

УДК 541.49

## Молекулярное моделирование комплексов переходных металлов с открытой *d*-оболочкой

М. Б. Дарховский, А. Л. Чугреев

*МИХАИЛ БОРИСОВИЧ ДАРХОВСКИЙ* — научный сотрудник ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Область научных интересов: квантовая химия комплексов переходных металлов, молекулярная фармакология.

111024 Москва, ш. Энтузиастов, д. 23, ГосНИИОХТ, тел. 273-22-18, факс 273-34-40, E-mail dhorse74@mail.ru

*АНДРЕЙ ЛЬВОВИЧ ЧУГРЕЕВ* — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: квантовая химия комплексов переходных металлов.

105064 Москва, ул. Воронцово Поле, д. 10, НИФХИ, тел. 917-39-03 (доб. 1-15), факс 975-24-50, E-mail tch@hcc.keldysh.ru

Молекулярное моделирование комплексов переходных металлов (КПМ), отражающее особенности их стереохимии и электронной структуры, является одной из важных задач современной вычислительной химии. Потребность в таком моделировании возникает при исследовании и разработке разнообразных процессов с участием КПМ. Важным источником прикладных задач в этой области является моделирование процессов комплексообразования применительно к проблеме экстракции ионов, ионообменным процессам, разделению изотопов, нейтрализации радиоактивных отходов, очистке стоков, содержащих тяжелые металлы, а также к исследованию структуры и реакций с участием металлосодержащих ферментов. В процессе решения этих технологических задач могут оказаться полезны расчетные методы, обеспечивающие возможность массивов вычислений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) комплексов в достаточно широком интервале молекулярных геометрий, охватывающем в случае исследования процессов комплексообразования значения межъядерных расстояний, отвечающих разрыву/образованию координационных связей с металлом.

Вообще говоря, молекулярное моделирование заключается в расчете поверхностей потенциальной энергии  $E_0(q)$  (ППЭ) молекулярной системы, которая является функцией координат ядер ( $q$ ). Задачи молекулярного моделирования структуры комплексов сводятся к поиску минимумов ППЭ

$$E_n = \min_q E_0(q), \quad (1)$$

в результате которого получается набор возможных равновесных конфигураций ядер — молекулярных структур, удовлетворяющих приведенному условию. Для вычисления зависящих от времени величин используется метод молекулярной динамики, когда траектории движения ядер получаются численным решением классических уравнений Ньютона:

$$\ddot{q} = -\partial E / \partial q \quad (2)$$

(в этом случае координаты являются массово-взвешенными), а интересующая нас величина  $A$  зависит от времени как  $A(t) = A(q(t))$ . Обычно интерес

представляет среднее от величины  $A$ ; его вычисляют или по формуле:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) dt, \quad (3)$$

или по методу Монте-Карло, когда значение  $A(q)$  в случайным образом сгенерированной ядерной конфигурации  $[\bar{q}]$  учитывается с ее статистическим весом  $\exp(E(q)/kT)$  в распределении Больцмана:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(q) \exp\left(-\frac{E(q)}{kT}\right) dq \quad (4)$$

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-E(q)/kT) dq$$

Во всех этих случаях важно уметь вычислять энергию как функцию координат ядер, а в некоторых случаях и ее производные по этим координатам.

### Методы расчета поверхности потенциальной энергии

#### Метод молекулярной механики

Простейшим инструментом молекулярного моделирования многоатомных систем, к числу которых относятся и полихелатные КПМ, является метод молекулярной механики (ММ) [1, 2]. Он представляет собой пример метода, отражающего интуитивно понятные особенности строения химических соединений. Основной характерный прием ММ состоит в попытке непосредственной параметризации ППЭ молекулы (комплекса) как суммы связевых и несвязевых потенциалов (силовых полей):

$$E_{MM} = \sum E_b + \sum E_{ang} + \sum E_{tors} + \sum E_{nb} + \sum E_{imp} + \sum E_{rep} \quad (5)$$

К числу связевых вкладов относят энергии растяжения связей  $E_b$ , энергию деформации валентных углов  $E_{ang}$ , энергию торсионных взаимодействий  $E_{tors}$ . В случае энергий растяжения и деформации принимается дополнительное предположение о квадратичной зависимости этих вкладов в энергию от геометрических параметров: отклонений длин связей и валентных углов от идеальных значений этих величин, рассматриваемых как параметры метода. Кроме этого к

числу параметров относятся и соответствующие константы упругости.

В литературе различные молекулярно-механические конструкции [3–8] рассматриваются в качестве эффективного метода моделирования ППЭ КПМ. Для корректного описания диссоциационного предела бесконечного удаления металла и лиганда в слагаемом  $E_b$  применяется также потенциал Морзе. К несвязывающим взаимодействиям помимо суммы парных потенциалов Леннарда—Джонса  $E_{nb}$  относят энергии неплоскостных искажений  $E_{imp}$  и энергию электростатического взаимодействия эффективных зарядов атомов  $E_{rep}$ . Такой набор силовых полей (каждое из которых параметризуется значительным числом параметров) в случае атомов металла оказывается крайне обременительным. В отношении связевых взаимодействий ситуация в случае, когда в них вовлечен ион металла, становится просто необозримой. В так называемых валентных силовых полях оказывается необходимым вводить двойной набор оптимальных валентных углов для октаэдрических (или плоскоквадратных) комплексов с тем, чтобы обеспечить правильное взаимное расположение *цис*- и *транс*-лигандов [6,8]. Число других связевых параметров также сильно возрастает, причем трудно приписать им какой-либо ясный физический смысл, ограничив тем самым возможный интервал значений, и отделить вероятные значения от невероятных.

Альтернативой этому подходу является перераспределение ответственности за характерную для комплексов металлов геометрию координационного полиэдра на несвязывающие взаимодействия. Такой подход существует в двух вариантах. Первый представлен моделью Киперта, или моделью «точки на сфере» [9,10], в которой сохранены слагаемые, отвечающие за учет энергии растяжения связей, однако все, что относится к зависимости энергии от деформации валентных углов при атоме металла, заменено на слагаемые, представляющие собой эффективное взаимодействие (ван-дер-ваальсово отталкивание) либо между донорными атомами, либо между эффективными центрами отталкивания, лежащими на связях металл—донорный атом [11, 12].

Второй вариант, именуемый ионным методом [13,14], заключается в полном или частичном отказе от рассмотрения связевых взаимодействий в ближайшей координационной сфере и попытке свести всю ее энергию к кулоновскому взаимодействию между эффективными зарядами на атомах комплекса, дополненному каким-либо отталкивательным потенциалом во избежание коллапса всей системы. Основной слабостью данного подхода является, конечно же, отсутствие сколько-нибудь разумных способов, позволяющих независимо оценить эффективные заряды.

В обзоре [6] дана обширная сводка результатов расчетов координационных соединений различных металлов (по состоянию на 1993 год) различными методами ММ. Имеется довольно много работ, цитированных в обзорах [5, 8, 15], в которых ППЭ специальных классов комплексов металлов в том или ином виде параметризованы силовыми полями ММ. Это, например, комплексы циклических полиаминов с металлами  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [5,15]. Однако многие важные, в том числе и с практической точки зрения, во-

просы остаются без ответа. К ним прежде всего относится проблема согласованного моделирования комплексов металлов с переменным числом лигандов. Потребность в таком описании возникает в контексте молекулярно-динамических исследований (см. например [16]) поведения ионов металлов в растворах комплексообразующих растворителей, содержащих хелатирующие лиганды (краун-эфиры, циклические полиамины и др.). В таких системах можно ожидать образования многочисленных комплексов с разным числом лигандов и/или различным способом координации (хелатным числом), которые должны быть рассмотрены на одном уровне строгости, чтобы обеспечить единый масштаб энергий. Очевидно, обычное в ММ гармоническое приближение для энергии растяжения связи металл—донорный атом, принятое, например, в [7], не может описать такие эффекты. В то же время прямолинейная замена гармонического потенциала другим, с более подходящим асимптотическим поведением (например, потенциалом Морзе), не решает проблему, поскольку пренебрегает слишком большим числом других факторов, по-видимому, имеющих значение. Отметим, что два преобладающих фактора равным образом влияют на описание энергии взаимодействия в КПМ. Это прежде всего значительная поляризация лигандов в поле иона металла, а также существенное перераспределение зарядовой плотности в окрестности иона металла [17,18]. В случае переходных металлов к этим факторам добавляется наличие незаполненной *d*-оболочки иона металла, которая приводит к появлению множества спиновых состояний комплекса, т.е. к существованию в пространстве координат областей сближения ППЭ, относящихся к разным электронным термам, и даже их пересечения, выражающихся в экспериментально наблюдаемых спиновых переходах [19] или янтеллеровских искажениях. Таким образом, сама постановка задачи включения переходных металлов в контекст метода ММ заключает в себе определенное противоречие: при наличии нескольких близких по энергии (или даже пересекающихся) электронных термов в строгом смысле отсутствует сам предмет ММ-моделирования — единая (и единственная) ППЭ комплекса.

#### Методы квантовой химии

Мы видим, что в случае КПМ описание ППЭ с помощью метода ММ оказывается недостаточным, и требуется более детальное описание, учитывающее особенности электронной структуры КПМ, которое предоставляют методы квантовой химии (КХ). Кратко проанализируем существующие методы квантово-химического исследования ППЭ и их особенности, связанные со специфическими свойствами КПМ.

**Методы *ab initio*.** Полярно противоположным ММ подходом к описанию поведения молекул являются методы квантовой химии. В отличие от ММ, основанной на представлении о наличии в структуре молекулы хорошо определенных двухцентровых связей с переносимыми параметрами силовых полей, *ab initio* методы КХ опираются при моделировании ППЭ на полное описание электронной структуры, для которого необходимо задать набор одноэлектронных состояний (базисных функций), число электронов в системе

и заряды ядер. Вся остальная работа препоручается компьютеру, который рассчитывает матричные элементы гамильтониана электронов  $\hat{H}_e(q)$ , исходя непосредственно из базисных функций. Затем можно рассчитать многоэлектронную волновую функцию основного состояния комплекса  $|\Psi\rangle$  и его энергию  $E_0 = \langle\Psi|\hat{H}_e|\Psi\rangle$ . Точный расчет должен (как и в случае ММ) быть проведен для каждой конфигурации ядер.

С позиций квантовой механики энергия молекулярной системы есть сумма:

$$E_0(q) = \langle\hat{T}_e\rangle + \langle\hat{V}_{ne}(q)\rangle + \langle\hat{V}_{ee}\rangle + V_m(q) \quad (6)$$

$$V_m(q) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

где первое слагаемое — кинетическая энергия электронов, второе — энергия кулоновского отталкивания остовов ядер, третье — энергия кулоновского притяжения электронов к ядрам; последнее — энергия межэлектронного отталкивания. Каждое слагаемое в (6), кроме последнего, есть среднее от соответствующего оператора

$$\hat{T}_e = -(1/2) \sum_i \Delta_i \quad (7)$$

$$\hat{V}_{ne}(q) = -e^2 \sum_{ij} \frac{Z_i}{|R_i - r_j|}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

вычисленное с одно- и двухэлектронными матрицами плотности основного состояния:

$$\rho^{(1)}(x, x') = \int \Psi_0^*(x, x_2, \dots, x_N) \Psi_0(x, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N$$

$$\rho^{(2)}(x_1, x_2, x'_1, x'_2) = \int \Psi_0^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi_0(x'_1, x'_2, x'_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (8)$$

Именно эти функции 2-х и 4-х переменных имеют вид, когда речь заходит об электронной структуре молекул. Исключением является последнее слагаемое, которое не зависит от электронной структуры — электронные матрицы плотности. Кинетическая энергия и потенциальная энергия притяжения к ядрам вычисляются относительно просто:

$$\langle\hat{T}_e\rangle = -(1/2) \sum_i \int_{r=r_i} \Delta_i \rho(r, r') dr' \quad (9)$$

$$\langle\hat{V}_{ne}\rangle = -e^2 \sum_i Z_i \int \frac{\rho(r, r) dr}{|R_i - r|}$$

Наиболее сложной частью и в теоретическом, и в вычислительном отношении является потенциальная энергия  $V_{ee}$ , зависящая от вида двухэлектронной матрицы плотности [20]

$$\langle\hat{V}_{ee}\rangle = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho^{(2)}(r, r; r', r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (10)$$

Приведенные матрицы плотности  $\rho^{(1)}$  и  $\rho^{(2)}$  внешне представляются не очень сложными объектами. Существенное осложнение состоит в том, что в системе, содержащей большое число электронов, не любые функции  $\rho^{(1)}$  и  $\rho^{(2)}$  можно использовать в роли плотностей распределения в выражениях (8). Функции плотности должны быть результатом частичного интегри-

рования  $N$ -электронных волновых функций (обладать свойством  $N$ -представимости, отражающим крайне сложную внутреннюю структуру волновых функций  $\Psi$ ). Поэтому технически поиск матриц плотности  $\rho^{(1)}$  и  $\rho^{(2)}$  многоэлектронной волновой функции основного состояния, так же, как и энергии, осуществляется выбором вида пробной волновой функции, зависящей от набора вариационных параметров и приближающей волновую функцию основного состояния молекулы  $|\Psi(q)\rangle$  из уравнения Шредингера:

$$\hat{H}_e(q) |\Psi(q)\rangle = E_0 |\Psi(q)\rangle$$

Расчет должен быть проведен для каждой конфигурации ядер (как и в случае метода ММ). Именно из-за того, что расчеты ведутся в терминах волновых функций, о них чаще всего и говорят квантовые химики. Матрицы плотности и вычисленные по формулам (9), (10) средние, в том числе и энергия, оказываются функциями от вариационных параметров

$$\Psi \approx \Psi_{trial}(\xi; x_1 \dots x_N)$$

$$\rho_{trial}^{(1)} = \rho^{(1)}(\xi | x_1, x'_1) \quad (11)$$

$$\rho_{trial}^{(2)} = \rho^{(2)}(\xi | x_1, x'_1; x_2, x'_2)$$

$$E_0(q) \leq \min_{\xi} E_{trial}(\xi, q)$$

Существует, однако, еще одно осложнение, затрудняющее моделирование методами КХ, непосредственно относящееся именно к КПМ. Это так называемые корреляционные эффекты, возникающие из-за неполноты описания двухчастичной матрицы плотности. Физический смысл двухэлектронной матрицы плотности — плотность условной вероятности обнаружить один электрон в точке  $r$ , а другой — в точке  $r'$ . Таким образом, движение двух электронов оказывается скоррелированным друг с другом. Трудность расчета заключается в невозможности выражения  $\rho^{(2)}$  через одностичную матрицу плотности. В общем случае двухэлектронная матрица плотности имеет вид

$$\rho^{(2)}(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \begin{vmatrix} \rho(1,1') & \rho(1,2') \\ \rho(1,2') & \rho(2,2') \end{vmatrix} + \chi(x_1, x_2; x'_1, x'_2) \quad (12)$$

Первое слагаемое в этом выражении, которое может быть переписано как

$$\rho^{(2)}(1,1'; 2,2') = \rho^{(1)}(1,1') \rho^{(1)}(2,2') - \rho^{(1)}(1,2') \rho^{(1)}(1',2) \quad (13)$$

отвечает представлению о том, что каждый электрон движется независимо. Второе слагаемое (так называемый кумулянт матрицы плотности [21]) отвечает за отклонение поведения электронов от модели независимых фермионов, т.е. за их корреляции. Строго говоря, корреляции присутствуют и в первом слагаемом: их полное отсутствие соответствовало бы учету только произведения матриц плотности, стоящих на диагонали в детерминанте. Но эти фермиевские корреляции несут слишком фундаментальный характер и пренебрежение ими эквивалентно нарушению принципа Паули, что невозможно, поэтому их включают в определение «независимых» фермионов.

Во многих случаях кумулянт двухэлектронной матрицы плотности не велик по модулю, что позволяет получать приемлемое описание энергии, положив его равным нулю. Это справедливо для огромного числа органических соединений в молекулярных конфигурациях, близких к равновесию. Соответствующая форма  $\rho^{(2)}$  автоматически получается при выборе пробной волновой функции  $\Psi_{trial}$  в виде единственного (слэтеровского) детерминанта, вариационными параметрами которого являются коэффициенты разложения составляющих детерминант молекулярных орбиталей (МО) в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) (приближение Хартри-Фока). В этом (и только в этом!) случае двухэлектронная матрица плотности системы выражается посредством (13) через ее одноэлектронную матрицу плотности. Использование именно такого приближенного вида двухэлектронной матрицы плотности для вычисления энергии  $V_{ee}$  отвечает картине независимого движения каждого электрона в среднем поле, созданном другими электронами.

Таким образом, методы *ab initio*, использующие приближение Хартри-Фока (ХФ), или лишь ограниченно учитывают межэлектронное кулоновское взаимодействие (только его средне-полевою часть). Вполне ясно, что это очень грубое приближение. Поэтому в *ab initio*-подходах методы ХФ используют для построения начального приближения  $\rho^{(1)}$  и  $\rho^{(2)}$ , которое в дальнейшем уточняется методами конфигурационного взаимодействия в полном активном пространстве (CAS) [22] или по теории возмущений Меллера—Плессета (MP) методами связанных кластеров [23, 24]. Можно сказать, что все поправки к пробной волновой функции приближения ХФ предназначены для того, чтобы оценить кумулянт матрицы плотности.

В приложении методов ССП к КПМ имеются специфические трудности, обусловленные сильными корреляциями, вызванными существенным отклонением  $\rho^{(2)}$  от приближения ХФ, которое необходимо учитывать на начальной стадии расчета. Поэтому неэмпирические (*ab initio*) методы ССП МО ЛКАО относительно редко применяют для расчета КПМ. Это связано, в первую очередь, с большими размерами изучаемых систем и, во вторую, с ограничениями, накладываемыми самим приближением ССП. При использовании *ab initio* методов МО ЛКАО в качестве нулевого приближения требуемые поправки на корреляции столь сложны, что суммарная зависимость времени и других необходимых вычислительных ресурсов от размера молекулярной системы (числа  $N$  атомных орбиталей) в методах квантовой химии может составлять от  $N^5$  до  $N^7$ . Поэтому при больших размерах изучаемых систем расчеты электронной структуры КПМ становятся очень трудоемкими.

Тем не менее примеры применения такого подхода известны в литературе. Так, в работе [25] различными методами *ab initio* (в том числе и с учетом релятивистских поправок) исследованы структура и свойства молекул  $\text{HeM}^{2+}$ , где  $M$  — двухзарядный катион металла первого переходного ряда. Расчеты приводят к очень малой величине переноса заряда с атома гелия на металл, что соответствует большому потенциалу ионизации гелия. Возможности расчетных методов *ab initio* не ограничиваются столь малыми молекулами,

что показывает работа [24], где исследованы различные модели структуры активного центра металлсодержащего фермента глутатионтрансферазы (с пяти- и шестикоординированными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ). В обоих случаях предполагается, что ион металла находится в высокоспиновом состоянии. Это существенно облегчает расчет, так как такое основное состояние хорошо описывается одноконфигурационной схемой. Структурные исследования эффекта Яна—Теллера в некоторых молекулах КПМ методами *ab initio* связанных кластеров представлены в работах [25, 26]. Однако эти примеры немногочисленны и свидетельствуют о том, что применение методов *ab initio* к расчетам «реальных» многоатомных КПМ затруднено.

Решения в рамках приближения ХФ, требуемые лишь в качестве материала для дальнейших уточнений, получаются для КПМ с большим трудом и оказываются при этом весьма приближенными. Так, из расчетов КПМ известно, что методы ССП МО ЛКАО во многих случаях дают картину электронной структуры, не согласующуюся с принципом *Aufbau*, согласно которому заполнение МО электронами происходит начиная с наиболее низких по энергии. Этому условию, однако, должна удовлетворять вариационная функция приближения ССП [29], описывающая минимум энергии (11) по соответствующим вариационным параметрам. По этой причине существенные проблемы возникают при интерпретации фотоэлектронных спектров КПМ в рамках приближения ССП. Для этих целей применяется теорема Купманса, согласно которой вертикальные потенциалы ионизации молекулы равны взятым с обратным знаком энергиям соответствующих занятых МО. Случаи нарушения теоремы Купманса — весьма частое явление в расчетах КПМ. Это проявляется в том, что, как правило, верхними заполненными МО оказываются уровни лигандов, тогда как в эксперименте электрон легче всего удаляется с  $d$ -орбиталей переходного металла. Аналогично, нарушается интерпретация возбужденных электронных состояний системы в терминах переносов электронов с заполненных МО на вакантные и связанные с этим оценки энергий возбуждений как разностей энергий МО. В КПМ с открытой  $d$ -оболочкой возбужденные состояния, как правило, совсем не похожи на одноэлектронные, характерные для органических молекул. Эти проблемы, часто называемые «корреляционными эффектами», собственно эффектами не являются, так как корреляцию электронов невозможно контролировать в эксперименте с тем, чтобы исследовать ее воздействие на поведение системы. Под ними подразумевают все качественные отклонения электронной структуры молекулярной системы от ее описания в рамках приближения ХФ.

**Методы функционала плотности.** Методы теории функционала плотности (DFT — density functional theory), восходят к методу Х, предложенному Слэтером [30] и, в свою очередь, основывающемуся на статистической трактовке электронной структуры атома в теории Томаса—Ферми [31]. Методы DFT основаны на использовании «теоремы существования», утверждающей возможность однозначно выразить энергию молекулярной системы через одноэлектронную плотность. С позиций общей теории (8)—(11) метод DFT

состоит в приближенной трактовке слагаемого  $V_{\text{ес}}$ . Его классическая часть

$$e^2 \int \frac{\rho^{(1)}(r,r)\rho^{(1)}(r',r')}{|r-r'|} dr dr'$$

рассматривается точно, а обменно-корреляционная часть

$$e^2 \int \frac{\rho^{(1)}(r,r)\rho^{(1)}(r',r) + \chi(r,r;r'r')}{|r-r'|} dr dr'$$

представляется как функционал одноэлектронной плотности. Такая процедура определения обменно-корреляционного потенциала указывает на полуэмпирический статус методов DFT, так как на самом деле связь  $\chi$  с  $\rho^{(1)}$  никому не известна.

В последнее десятилетие методы DFT получили широкое распространение в расчетах электронной структуры КПМ [33–37]. Это связано, во-первых, с повсеместным использованием расширенных базисов для расчетов, позволившим улучшить качество расчета электронной плотности, и, во-вторых, с появлением удачных параметризаций обменного функционала плотности (B3LYP, BP88).

Считается, что методы DFT дают в случае молекул КПМ более надежные результаты, чем неэмпирические методы ССП с учетом поправок теории возмущений и конфигурационного взаимодействия (КВ) [37–39]. Заметим, однако, что качественные проявления корреляции электронов, за которые ответственно слагаемое  $\chi$  в (12), вообще не могут быть отражены методами DFT, в которых отсутствуют необходимые для этого элементы теории. Действительно, корреляции электронов проявляют себя в двух аспектах. Первый аспект чисто количественный: без их учета невозможно (по крайней мере на *ab initio*-уровне) воспроизвести энергии состояний и другие характеристики многоэлектронных систем. Второй аспект (с нашей точки зрения более важный) качественный: ряд свойств (и к свойствам КПМ это относится прежде всего) в принципе не могут быть промоделированы без явного учета корреляций электронов либо воспроизводятся за счет придания параметрам моделей, основанных на приближении ССП, нефизических значений. В этом контексте можно считать, что методы DFT учитывают корреляции электронов в том же смысле, что и все (даже простейшие) полуэмпирические методы КХ (см. ниже), параметризованные так, чтобы воспроизводить экспериментальные характеристики молекул: параметры этих методов неявно учитывают корреляцию электронов. Так можно достичь определенного количественного согласия с экспериментом, но никакие *качественные* проявления корреляций полуэмпирическими методами невозможно моделировать (если только отказ от ССП формы волновой функции не сделан явно). То же относится и к приближению DFT, которое не рассматривает двухчастичных матриц плотности, а значит, не способно передавать особенности поведения функции  $\chi$  в том случае, если они существенны. По этой причине в рамках теорий DFT невозможно описание качественных характеристик, зависящих от электронных корреляций. Поэтому понятно, что преимущества методов DFT наблюдаются в основном для «тривиальных»

КПМ, где представляющие проблему для методов ССП корреляционные эффекты в *d*-оболочке на самом деле отсутствуют (как в  $d^0$ - или  $d^{10}$ - комплексах). В тех же случаях, когда корреляционные эффекты нетривиальны, как в случае  $d^6$ -комплекса иона железа(II) — ферроцена, погрешности даже современных методов DFT оказываются просто катастрофическими. В работе [35] вычисленные энтальпии диссоциации на свободные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и анионы  $\text{Cp}^-$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$  — циклопентадиенил) в зависимости от используемого функционала оказываются на 3+4 эВ меньше экспериментального значения. Причина достаточно прозрачна — абсолютная непригодность DFT для описания переключения режимов: от низкоспинового  $d^6$   $\text{Fe}^{2+}$  в ферроцене к высокоспиновому свободному иону. С той же проблемой столкнулись авторы работы [40], где расчет основного состояния спин-изомерного комплекса не воспроизвел ни спин основного состояния, ни геометрических характеристик изомеров. Неспособность же DFT описать это переключение связана именно с разным вкладом корреляций в низко- и высокоспиновых состояниях. Это значит, что, несмотря на широко распространенные в литературе утверждения о том, что методы DFT представляют собой шаг вперед в развитии методов учета корреляции электронов, схема DFT представляет собой лишь удачную параметризацию метода ССП.

В показательной работе [41] воспроизведение соотношения энергий низкоспиновых и высокоспиновых термов и их расщепление в ряду псевдооктаэдрических комплексов  $\text{Fe}^{\text{II}}$  с лигандами, связанными с атомом металла через донорный атом серы, достигается только при изменении веса обменной части функционала B3LYP. Авторы заключают, что в методах DFT преимущество отдается высокоспиновым состояниям, что неудивительно, поскольку корреляционные эффекты сильнее проявляются в низкоспиновых состояниях *d*-оболочки атома металла. Скорее всего, дальнейшее развитие подхода [41] приведет к необходимости использовать разные соотношения между вкладом разного типа в функционалах B3LYP в зависимости от числа электронов в *d*-оболочке, так как это определяет относительную роль корреляций в низко- и высокоспиновых состояниях. В рамках DFT также не удастся последовательно учесть мультиплетную структуру *d*-оболочки, а имеющиеся в литературе попытки (см. [36,42]) сделать это представляются малоубедительными.

**Метод самосогласованного поля (ССП): полуэмпирические параметризации для КПМ.** В связи с трудностями, которые возникают при расчетах электронной структуры КПМ различными неэмпирическими методами, важное значение приобретают полуэмпирические методы КХ, которые позволяют иметь дело со сложными объектами. В настоящее время сложился обширный сектор полуэмпирических методов, различающихся между собой способами параметризации приближения ССП в валентном базисе. Во многих из них параметризация по крайней мере формально распространена и на атомы переходных металлов, например, в методах ZINDO/1, MNDO/d, SAM1, PM3(tm) [43–46]. Однако принципы параметризации могут отличаться, чтобы воспроизводить разные характеристики. Так, считается, что метод ZINDO/1, по край-

ней мере в принципе, ориентирован на расчет электронных спектров КППМ.

Не останавливаясь подробно на характеристиках распространенных полуэмпирических методов, отметим, что все они базируются на приближении ССП и, следовательно, не могут применяться для детального исследования ППЭ комплексов с открытой d-оболочкой. Полуэмпирические методы не воспроизводят качественные проявления корреляций, поскольку матрица  $\rho^{(2)}$  для них имеет вид, характерный для приближения ССП и никакой другой. Тот или иной уровень учета корреляционных эффектов зафиксирован в величинах полуэмпирических параметров этих методов, что позволяет получать адекватные ответы для характеристик электронной структуры КППМ только в тех случаях, когда в ряду рассматриваемых соединений или изменений геометрических параметров относительная роль корреляций остается неизменной. Наиболее распространенным полуэмпирическим методом, реально параметризованным на соединения переходных металлов, в настоящее время является метод PM3(tm), который активно применяют для расчетов различных КППМ. Проведенные исследования [47–49] показывают, что метод не дает предсказуемых результатов в ряду КППМ сходного строения, хотя установлено [50], что в некоторых случаях разумные оценки геометрических характеристик все же могут быть получены.

В настоящее время активно развивается другое направление моделирования КППМ, основанное на так называемых гибридных методах квантовой механики/молекулярной механики (QM/MM). В рамках этих методов взаимодействие атома металла со своим ближайшим окружением моделируется квантовохимически, тогда как периферийные атомы описываются силовыми полями MM. Так, в работах [51–53] предложенный ранее метод IMOMM применили для изучения стерических и электронных эффектов в комплексах меди и металлов группы платины. В работе [54] использовали гибридное описание полуэмпирическим методом ZINDO и MM пакетом SYBYL для порфиринов железа. Главной проблемой методов такого рода является описание переходной области (границы или сшивки) между выделенными подсистемами, рассчитываемыми квантовой химией и MM. Отметим, что полное описание молекулярной системы в рамках гибридных методов QM/MM, сформулированное в

работе [55], позволяет построить корректное описание разделения электронных переменных и сшивки между подсистемами, эффективно учитывающее перенос электронной плотности между подсистемами.

### Принципы описания электронной структуры КППМ

#### Недостатки существующих методов описания КППМ

Обзор методов молекулярного моделирования (как КХ, так и MM), приведенный в предыдущем разделе, продемонстрировал, что ни один из них не пригоден полностью для молекулярного моделирования ППЭ КППМ. Стандартные методы MM не позволяют рассматривать множественные ППЭ, отвечающие нескольким близким по энергии электронным состояниям КППМ. Методы *ab initio* оказываются слишком ресурсоемкими, когда речь заходит о моделировании действительно химически интересных КППМ с объемными органическими лигандами; полуэмпирические методы по существу страдают от тех же недостатков, что и методы MM, так как в их рамках не удается воспроизвести соотношение энергии электронных состояний КППМ разного спина. В то же время по отношению ко многим другим химическим классам молекул и MM, и традиционная КХ являются вполне приемлемыми инструментами молекулярного моделирования. Попытаемся теперь разобраться в существе этих проблем.

Заметим, что трудности возникают там, где моделирование должно быть применено к атомам металлов. Интуитивно различие в поведении атомов (ионов) металлов и неметаллов ясно каждому химику. В терминах традиционной химической теории это различие формулируют как разницу между ковалентными, ковалентными полярными, ионными, металлическими, координационными, донорно-акцепторными и другими видами связи. Замечательная систематизация типов химических связей приведена И.Б. Берсукером в [56], где они сведены в таблицу, которую мы воспроизводим, частично сократив (таблица).

Отсутствие характеристичности как длин, так и колебательных частот связей в комплексах ассоциируется, согласно [56], с трехмерной делокализацией одноэлектронных состояний. В качестве примера, однако, приводятся связи металл—лиганд в КППМ, среди характерных свойств которых перечислены также и специфические свойства оптического спектра и маг-

Таблица

Классификация химических связей по электронному строению и свойствам [62]

Тип связей	Электронное строение	Примеры соединения	Типичные свойства
Валентные	МО локализованы между парами атомов и заняты двумя спаренными электронами	CH <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Алмаз C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Характеристичность энергии связей, дипольного момента частот колебаний, поляризуемостей и др.
Орбитальные	МО делокализованы в одном или двух измерениях	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Графит	Отсутствие характеристичности; электропроводность; ароматичность циклов
Координационные	МО делокализованы пространственно (трехмерно)	CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> CoCl <sub>2</sub> (крист.)	Отсутствие характеристичности; переменное координационное число; переменный магнитный момент; сильное взаимное влияние лигандов

нитного момента, отличающие их от всех остальных соединений. Поэтому необходимо провести существенное различие: магнитные и оптические свойства, характерные для КПМ, действительно требуют для своего объяснения привлечения  $d$ - или  $f$ -состояний ионов металла, но нехарактеристичность связей в равной мере присуща и связям в комплексах непереходных металлов (например, щелочных или щелочноземельных). Эти соображения проясняют лежащие в особенностях электронной структуры КПМ причины, по которым ни методы ММ, ни методы КХ в полной мере к задачам моделирования КПМ не применимы.

Можно заметить, что метод ММ хорошо работает в случае молекул с локальными связями, обозначенными в таблице как валентные; методы КХ хороши как для валентных систем, так и для систем с делокализованными связями («орбитальные связи» в таблице).

Внимательный анализ позволяет выявить основные особенности в электронной структуре КПМ, отличающие эти соединения от соединений, не содержащих атомы переходных металлов:

- наличие в молекуле достаточно локализованных электронов частично заполненной валентной  $d$ -оболочки атома переходного металла;

- сильные корреляции внутри выделенной группы  $d$ -электронов атома переходного металла;

- незначительный суммарный перенос заряда между  $d$ -оболочкой атома переходного металла и лигандным окружением;

- наличие достаточно плотного спектра низкоэнергетических возбужденных состояний частично заполненной  $d$ -оболочки атома переходного металла ( $d-d$ -спектра).

Эти особенности составляют причины неприменимости приближения ССП для описания электронных спектров КПМ, и обосновывают необходимость локализованного описания  $d$ -электронов атома переходного металла в комплексе с явным учетом эффектов электронных корреляций внутри  $d$ -оболочки.

Столь существенные различия в электронной структуре должны отражаться в форме, принятой в качестве нулевого приближения пробной волновой функции электронов. На протяжении истории развития квантовой химии (более трех четвертей столетия) был период, когда сложились два направления описания электронной структуры молекулярных систем, воспроизводящих разделение химии на органическую и неорганическую, отражающие специфику соединений этих двух классических разделов. В тот период, когда органическая квантовая химия исчерпывалась методом Хюккеля — простейшим вариантом метода ССП, описание в рамках КХ неорганических соединений, включая КПМ, было основано на теории кристаллического поля (ТКП) [57, 58], позволяющей качественно правильно описать электронное строение, магнетизм и оптические спектры поглощения КПМ, исходя из ионной модели окружения иона переходного металла и расщепления исходного терма свободного иона, определяемого симметрией окружения.

#### **Теория кристаллического поля**

Основы теории кристаллического поля (ТКП) были заложены в классической работе Бете [57], посвященной описанию расщеплений атомных термов в

кристаллических полях различной симметрии. Их качественная картина устанавливается при рассмотрении изменения симметричных свойств атомных функций при понижении симметрии от сферической (в случае атома) до симметрии точечной группы кристаллического окружения. Чтобы рассчитать энергии  $d-d$ -возбуждений в описываемой модели, необходимо диагонализировать матрицу гамильтониана, построенную в базисе  $n_d$ -электронных ( $n_d$  — число  $d$ -электронов) волновых функций. Матричные элементы гамильтониана выражают через параметры расщеплений и параметры кулоновского отталкивания  $d$ -электронов — параметры Слэтера—Кондона  $F^k$ ,  $k = 0, 2, 4$ , или связанные с ними параметры Рака  $A, B, C$  (см. ниже). В простейшем варианте ТКП перчисленные величины рассматривают как эмпирические параметры и определяют из сопоставления рассчитанных в рамках ионной модели энергий возбуждения с экспериментальными. Такой подход позволяет с высокой точностью описывать спектры низших возбуждений примесных ионов в кристаллах и КПМ и успешно проводить отнесение экспериментально наблюдаемых в спектре полос поглощения. Однако наличие в теории эмпирических параметров лишает данный подход предсказательной силы и делает его зависимым от полноты экспериментальных данных. Поэтому все дальнейшее развитие ТКП было связано с попытками получить независимые оценки параметров теории (модель углового перекрытия [59]). Основная проблема, неразрешимая в рамках традиционной ТКП, есть независимая оценка (расчет) параметров кристаллического поля, индуцированного окружением. Причина этой неудачи достаточно прозрачна — окружение иона переходного металла учитывается крайне упрощенно. Тем не менее ТКП правильно отражает основные качественные черты электронной структуры ионов переходных металлов в кристаллах и КПМ: наличие обособленной группы электронов в  $d$ -оболочке и симметрию внешнего поля, определяющего вид спектра низших возбуждений.

Очевидно, что проблема описания химической связи металл—лиганд в КПМ не решается простым применением существующих методов квантовой химии.

Такое описание на феноменологическом уровне предоставляет ТКП. Все характерные особенности электронного строения КПМ зафиксированы этой теорией и единственной серьезной проблемой остается получение непротиворечивых оценок ее параметров (величины поля). Эту проблему можно решить, если рассматривать ТКП как частный случай теории эффективного гамильтониана для одной из групп электронов  $N$ -электронной системы в присутствии других групп электронов.

Традиционная ТКП игнорирует все электроны вне  $d$ -оболочки и учитывают лишь симметрию внешнего поля и электрон-электронное взаимодействие внутри  $d$ -оболочки. Последовательный вывод эффективного гамильтониана  $d$ -оболочки, проведенный в работе [60], позволяет выразить его параметры через характеристики электронной структуры окружения иона металла. Вывод [60] основан на представлении волновой функции КПМ в виде антисимметризованного произведения групповых функции  $d$ -электронов и остальных (валентных) электронов комплекса и последова-

тельного разделения электронных переменных. Далее мы охарактеризуем метод эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП) и результаты расчетов этим методом, полученные в наших работах.

### Метод эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП)

Для корректного описания электронной структуры КПП необходим метод, который бы явно учитывал корреляции электронов в  $d$ -оболочке атома переходного металла (далее просто в  $d$ -оболочке). В нулевом приближении для волновой функции КПП можно использовать функцию, отвечающую ионной модели ТКП, т.е. функцию с фиксированным числом электронов в  $d$ -оболочке. Взаимодействия, ответственные за перенос заряда между  $d$ -оболочкой и лигандами можно учесть по теории возмущений. Ограничимся валентным базисом для всех атомов КПП, при этом для иона металла рассматриваются также вакантные  $4s$ - и  $4p$ -орбитали. Все АО разделяют на две подсистемы, из которых одна ( $d$ -система) содержит  $3d$ -орбитали атома переходного металла, а вторая («лигандная подсистема» —  $L$ -система) содержит  $4s$ - и  $4p$ -орбитали атома переходного металла и валентные АО лигандов. При этом мы ограничиваемся рассмотрением таких комплексов, у которых энергии возбуждений в  $L$ -системе намного больше энергий возбуждения в  $d$ -оболочке металла (к ним относятся большинство вернеровских КПП с лигандами с замкнутыми электронными оболочками —  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , насыщенные органические молекулы с донорными атомами).

Волновая функция записывается в виде антисимметризованного произведения волновых функций групп:

$$\Psi = \Phi_M^d \wedge \Phi_L \quad (14)$$

Такое разбиение отражает главную особенность электронного строения КПП — наличие обособленной группы сильно коррелированных  $d$ -электронов металла. Далее уравнение Шредингера для волновой функции (14) всей системы с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_L + \hat{H}_c + \hat{H}_R$$

(где  $\hat{H}_d$  — гамильтониан  $d$ -электронов,  $\hat{H}_L$  — лигандной системы,  $\hat{H}_c$  — кулоновский,  $\hat{H}_R$  — резонансный) эффективно (с помощью техники проекционных операторов) разделяют на два операторных уравнения для подсистем. Решая волновое уравнение для эффективного гамильтониана  $d$ -подсистемы  $\hat{H}_d^{eff}$ , параметризуемого в рамках полуэмпирической схемы CNDO, с волновой функцией полного КВ в базисе этой подсистемы, получаем полное описание состояний  $d$ -оболочки иона металла в комплексе. Предложенный метод учитывает корреляции электронов в  $d$ -оболочке, эффекты ковалентности связей металл—лиганд и необходимые детали электронного строения лигандов, что позволило с хорошей точностью рассчитывать спектральные характеристики ( $d-d$ -спектры) для широкого класса комплексов.

Сформулированный метод ЭГКП был параметризован для расчетов разнообразных комплексов металлов первого переходного ряда, как с мало-, так и многоатомными лигандами. В работах [60–63] подобраны параметры для соединений с донорными атомами N, C, O, F, Cl и двух- и трехзарядными ионами V, Cr,

Mn, Fe, Co, Ni. При этом параметры не зависят от специфики химического строения всего лиганда, а характерны только для каждой пары металл — донорный атом. Дальнейшие вычисления [64–66] показали применимость подобранной системы параметров для расчетов электронной структуры и спектров многочисленных комплексов с «химической» точностью. В работах [67, 68] было проведено расширение параметризации метода ЭГКП также для схем расчета лигандов INDO, MINDO/3, MNDO. Во всех расчетах воспроизводилась экспериментальная мультиплетность (спин) основного состояния. В работе [69] были проведены расчеты для комплекса со спиновой изомерией *cis*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>] с известной геометрией, как высоко-, так и низкоспинового изомеров. Спектр низколежащих возбуждений хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### Гибридный метод ЭГКП/ММ

Применение разделения электронных переменных на группы [55] позволяет эффективно формулировать гибридные схемы вида QM/ММ. Применение подобного подхода к КПП позволило создать метод расчета электронной структуры и  $d-d$ -спектров (ЭГКП). В своей оригинальной реализации [60] метод ЭГКП не позволяет рассчитывать полную энергию КПП. Тем не менее, метод ЭГКП можно приспособить для применения в рамках гибридной схемы вида QM/ММ для оценки зависимости полной энергии КПП от молекулярной геометрии, и эта модификация позволяет «встроить» квантовое описание КПП в «классическую» методологию ММ.

Согласно [20] полная электронная энергия молекулы (14) в  $n$ -состоянии имеет вид

$$E_n = E_d^{eff}(n) + E_L \quad (15)$$

где  $E_d^{eff}(n)$  — энергия  $n$ -го состояния эффективного гамильтониана  $d$ -электронов в кристаллическом поле. Функцию  $\Phi_n^d$  при этом строят в приближении полного КВ в пространстве всех функций  $n_d$ -электронов на пяти  $d$ -орбиталях. Для оценки полной энергии  $E_n$  для молекулы комплекса в  $n$ -ом состоянии мы в работе [69] предложили заменить величину  $E_L$  энергией лигандов, вычисленной в приближении молекулярной механики, на  $E_{MM}$ . Тогда выражение для полной энергии состояния  $n$  примет вид:

$$\epsilon_n = E_d^{eff}(n) + E_{MM} \quad (16)$$

что представляет естественный способ комбинирования методов ММ и ЭГКП [69, 70]. Таким образом, вычисляя энергию многоэлектронных состояний  $d$ -оболочки  $E_d^{eff}(n)$  для разных атомных конфигураций КПП и энергию лигандов  $E_{MM}$ , можно получить приближенные ППЭ для различных состояний  $d$ -оболочки КПП.

Удачными объектами, позволяющими тестировать описанный подход, являются спиновые изомеры КПП. Для тестирования предложенного способа расчета энергии был взят комплекс *cis*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>], спиновая изомерия которого хорошо изучена экспериментально. Для анализа ППЭ нескольких нижних электронных состояний мы построили промежуточные между высоко (ВС)- и низкоспиновой (НС) формами молекулярные структуры вдоль прямой, соединяющей в пространстве ядерных координат точки, отвечающие



обеим формам комплекса. Для каждой структуры методом ЭГ/КП рассчитывали энергии нескольких нижних состояний  $d$ -оболочки, а методом ММ2 [71] вычисляли энергию лигандов. Параметры ММ-потенциалов для атома переходного металла подбирались дополнительно (см. ниже). Для остальных атомов и межатомных связей использовали параметры из стандартного набора ММ2.

Поскольку в процессе спинового перехода (СП) изменение длины связи Fe—N составляет более 10% от длины этой связи в HS-изомере, гармоническое приближение недостаточно, и для описания валентного потенциала связей Fe—N мы использовали потенциал Морзе. По формуле (16) были построены термы низших состояний синглета, триплета и квинтета рассматриваемого комплекса. Параметры ММ-потенциалов, в которых присутствует атом металла (угловые и связевые), были подобраны так, чтобы положения минимумов на термах синглета и квинтета максимально совпали с экспериментальными расстояниями Fe—N в HS- и VS-структурах. При этом разность  $\delta E = E_{min}^{BC} - E_{min}^{HC}$  получалась равна 1,2 ккал/моль. Расчет, проведенный в нашей работе [69] с использованием полученного выше значения, приводит к оценке  $T = 185$  К, близкой к экспериментальной критической температуре спинового перехода. Таким образом, была показана принципиальная применимость предложенного нами подхода к моделированию полной энергии КППМ.

Общая схема вычисления энергии (16) основана на реализации метода ЭГКП, в которой функция  $\Phi_L$  рассчитывается в рамках какой-либо полуэмпирической версии приближения ССП (например, CNDO) и используется при построении  $E_d^{eff}$ . Этот способ оказывается весьма неэкономичным при поиске минимумов на ППЭ, так как требует проведения расчетов ССП L-системы для каждой геометрии комплекса. Для того, чтобы избавиться от этой необходимости, мы разработали локальную версию ЭГКП, которая позволяет вычислять параметры модели углового перекрытия.

Согласно расчетам [60–62, 64, 65] именно ковалентное слагаемое вносит главный вклад (до 90%) в расщепление уровней  $d$ -электронов. Остающиеся 10–20% от расщепления вносит кулоновское взаимодействие с эффективными зарядами атомов лигандов. В теории ЭГКП [60] доминирующий ковалентный вклад в кристаллическое поле зависит от свойств делокализованных канонических МО (КМО) L-системы. Модель углового перекрытия (МУП) оперирует только с локальными величинами, которые, однако, не определены однозначно и не могут быть найдены иначе, как из подгонки экспериментальных данных [72, 73], известных только для равновесных геометрий комплекса. Локальная версия метода ЭКП позволяет вычислить параметры МУП явно, для любой геометрии комплекса, без дополнительной подгонки экспериментальных спектральных данных. В работе [70] были рассчитаны параметры  $e_\sigma$  и  $e_\pi$  и получено удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями  $10Dq$  для октаэдрических комплексов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  с погрешностью в пределах  $1000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует порядку погрешности самого метода ЭГКП.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние  $\pi$ -перекрытия лигандов с металлом, был рассмотрен октаэдрический ион  $[\text{Ni}(\text{py})_6]^{2+}$  (py — пиридин). При учете неподеленных пар (НП) и  $\pi, \pi^*$ -ЛМО, локализованных преимущественно на донорном атоме, воспроизводится ненулевое значение  $e_\pi$  (значение  $e_\sigma$  остается неизменным). Также было найдено, что значения параметров  $e_\sigma$  для пиридина в комплексах разных металлов  $[\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  существенно отличаются, что воспроизводит оценки МУП, сделанные на основе экспериментальных данных.

Таким образом, локальный метод ЭГКП позволил рассчитывать ковалентный вклад в кристаллическое поле через хорошо определенные величины — характеристики электронной структуры неподеленных пар лигандов. Покажем, как модифицируется схема ЭГКП/ММ с учетом локальных вкладов от отдельных лигандов.

Локальный вариант метода ЭГКП был программно реализован и использован для анализа молекулярных геометрий комплексов железа(II) в работах [74, 75]. В соответствии со сказанным выше, энергия  $d$ -оболочки вычисляется как собственное значение ее эффективного гамильтониана. Удовлетворительного согласия при описании геометрии комплексов разного спина удалось добиться только за счет существенной перенормировки параметров Рака для ионов железа, поскольку параметры кристаллического поля оказались сильно переоценены для лигандов с  $sp^2$ -гибридизованными атомами азота.

Это побудило нас рассмотреть более детальную модель электронной структуры лигандов в надежде, что ее использование позволит получить более приемлемое описание кристаллического поля, пригодное для использования со всеми гибридизациями донорного атома азота. В нашей работе [76] мы описали влияние электростатического поля иона металла на лиганды в рамках модели электростатической поляризации [77]. Согласно этой модели разница между эффективными атомными зарядами в поляризованной и неполяризованной молекулах линейно выражается через атом-атомные поляризуемости. При этом начальные заряды суть затравочные эффективные заряды атомов, получающиеся из полуэмпирического ССП-расчета свободного лиганда. Выражение для поляризованных зарядов формально предполагает обращение матрицы с размерностью, равной числу атомов в молекуле КППМ. Однако мы ограничились учетом нескольких низших степеней в разложении обратной матрицы.

Этого оказалось достаточно, чтобы на хорошем уровне учесть влияние поляризации на энергетический спектр каждого лиганда и соответственно его вклад в расщепление кристаллическим полем [76]. Получены удовлетворительные оценки параметров кристаллического поля для ряда комплексов железа(II) и кобальта(II) (как низко-, так и высокоспиновых). Было рассмотрено 35 шестикоординированных комплексов железа с моно- и полидентатными лигандами, содержащими как алифатические, так и ароматические донорные атомы азота (в это число входят смешанные комплексы с разными типами донорных атомов азота одновременно и разные спиновые изомеры комплексов одного состава) и 10 комплексов кобальта также с различными типами донорных атомов азота и

координационными числами от четырех до шести. Отклонения расчетных длин связей Fe—N и Co—N от экспериментальных достаточно хорошо описываются законом нормального распределения. Сами отклонения не превышали (в среднем) 0,05 Å для комплексов Fe<sup>II</sup> и 0,03 Å для комплексов Co<sup>II</sup>.

Таким образом, набор полуэмпирических методов, основанных на подходе ЭГКП, позволяет с хорошей точностью рассчитывать геометрические характеристики (структуру) и спектральные переходы (расщепление, электронные спектры) комплексов Fe<sup>II</sup> и Co<sup>II</sup>, что абсолютно недоступно с помощью расчетных методов квантовой химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986, 364 с.
- Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982, 272 с.
- Rappé K., Casewit C., Colwell K. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, p. 10024.
- Rappé K., Casewit C., Colwell K. Inorg. Chem., 1993, v. 32, p. 3438.
- Comba P. Coord. Chem. Rev., 1999, v. 182, p. 343—371.
- Hay V. Ibid., 1993, v. 126, p. 177.
- Hay V.P., Yang L., Lii J.-H., Allinger N.L. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1998, v. 428, p. 203—219.
- Comba P., Hambley T. Molecular modeling of inorganic compounds. Weinheim, VCH Verlag, 1995, 198 p.
- Hancock R.D. Prog. Inorg. Chem., 1989, v. 37, p. 187.
- Киперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985, 236 с.
- Плетнев И.В., Мельников В.Л. Коорд. хим., 1997, т. 23, с. 205.
- Мельников В.Л., Плетнев И.В. Изв. Акад. Наук. Сер. хим., 1997, № 7, с. 1278—1283.
- Bartol J., Comba P., Melter M., Zimmer M. J. Comp. Chem., 1999, v. 20, p. 1549—1558.
- Sabolovi J., Tautermann C.S., Loerting T., Liedl K.R. Inorg. Chem., 2003, v. 42, p. 2268—2279.
- Zimmer M. Coord. Chem. Rev., 2003, v. 205, p. 133—163.
- Millot C., Dehez R. J. Comp. Meth. Sci. Eng., 2002, v. 2, p. 451.
- Tiraboschi G., Fourniü-Zaluski M.-C., Roques B.-P., Gresh N. J. Comp. Chem., 2001, v. 22, № 10, p. 1038—1047.
- Rogalewicz F., Ohanessian G., Gresh N. Ibid., 2000, v. 21, № 11, p. 963—973.
- Kunig E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. Chem. Rev., 1985, v. 85, p. 219.
- Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Наука, 1972, 380 с.
- Ziesche P. Physics Lett. A, 1994, v. 195, p. 213.
- Roos B.O. In: Ab initio methods in quantum chemistry, v.2. Chichester, Wiley, 1987, p.137.
- Purvis G.D., Bartlett R.J. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 1910.
- Chiles R.A., Dykstra C.E. Chem. Phys. Lett., 1981, v. 80, p. 69.
- Wilson D.J.D., Marsden C.J., von Nagy-Felsobuki E.I. J. Phys. Chem. A, 2002, v. 106, p. 7348—7354.
- Krauss M. Int. J. Quant. Chem., 2002, v. 76, p. 331—340.
- Solomonik V.G., Boggs J.E., Stanton J.F. J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 838—840.
- Rulhsek L., Havlas Z. J. Chem. Phys., 2002, v. 112, № 1, p. 149.
- Судаков А.В. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук, 1991, Москва, НИФХИ им. Карпова.
- Slater J.C. Adv. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 1—92.
- Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома. Строение электронных оболочек. М.: Наука, 1986, 328 с.
- Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev. A, 1965, v. 140, p. 1133.
- Ziegler T. Chem. Rev., 1995, v. 91, p. 651.
- Li J., Beroza P., Noodleman L., Case D.A. Molecular modeling and dynamics of bioinorganic systems. Ed. by L. Banci, P. Comba. Dordrecht, 1997, p. 279. Proc. of NATO ASI workshop, Kluwer.
- Chermette H. Coord. Chem. Rev., 1998, v. 178—180, p. 699.
- Anthou C., Schäffer C.E. Ibid., 2002, v. 226, p. 17—38.
- Siegbahn P.E.M. Faraday Discuss., 2003, v. 124, p. 289—296.
- Freindorf M., Kozłowski P.M. J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 7267—7272.
- Rulhsek L., Havlas Z. Int. J. Quant. Chem., 2003, v. 91, p. 504.
- Chen G., Liu R., Silaghi-Dumitrescu I., Espinosa-Perez G. e. a. Int. J. Quant. Chem., 2002, v. 83, № 2, p. 60—69.
- Reiher M., Salomon O., Hess B.A. Theor. Chem. Acc., 2001, v. 107, p. 48—55.
- Daul C. Int. J. Quant. Chem., 1993, v. 52, p. 867.
- Zerner M.C. Intermediate neglect of differential overlap calculations on the electronic spectra of transition metal complexes. Ed. by N. Russo, D.R. Salahub. Dordrecht, 1996, p. 493—531. NATO ASI Workshop, Kluwer.
- Thiel W., Voityuk A.A. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 616.
- Dewar M. J. S., Jie C., Yu J. Tetrahedron, 1994, v. 49, № 23, p. 5003—5038.
- Cundari T.R., Deng J., Fu W. Int. J. Quant. Chem., 2000, v. 77, p. 421.
- Adam K.R., Atkinson I.M., Lindoy L.F. J. Mol. Struct., 1996, v. 384, p. 183.
- Bosque R., Maseras F. J. Comp. Chem., 2000, v. 21, № 7, p. 562.
- Cundari T.R., Deng J. J. Chem. Inf. Comp. Sci., 1999, v. 39, p. 376—381.
- Gymez-Lara J., Basiuk V.A., Basiuk E.V. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2001, v. 536, p. 17—24.
- Cini R., Musaev D.G., Marzilli L.G., Morokuma K.J. Ibid., 1997, v. 392, p. 55.
- Maseras F. Chem. Communic., 2000, p. 1821—1827.
- Comba P., Lledys A., Maseras F., Remenyi R. Inorg. Chem. Acta, 2001, v. 324, p. 21—26.
- Bersuker I.B., Leong M., Boggs J., Pearlman R. Int. J. Quant. Chem., 1997, v. 63, № 6, p. 1051—1063.
- Чугреев А.Л. Хим. физика, 1997, т. 16, № 6, с. 62.
- Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986, 288 с.
- Bethe H. Ann. Physik, 1929, v. 3, № 2, p. 133.
- Jurgensen C.K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Oxford: Pergamon Press, 1962, 352 p.
- Schäffer C.E. Pure Appl. Chem., 1971, p. 361—392.
- Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Theor. Chim. Acta, 1992, v. 83, p. 389.
- Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Int. J. Quant. Chem., 1996, v. 57, p. 663.
- Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Ibid., 1996, v. 58, p. 161.
- Sinitzky A.V., Darkhovskii M.B., Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. Ibid., 2002, v. 88, p. 370—379.
- Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Ж. физ. хим., 1994, т. 68, № 7, с. 1256—1263.
- Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Там же, 1994, т. 68, № 7, с. 1264—1270.
- Tchougréeff A.L., Soudackov A.V., Misurkin I.A. e. a. Chem. Phys., 1995, v. 193, p. 19.
- Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. Khim. Fiz., 1999, v. 18, № 1, p. 80—87.
- Токмачев А.М. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук, 2003, Москва, НИФХИ им. Карпова.
- Дарховский М.Б., Чугреев А.Л. Хим. физика, 1999, т. 18, № 1, с. 73.
- Дарховский М.Б., Чугреев А.Л. Ж. физ. химии, 2000, т. 74, с. 84.
- Allinger N. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8127.
- Gerloch M., Wooley R.G. Struct. Bond., 1983, p. 371.
- Schäffer C.E., Jorgensen C.K. Mol. Phys., 1965, v. 9, p. 401.
- Darkhovskii M.B., Razumov M.G., Pletnev I.V., Tchougréeff A.L. Int. J. Quant. Chem., 2002, v. 88, p. 588—605.
- Darkhovskii M.B., Pletnev I.V., Tchougréeff A.L. J. Comp. Chem., 2003, v. 24, p. 1703—1719.
- Darkhovskii M.B., Tchougréeff A.L. J. Phys. Chem. A, Accepted, 2004, в печати.
- Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. М.: Мир, 1969, 202 с.