии  $d-d$ -переходов (в  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) из основного состояния  $^4A_{2g}(t_{2g}^3)$  комплексов  $\text{CrF}_6^{3-}$  и  $\text{MnF}_6^{2-}$ , полученные методом полного КВ в ограниченном пространстве<sup>1</sup>

Возбужденное состояние (конфигурация)	$\text{CrF}_6^{3-}$			$\text{MnF}_6^{2-}$		
	Стандартный STO-6G <sup>2</sup>	Масштабированный STO-6G <sup>3</sup>	Эксперимент [10]	Стандартный STO-6G	Масштабированный STO-6G	Эксперимент [10]
$^4T_{2g}(t_{2g}^2 e_g)$	14,9	14,9	14,9	21,8	21,8	21,8
$^4T_{1g}(t_{2g}^2 e_g)$	25,1	24,3	22,7	32,6	31,3	28,1
$^4T_{1g}(t_{2g} e_g^2)$	36,4	33,6	34,4	52,8	50,4	—

<sup>1</sup>Энергия первого перехода  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  приравнена к экспериментальной для обоих комплексов.

<sup>2</sup>Стандартные слэтеровские экспоненты  $\zeta_{3d} = 3,0500$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,7500$  для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\zeta_{3d} = 3,4500$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,6500$  для  $\text{Mn}^{4+}$  соответственно.

<sup>3</sup>Эффективные слэтеровские экспоненты  $\zeta_{3d} = 2,5156$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,3627$  для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\zeta_{3d} = 2,9057$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,4808$  для  $\text{Mn}^{4+}$  соответственно.



$\text{CrF}_6^{3-}$  для состояний  ${}^4T_{1g}(t_{2g}^2e_g)$  и  ${}^4T_{1g}(t_{2g}e_g^2)$  отклонение от эксперимента составляет 1600 и  $-800 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для  $\text{MnF}_6^{2-}$  масштабированный базис дает отклонение  $3200 \text{ см}^{-1}$  ( $4500 \text{ см}^{-1}$  — стандартный базис) для состояния  ${}^4T_{1g}(t_{2g}^2e_g)$ . К сожалению, мы не нашли в литературе экспериментальной энергии перехода в состояние  ${}^4T_{1g}(t_{2g}e_g^2)$  для комплекса марганца.

Для того чтобы изучить влияние релаксации орбиталей основного состояния при  $d-d$ -переходах, был проведен расчет возбужденных состояний комплекса  $\text{CrF}_6^{3-}$  методом полного активного пространства CASSCF [11] в пространстве орбиталей  $t_{2g}$ ,  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{1u}$  (см. рисунок, б). Полученные энергии почти в точности равны энергиям полного КВ, полученным для такого же активного пространства (табл. б). Данный результат позволяет нам сделать заключение о несущественности учета релаксации орбитального пространства при расчете  $d-d$ -переходов для таких КПП.

С использованием полученной выше слэтеровской  $3d$ -экспоненты катиона  $\text{V}^{3+}$  был рассчитан комплекс  $\text{VF}_6^{3-}$  с конфигурацией центрального атома  $d^2$ . Этот комплекс имеет вырожденное основное состояние  ${}^3T_{1g}$ . Из-за плохой сходимости в

Т а б л и ц а 7  
Энергии  $d-d$ -переходов (в  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) из основного состояния  ${}^3T_{1g}$  (электронная конфигурация  $t_{2g}^2$ ) для комплекса  $\text{VF}_6^{3-}$ , рассчитанные методом полного КВ в ограниченном пространстве<sup>1</sup>

Возбужденное состояние	Стандартный STO-6G <sup>2</sup>	Масштабированный STO-6G <sup>3</sup>	Эксперимент [10]
${}^3T_{2g}(t_{2g}e_g)$	14,8	14,8	14,8
${}^3T_{1g}(t_{2g}e_g)$	26,0	25,1	23,0

<sup>1</sup> Использовано пространство граничных молекулярных орбиталей, определяемых почти полностью  $spd$ -валентными орбиталями металла.

<sup>2</sup> Стандартная слэтеровская экспонента для  $\text{V}^{3+}$   $\zeta_{3d} = 2,5500$ .

<sup>3</sup> Эффективная слэтеровская экспонента для  $\text{V}^{3+}$   $\zeta_{3d} = 2,3739$ .

Т а б л и ц а 6

Энергии  $d-d$ -переходов (в  $1000 \text{ см}^{-1}$ ) из основного состояния  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3)$  комплекса  $\text{CrF}_6^{3-}$ , рассчитанные методом CASSCF<sup>1</sup>

Возбужденное состояние	Стандартный STO-6G <sup>2</sup>	Масштабированный STO-6G <sup>3</sup>	Эксперимент [10]
${}^4T_{2g}(t_{2g}^2e_g)$	14,9	14,9	14,9
${}^4T_{1g}(t_{2g}^2e_g)$	25,1	24,2	22,7
${}^4T_{1g}(t_{2g}e_g^2)$	36,4	33,5	34,4

<sup>1</sup> Активное пространство ограничено молекулярными орбиталями  $t_{2g}$ ,  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{1u}$  (рисунок, б), локализованными преимущественно на центральном атоме комплекса.

<sup>2</sup> Стандартные слэтеровские экспоненты  $\zeta_{3d} = 3,0500$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,7500$ .

<sup>3</sup> Эффективные слэтеровские экспоненты  $\zeta_{3d} = 2,5156$ ,  $\zeta_{4sp} = 1,3627$ .

случае симметрии  $O_h$  мы были вынуждены понизить симметрию до  $D_{4h}$ , увеличив слегка (на  $10^{-6} \text{ \AA}$ ) аксиальные расстояния от центрального атома до лигандов. Полученные граничные орбитали представлены на рисунке, г. Возбужденные состояния были получены методом полного КВ в ограниченном пространстве орбиталей  $e_g$  и  $b_{2g}$  (коррелирующие с  $t_{2g}$  в  $O_h$ ),  $a_{1g}$  и  $b_{1g}$  ( $e_g$  в  $O_h$ ),  $a_{1g}$  (преимущественно  $4s$ -орбиталь ванадия),  $a_{2u}$  и  $e_u$  ( $t_{1u}$  в  $O_h$  —  $4p$ -орбиталь ванадия). Необходимо отметить, что использование в КВ только  $e_g$ -,  $b_{2g}$ -,  $a_{1g}$ - и  $b_{1g}$ -орбиталей, являющихся по характеру расщепленными  $3d$ -орбиталями, дает почти в точности такие же энергии состояний, как и в случае пространства, включающего дополнительно  $4s$ - и  $4p$ -орбитали центрального атома.

Полученные энергии возбужденных состояний в масштабированном

базисе так же, как и в случае КПМ с основной конфигурацией  $t_{2g}^3$ , становятся ближе к экспериментальному значению (табл. 7). Для состояния  ${}^3T_{1g}(t_{2g}e_g)$  отклонение составляет  $2100 \text{ см}^{-1}$  ( $3000 \text{ см}^{-1}$  для стандартного STO-6G). Мы не приводим энергию состояния  ${}^3T_{1g}(e_g^2)$ , так как отсутствует соответствующее экспериментальное значение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе продемонстрирован один из возможных путей получения близких к экспериментальным энергиям возбужденных состояний КПМ в рамках *ab initio* теории. На примере переходов кристаллического поля показано, что причина переоценки энергий переходов, предсказываемых с использованием метода КВ в стандартных базисах, кроется в завышенной величине интегралов Слэтера—Кондона. Предложена простая схема масштабирования двухэлектронных интегралов, основанная на линейной зависимости интегралов Слэтера—Кондона  $F^k(dd)$  от величины слэтеровской экспоненты.

Эта схема применена в неэмпирических расчетах  $d-d$ -переходов комплексов  $\text{CrF}_6^{3-}$ ,  $\text{MnF}_6^{2-}$  и  $\text{VF}_6^{3-}$ . Использование эмпирических слэтеровских экспонент, полученных в данной работе, приводит к систематическому улучшению энергий переходов.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33646 и 96-15-97571).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. – N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989.
2. Zilberberg I.L., Zerner M.C. Sanibel Symposium, St. Augustin, Feb. 25 – March 4, 1995.
3. Moore C. Atomic energy levels. Washington D.C.: N. B. S., 1952.
4. Clementi E., Raimondi D. L. // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**. – P. 2686 – 2689.
5. Fisher C.F. // Comp. Phys. Commun. – 1978. – **14**. – P. 145 – 165.
6. GAMESS (Version of 22 Jun 1996), Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., together with Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
7. GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.2, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Wong M.W., Foresman J.B., Robb M.A., Head-Gordon M., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzales C., Martin R.L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P. and Pople J. A. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
8. Pietro W.J., Hehre W.J. // J. Comput. Chem. – 1983. – **4**. – P. 241 – 261.
9. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. – М.: Наука, 1977.
10. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. – Elsevier Science publishers B.V., 1984.
11. Roos B.O., Taylor P.R., Siegbahn P.E.M. // J. Chem. Phys. – 1980. – **48**. – P. 157 – 173.

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск,  
просп. ак. Лаврентьева, 5  
E-mail: root@catalysis.nsk.su

Статья поступила  
26 декабря 1997 г.