

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 541.572

**ВОЗБУЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ  
ТЕТРАОКСИДА  $\text{OsO}_4$  И ТЕТРАОКСОКАТИОНА  $\text{IrO}_4^+$**

© 2000 г. А. И. Дементьев\*, А. В. Зайцевский\*\*, Ю. М. Киселев\*\*

\*Московский государственный педагогический университет

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Выполнены неэмпирические расчеты низколежащих электронных состояний молекулы  $\text{OsO}_4$  и изоэлектронного ей иона  $\text{IrO}_4^+$  в приближении квазирелятивистского псевдопотенциала. Энергии возбуждений найдены в рамках дифференциальной схемы конфигурационного взаимодействия (полученная энергия возбуждения  $35045 \text{ см}^{-1}$  для перехода в первое синглетное состояние  $\text{OsO}_4$  хорошо согласуется с экспериментальным значением  $35000 \text{ см}^{-1}$ ).

Информация о низших электронных состояниях молекулы  $\text{OsO}_4$  и тетраоксоиона  $\text{IrO}_4^+$  важна для интерпретации существующих экспериментальных данных и для оценки вероятности получения соединений иридия в высших степенях окисления. Молекула  $\text{OsO}_4$  интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически. В работе [1] были выполнены расчеты характеристик ее основного электронного состояния в рамках одноэлектронного приближения. Неэмпирические расчеты возбужденных электронных состояний обсуждаемых систем на высоком неэмпирическом уровне ранее не проводились. Так как молекула  $\text{OsO}_4$  легко может быть получена в газовой фазе и ее спектр лежит в доступной для проведения эксперимента области, она является одной из немногих тетраэдрических систем, в спектре поглощения которых удалось наблюдать и проанализировать дискретные системы полос.

Впервые спектр поглощения  $\text{OsO}_4$  был получен Лифшицем и Розенбомом [2, 3] и подробно исследован Лангсетом и Квиллером [4]. Наблюдаемые в спектре полосы были отнесены к трем системам, 0–0-переходы которых расположены при  $33388$ ,  $36225$  и  $38101 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Всего было обнаружено 17 групп полос в области  $3200$ – $2200 \text{ \AA}$ . Более детальный спектр поглощения  $\text{OsO}_4$  был записан Веллсом с соавторами [5]. Сложный характер спектра затруднил его интерпретацию. В частности, была отмечена возможность присутствия в спектре множества “горячих” линий и большая вероятность появления в основном электронном состоянии резонансов Ферми и Кориолиса, так как  $\nu_2 \cong \nu_4$  и  $3\nu_4 \cong \nu_1, \nu_3$ . В дополнение к этому необходимо учесть наложение на спектр вращательной структуры. Авторы пришли к заключению, что из системы полос

в области  $31261$ – $45596 \text{ см}^{-1}$  нельзя получить достоверную информацию об эффекте Яна–Теллера вырожденного возбужденного электронного состояния  $\text{OsO}_4$ , которое было отнесено к неприводимому представлению  $T_2$  группы тетраэдра. В спектре также были обнаружены три очень слабые системы полос, и было высказано предположение, что если они относятся к синглет-триплетным переходам, то спин-орбитальное взаимодействие должно быть слабым и не превышать величин, типичных для молекул с легкими атомами. В 1973 г. Фостер и др. [6] получили спектр  $\text{OsO}_4$  в матрице  $\text{SF}_6$ . По матричным сдвигам, а также с помощью данных фотоэлектронной спектроскопии они отнесли две первые наиболее интенсивные полосы с максимумами поглощения  $35000$  и  $42000 \text{ см}^{-1}$  к переходам с занятых молекулярных орбиталей (МО)  $t_2$  и  $t_1$  на первую виртуальную МО симметрии  $e$ . В этой работе были также отнесены полосы, отвечающие более высоким энергиям. Сложная структура полос ассоциировалась с электронно-колебательным взаимодействием. Такое отнесение было впервые подтверждено теоретически Вистом и Греем [7] на основе аналогии с электронной структурой иона  $\text{MnO}_4^-$ . В работе [8] электронная оболочка  $\text{OsO}_4$  была рассчитана методом  $X_\alpha$  в приближении дискретного варьирования ( $X_\alpha$ -ДВМ). Энергии электронных переходов оценивались по разности одночастичных энергий в приближении переходного состояния; полученное значение энергии вертикального синглет-синглетного электронного перехода почти на  $10000 \text{ см}^{-1}$  отличается от экспериментальной величины (см. таблицу). Такое расхождение между расчетной и экспериментальной величинами не удивительно, так в этой работе не

учитывалось много факторов, существенных для точности расчета:

1) степень учета релятивистских поправок (использование нерелятивистского приближения должно сильно завысить равновесные межъядерные расстояния в OsO<sub>4</sub>);

2) качество приближения для коррелированной волновой функции;

3) электронно-колебательные взаимодействия в первом возбужденном вырожденном электронном состоянии (эффект Яна–Теллера первого порядка).

В данной работе мы на примере расчета первого синглет-синглетного электронного перехода (<sup>1</sup>T<sub>2</sub>-<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) для молекулы OsO<sub>4</sub> попытались выяснить можно ли, используя современный уровень квантово-механических расчетов, дать оценку этой величины для тяжелых молекул с достаточной надежностью.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Адекватное описание электронного строения соединений элементов II переходного ряда невозможно без последовательного учета релятивистских эффектов. В нашем расчете воспроизведение так называемых скалярных релятивистских эффектов достигалось путем использования усредненных по спину релятивистских остоновых потенциалов. Спин-орбитальное взаимодействие игнорировалось, так как косвенные спектроскопические данные и расчетные значения расщеплений одноэлектронных уровней [8, 9] указывают на то, что их вклад в энергии изучаемых переходов не должен превышать 1000 см<sup>-1</sup>. К остовным были отнесены электронные оболочки 1-4s, 2-4p, 4f осмия (иридия), а также – из соображений сбалансированности расчетной схемы – 1s-оболочки атомов кислорода. Таким образом, явно описывалась зависимость волновых функций от координат 40 электронов. Релятивистские псевдопотенциалы были взяты из работ [10, 11].

Детальный анализ корреляции столь большого числа электронов в рамках стандартных вариантов метода конфигурационного взаимодействия (КВ) с несколькими исходными конфигурациями (НИК) чрезвычайно трудоемок и вряд ли целесообразен вследствие возможных отклонений от размерной согласованности. Поэтому мы обратились к принципу организации процедуры КВ, непосредственно ориентированному на воспроизведение энергий переходов (дифференциальная схема КВ [12, 13]). В его основе лежит то обстоятельство, что значительная часть базисных слейтеровских детерминантов вносит почти одинаковые вклады в энергии исходного и конечного состояний.

Энергии ( $\Delta E$ ) вертикальных электронных переходов молекулы OsO<sub>4</sub> и ионов IO<sub>4</sub><sup>+</sup>

Система и переход	$\Delta E$ , см <sup>-1</sup>	Метод расчета
OsO <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> T <sub>2</sub> - <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	26939	X <sub>α</sub> -ДВМ [10]
	33700	оценка [1]
	33029	MCSCF (базис 'min')
	31245	ДКВ (базис 'min')
	35045	ДКВ (базис 'max')
OsO <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> T <sub>2</sub> - <sup>3</sup> A <sub>1</sub> )	35000	эксперимент [5, 6]
	11049	X <sub>α</sub> -ДВМ [10]
	32416	ДКВ (базис 'max')
IrO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> T <sub>2</sub> - <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	24820	оценка [1]
	28336	MCSCF (базис 'min')
	22993	ДКВ (базис 'max')

Среди одночастичных функций (МО) выделяются поднаборы активных МО (т.е. тех, числа заселенности которых для разных исходных конфигураций могут отличаться), инактивных и вторичных МО (соответственно двухкратно занятых и вакантных во всех исходных конфигурациях). Далее базис слейтеровских детерминантов формируется при помощи одно- и двухчастичных возбуждений исходных конфигураций, исключая переносы двух электронов с инактивных на вторичные МО (инактивные двукратные возбуждения). В практике расчетов по стандартной схеме КВ НИК 1 + 2 именно такие возбуждения часто порождают подавляющее большинство многоэлектронных базисных функций. Вместе с тем несложные оценки во втором порядке многочастичной теории возмущений показывают, что их вклады в энергию перехода должны быть малы; напротив, вклады таких детерминантов в величину отклонения вариационных методов от размерной согласованности могут быть значительными. Применение процедуры отбора [14] к оставшейся совокупности детерминантов позволило понизить размерность задачи КВ до 10<sup>5</sup>, тогда как размерность соответствующей проблемы КВ НИК 1 + 2 составила бы 10<sup>9</sup>. Базисные молекулярные виртуальные орбитали находились как решения хартри-фоковских уравнений для молекулярного иона с дробными заселенностями валентных и низших виртуальных МО. В расчетах методом дифференциального КВ (ДКВ) "активными" считались верхние занятые МО 3a<sub>1</sub>, 4t<sub>2</sub>, 1t<sub>1</sub> и первые виртуальные МО 2e, 5t<sub>2</sub>, 4a<sub>1</sub> (всего 14 орбиталей). Вычисления проводились с описанием симметрии при помощи абелевой подгруппы C<sub>2v</sub> группы тетраэдра.

Для выяснения устойчивости результатов по отношению к выбору одночастичного базиса была проведена серия расчетов, в которых базисные

наборы сгруппированных гауссовых функций последовательно расширялись от  $(8s7p6d)/(6s5p3d)$  Os (Iг) и  $(4s5p)/[2s2p]$  O (базис 'min') [10, 11] до  $(8s7p6d2f)/(6s5p4d2f)$  Os (Iг),  $(5s5p2d)/(3s3p2d)$  O (базис 'max'). Значения экспоненциальных множителей составляли 0.505 и 1.35 для  $f$ -функций на Os (Iг) и 1.5 и 0.5  $d$ -функций кислорода.

Расчеты проводились при межъядерных расстояниях  $r(\text{Os}-\text{O}) = 1.697 \text{ \AA}$  (экспериментальное значение  $1.71 \text{ \AA}$  [15]),  $r(\text{Iг}-\text{O}) = 1.76 \text{ \AA}$ , найденных в хартри-фоковском приближении с последующим учетом корреляции во втором порядке теории возмущений Мёллера-Плессета [1].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Валентная электронная оболочка  $\text{OsO}_4$  ( $\text{IгO}_4^+$ ) по данным расчетов методом ССП выглядит следующим образом:  $1a_1^2 1t_2^6 2t_2^6 2a_1^2 3t_2^6 1e^4 3a_1^2 4t_2^6 1t_1^6$ . Порядок следования одночастичных энергий совпадает с полученным в приближении  $X_\alpha$ -РВ. Рассчитанные нами и известные из публикаций энергии электронных переходов приведены в таблице. Прежде всего отметим, что вычисленные на уровне ДКВ (базис 'max') энергии переходов практически не меняются при расширении базисной системы функций, замене набора МО и при дальнейшем расширении размерности диагонализуемой матрицы гамильтониана. Таким образом, можно надеяться, что нам удалось практически исключить при расчетах ошибки, связанные с выбором базиса и степенью учета корреляции. Если учесть, что, как уже отмечалось, погрешность связанная с пренебрежением спин-орбитальным взаимодействием, мала и использованные псевдопотенциалы достаточно надежны (судя по результатам расчетов атомных спектров), то рассчитанные энергии переходов исследуемых систем получены с достаточной степенью достоверности. Рассчитанные нами значения электронных переходов молекулы  $\text{OsO}_4$  существенно отличаются от значений, найденных ранее в приближении  $X_\alpha$ -ДВМ [10]. Для первого электронного перехода в синглетное состояние, теоретическая энергия полностью совпадает с энергией в максимуме первой полосы поглощения ( $35045$  и  $35000 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

Полученная величина энергии запрещенного по спину электронного перехода тетраоксида осмия ( $32146 \text{ см}^{-1}$ ) указывает на тот факт, что этот переход также может вносить вклад в низкоэнер-

гетическую слабоинтенсивную часть первой полосы поглощения этой молекулы. Полученные энергии переходов хорошо согласуются с выполненными ранее Ю.М. Киселёвым оценками этих величин на основе анализа и интерполяции экспериментальных данных различных тетраоксидов металлов. К сожалению, мы не смогли учесть электронно-колебательные взаимодействия в вырожденном первом синглетном состоянии  $\text{OsO}_4$ , которые, по всей видимости, и определяют структуру первой полосы поглощения. Заметим также, что ведущие конфигурации в волновых функциях изученных возбужденных электронных состояний отвечают однократно заселенным МО  $3t_2$  и  $2e$ , что согласуется с принятым отнесением [16] этих переходов, хотя вклад конфигураций с более высокими возбуждениями весьма существенен.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деметтьев А.И., Кузнецов М.Л., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1167.
2. Lifschitz J., Rosenbohm E. // Z. Phys. Chem. 1921. B. 97. S. 1.
3. Kato S. // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1930. V. 13. P. 248.
4. Langseth A., Qviller B. // Z. Phys. Chem. 1934. B. 27B. S. 79.
5. Wells E.J., Jordan A.D., Alderdice D.S., Ross I.G. // Aust. J. Chem. 1967. V. 20. P. 2315.
6. Foster S., Jordan A.D., Alderdice D.S., Ross I.G. // Ibid. 1973. V. 95. P. 6578.
7. Viste A., Gray B.B. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 8. P. 1113.
8. Тополь И.А., Вовна В.И., Казачек М.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. № 4. С. 456.
9. Burstain B.E., Green J.C., Kaltsayannis N. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2315.
10. Rauk A., Ziegler T., Ellis D.E. // Theor. Chim. Acta. 1974. V. 34. P. 49.
11. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Ibid. 1990. V. 77. P. 123.
12. Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W.H.E. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1762.
13. Miralles J., Gastell O., Caballol R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. 1993. V. 172. P. 33.
14. Garsia V.M., Gastell O., Caballol R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. Letters. 1995. V. 238. P. 222.
15. Spiegelmann F., Malrieu J.P. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1984. V. 17. P. 433, 1259.
16. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.