

УДК 539.196+541.39+541.141

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ КОНИЧЕСКИХ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ  
В ПРОЦЕССАХ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСА  $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$** © 2008 **В.И. Барановский\***, **О.В. Сизова***Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет**Статья поступила 24 декабря 2007 г.*

Методом функционала плотности исследованы потенциальные поверхности основного и низших возбужденных состояний комплексного иона  $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ . Найдены и охарактеризованы конические пересечения между потенциальными поверхностями основного и низшего возбужденного состояний. Прослежены возможные пути перехода от точек конических пересечений в основное состояние и в метастабильные изомеры связи. Предложена предварительная схема, описывающая процессы фотоизомеризации в комплексе.

**Ключевые слова:** нитрозокомплексы переходных металлов, изомеры связи, конические пересечения, квантово-химический расчет, метод функционала плотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к изучению свойств метастабильных изомеров связи нитрозокомплексов переходных металлов вызван возможностью их использования в качестве накопителей энергии, хранителей информации и создания голографических устройств [1—3]. Эти фотоизомеры образуются при облучении комплексов светом соответствующих длин волн при низких температурах. При нагревании или дальнейшем облучении светом происходит полный возврат в основное состояние или изменение относительных заселенностей этих изомеров. Поэтому имеются все основания соотносить получаемые изомеры с некоторыми метастабильными состояниями. Наиболее изучены изомеры, соответствующие двум способам координации группы NO к металлу (напомним, что основное состояние, GS, представляет собой структуру с линейной группировкой M—NO с координацией через атом азота). Одна из метастабильных структур, обычно обозначаемая как MS1, также имеет линейную группировку металл—NO, но с координацией через атом кислорода. Вторая структура, MS2, с изогнутой связью M—NO соответствует координации типа  $\eta^2$ -NO через оба атома нитрозогруппы. Оба типа изомеров связи были обнаружены экспериментально в нитрозокомплексах железа, рутения, марганца, кобальта и других переходных металлов. Имеются также данные о наличии большего числа изомеров связи [4].

В настоящее время считается установленным, что изомеры связи соответствуют различным точкам на потенциальной поверхности основного состояния. Их образование естественно объяснить безызлучательными переходами между возбужденными и основным состояниями. Поэтому исследование механизмов фотохимических процессов тесно связано с изучением структуры потенциальных поверхностей основного и возбужденных состояний молекулярных систем. Особую роль в таких процессах играют так называемые конические пересечения (conical intersections, CI), которые служат "воронками" для переходов между состояниями, поверхности которых пересекаются в точке CI. Теория конических пересечений разработана достаточно подробно [5—7] и применяется при изучении свойств и фотохимических реакций ма-

---

\* E-mail: baranovs@yandex.ru

лых молекул и органических соединений [ 8 ]. Относительно недавно были выявлены случаи конических пересечений в комплексах переходных металлов [ 9—11 ].

В окрестностях точки CI  $N$ -мерное пространство внутренних координат можно разделить на двумерное "пространство ветвления", определяемое двумя векторами  $h$  (который определяется через производные гамильтониана по координатам ядер) и  $g$  (определяемым через производную разности энергий взаимодействующих состояний) и  $N-2$ -мерное "пространство пересечения". Движение в пространстве ветвления вызывает снятие вырождения, а движение в пространстве пересечения сохраняет вырождение ("шов"). Помимо пересечений двух соседних потенциальных поверхностей известны и тройные пересечения. Неадиабатические вибранные переходы между ППЭ возможны также вблизи точек псевдопересечений.

Использование методов квантовой химии для исследования изомеров связи началось непосредственно после экспериментального подтверждения их существования. Было показано, что эти изомеры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), и найдены их структуры. В ряде работ были построены потенциальные кривые основного и некоторых возбужденных состояний вдоль пути реакции, проходящей через GS, MS1 и MS2 [ 12—17 ], причем было обнаружено, что на некоторых участках потенциальных кривых происходит сближение энергий основного и возбужденных состояний. В частности, в работе Сизовой и др. [ 14 ] были найдены переходные состояния между GS и MS1 (TS1) и между MS1 и MS2 (TS2) для комплекса  $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$  и построена координата реакции, связывающая указанные точки на потенциальной поверхности. В работах [ 16, 17 ] многоконфигурационным методом CASSCF с последующим расчетом многоссылочным методом KB были рассчитаны потенциальные поверхности комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) для основного и пяти возбужденных состояний. Энергия была представлена как функция двух параметров: расстояния ( $G$ ) от иона металла до центра масс группы NO и угла Ru — центр масс — N ( $\beta$ ). Остальные внутренние координаты соответствовали экспериментальным структурным данным и сохранялись фиксированными. На сечениях потенциальных поверхностей вдоль угла  $\beta$  при фиксированных значениях параметра  $G$  были обнаружены многочисленные пересечения и псевдопересечения между ППЭ и высказаны некоторые общие соображения о связи наблюдаемых особенностей ППЭ с механизмом образования изомеров связи, отмечена роль конических пересечений (поиск конических пересечений не проводился).

Цель данной работы заключается в изучении ППЭ основного и низшего возбужденного состояний иона  $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$  методами квантовой химии, поиске конических пересечений и анализе путей реакции между минимумами на ППЭ и точками конических пересечений для лучшего понимания процессов фотоизомеризации в рассматриваемом комплексе.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все расчеты производили с использованием программного комплекса GAUSSIAN-03 [ 18 ] в Петродворцовом телекоммуникационном центре СПбГУ. Поскольку следует ожидать, что наибольшее сближение ППЭ наблюдается вблизи точек, соответствующих переходным состояниям, эти геометрические структуры были выбраны в качестве стартовых при поиске конических пересечений. Поиск производили методом CASSCF, активное пространство включало 6 электронов на шести орбиталях. При этом производили усреднение по матрицам плотности второго порядка для пересекающихся ППЭ. По достижении согласованного решения разность энергий между состояниями не превосходила 0,000005 ат. ед., или 0,00015 эВ. Следует отметить, что расчеты энергии этих состояний в полученной точке CI другими методами (например, DFT) не обязательно сохраняют вырождение по энергии, разность энергий "пересекающихся" состояний, как показывает практика, может достигать 1 эВ (см., например, [ 19, 20 ]).

Для построения потенциальной энергии производили ее сканирование в базисе Lan12DZ [ 21, 22 ], каждая точка характеризовалась значениям двух параметров,  $R(\text{Ru}-\text{N})$  и валентным углом Ru—N—O. Все остальные 16 внутренних координат оптимизировали при фиксированных значениях этих параметров. Расчет энергий и электронной структуры возбужденных состояний производили методом нестационарной теории функционала плотности (TD DFT) [ 23 ].

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры основного и метастабильных состояний, переходных состояний и конических пересечений (длины связей в ангстремах, углы — в градусах), эффективный заряд на атомах и энергия относительно основного состояния

Параметр	GS	MS2	MS1	CI1	CI2	TS1	TS2
$R(\text{N—O})$	1,206	1,251	1,198	1,178	1,186	1,225	1,216
$R(\text{Ru—N})$	1,739	1,976		2,352	3,351	2,074	2,883
$R(\text{Ru—O})$	2,945	2,414	1,836	3,361	2,437	2,844	2,136
$\angle\text{RuNO}$	180	94	0	142	33	117	42
$\angle\text{XRuCl}_{\text{trans}}$	180	144	180	178	179	148	156
$q(\text{Ru})$	-0,055	-0,120	-0,029	-0,107	-0,084	-0,084	-0,13
$q(\text{N})$	0,053	0,024	-0,081	0,118	-0,015	-0,003	0,01
$q(\text{O})$	-0,174	-0,154	-0,048	-0,099	-0,003	-0,140	-0,06
$\Delta E$ , эВ	0	1,571	1,846	2,401	3,024	1,978	2,88

Т а б л и ц а 2

Энергии возбужденных состояний S1—S5 для основного и метастабильных состояний и конических пересечений (эВ). Указаны основные одноэлектронные возбуждения (обозначения орбиталей приведены на рис. 2). Для ряда структур в скобках приведены силы осцилляторов соответствующих электронных переходов

Структура	S1	S2	S3	S4	S5
GS	1,817 (0,0002) $b_2 \rightarrow \pi^*$	1,817 (0,0002) $b_2 \rightarrow \pi^*$	1,843 $b_2 \rightarrow a_1$	2,308 $e \rightarrow \pi^*$	2,391 (0,0001) $a_2 \rightarrow \pi^*$
CI1	0,072 $e(x) \rightarrow \pi^*(y)$	0,217 $b_2 \rightarrow \pi^*(x)$	0,536(0,0001) $b_2 \rightarrow \pi^*(y)$ $e(x) \rightarrow \pi^*(y)$	0,664(0,0014) $b_2 \rightarrow \pi^*(y)$ $e(x) \rightarrow \pi^*(y)$	0,859(0,0001) $a_2 \rightarrow \pi^*$
MS2	1,031 (0) $b_2 \rightarrow \pi^*(x)$	1,276 (0,0002) $e(y) \rightarrow \pi^*(x)$	1,596 (0) $b_2 \rightarrow \pi^*(y)$	1,901 (0,0001) $b_2 \rightarrow a_1$	1,984 (0,0011) $e(y) \rightarrow \pi^*(y)$
MS1	0,928 $b_2 \rightarrow \pi^*$	0,928 $b_2 \rightarrow \pi^*$	0,966 $e \rightarrow \pi^* (A')$	1,339 $e \rightarrow \pi^* (A')$	1,416 $e \rightarrow \pi^* (A'')$
CI2	0,166 $e(y) \rightarrow \pi^*(x)$ $e(x) \rightarrow \pi^*(y)$	0,171 $e(x) \rightarrow \pi^*(x)$	0,421 $e(y) \rightarrow \pi^*(y)$ $e(x) \rightarrow \pi^*(x)$	0,585 $b_2 \rightarrow \pi^*(x)$ $e(y) \rightarrow \pi^*(y)$	1,044 $e(x) \rightarrow \pi^*(y)$

Были выполнены расчеты потенциальных кривых вдоль путей, связывающих точки конических пересечений с точками минимумов на ППЭ (в дальнейшем мы будем для краткости именовать все указанные точки "особыми"). Геометрическая структура промежуточных точек была определена путем интерполяции, поэтому полученные кривые не могут рассматриваться как оптимизированные пути реакций. Тем не менее они позволяют сделать выводы о наличии или отсутствии существенных активационных барьеров на этих путях.

Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и рис. 1—7.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Геометрическая структура основного и метастабильных состояний и точек конических пересечений.** Структурные характеристики особых точек на потенциальной поверхности приведены в табл. 1. На рис. 1 показана структура конических пересечений CI1 и CI2.

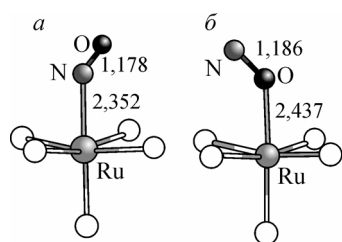


Рис. 1. Геометрические структуры, соответствующие коническим пересечениям C11 — *a* и C12 — *b*. Значения геометрических параметров приведены в табл. 1

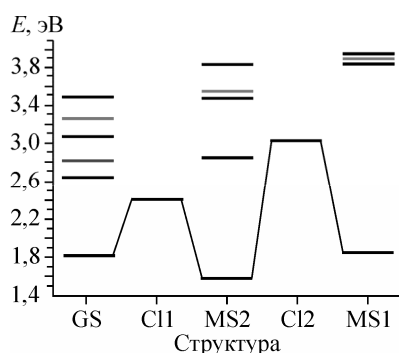


Рис. 3. Энергии основных и возбужденных состояний GS, MS1 и MS2, переходы в которые имеют ненулевую интенсивность. Энергия GS принята за начало отсчета. Показаны также энергии конических пересечений

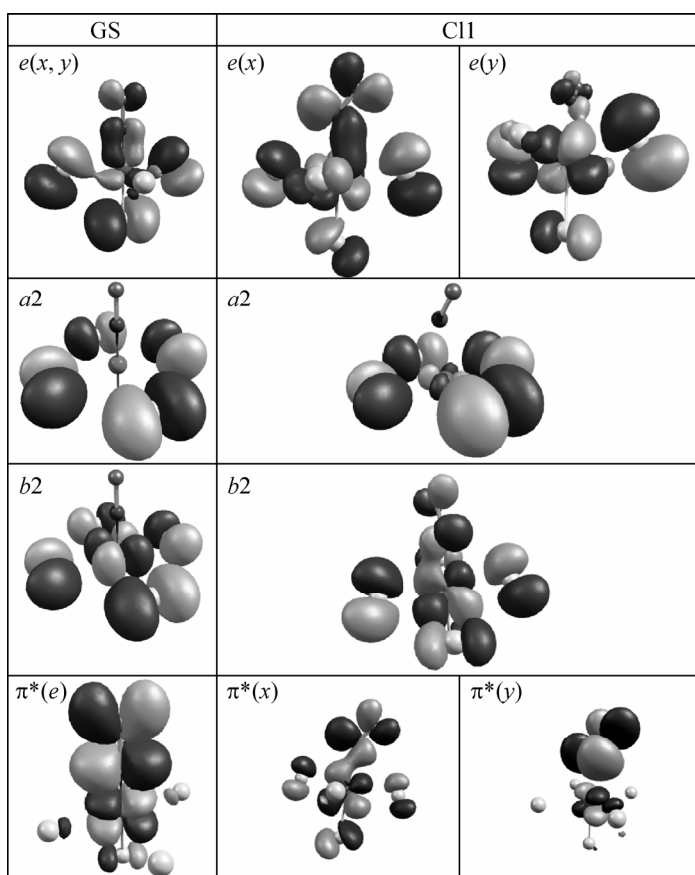


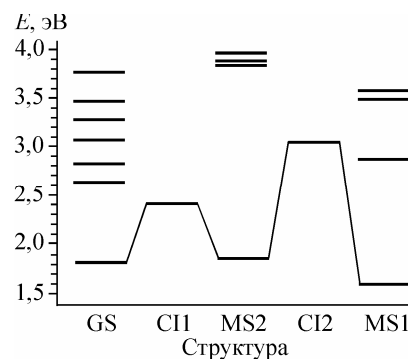
Рис. 2. Молекулярные орбитали основного состояния и конического пересечения (C11)

**Молекулярные орбитали Кона—Шэма и электронный спектр поглощения.** В формировании низших возбужденных состояний в основном участвуют четыре верхних занятых и три виртуальных орбитали (табл. 2). Занятые орбитали этой группы образуют зону шириной около 0,7 эВ. Форма этих орбиталей (особенно орбиталей симметрии  $a_2$  и  $b_2$ ) мало меняется при изменении геометрической структуры системы. Как видно из рис. 2, легко проследить "генетическую" связь орбиталей в структурах с линейной (точечная группа  $C_{4v}$ ) и изогнутой группой Ru—N—O; в последнем случае орбитали можно классифицировать по их поведению при отражении на плоскости Ru—N—O (локальная симметрия  $C_s$ ). В дальнейшем будут использоваться символы МО, приведенные на рис. 2.

Занятые орбитали в основном построены из  $3p$ -орбиталей атомов хлора, однако вклад  $4d$ -АО рутения и  $\pi^*$ -разрыхляющей орбитали NO прослеживаются весьма отчетливо.

Благодаря тому, что уровни рассматриваемых МО расположены очень близко, число низколежащих возбужденных состояний очень велико. Так, для геометрии основного состояния (франк-кондоновская геометрия) расчет показывает наличие 20 возбужденных состояний с энергиями в интервале 1,8—3 эВ. Из переходов в эти состояния только один (в S10 с энергией 2,64 эВ или 469 нм) имеет заметную интенсивность. Экспериментально в указанной области наблюдается поглощение света с длиной волны 510 нм ( $\epsilon = 60$ ) и 568 нм ( $\epsilon = 17$ ). По-видимому, переход 469 нм следует соотнести с полосой 510 нм в экспериментальном спектре поглощения. Полосе 568 нм (2,18 эВ) мы ставим в соответствие переход с рассчитанной энергией 1,817 эВ (682 нм). Существование большого числа промежуточных возбужденных состояний должно

Рис. 4. Потенциальная поверхность основного состояния S0 в электрон-вольтах



приводить к быстрой релаксации из S10 в низшее возбужденное состояние S1.

На рис. 3 показаны энергии тех возбужденных состояний основного состояния и изомеров связи, переходы в которые являются разрешенными (что показывают ненулевые значения сил осцилляторов).

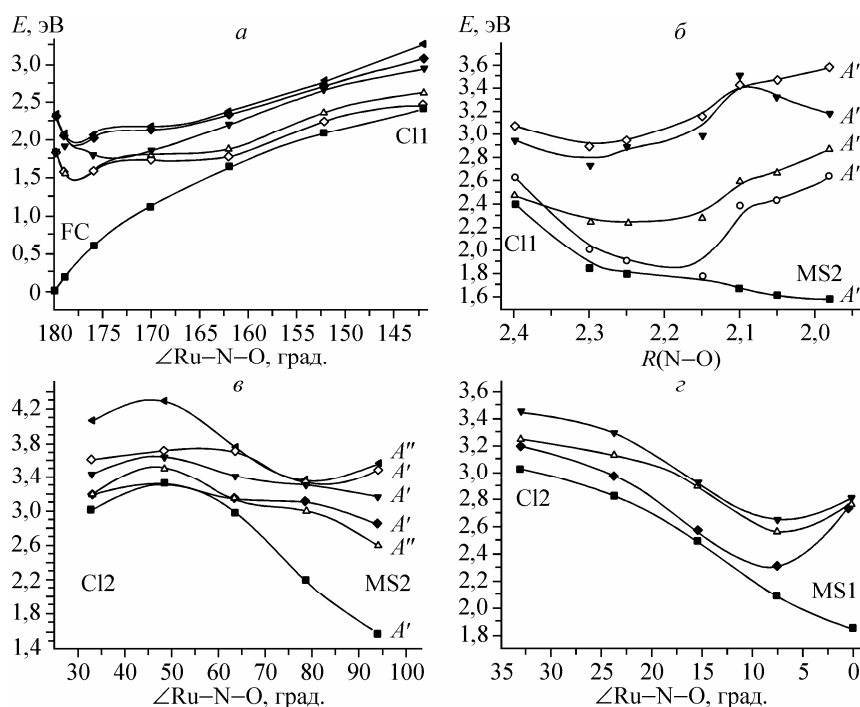
**Общая характеристика потенциальной поверхности основного состояния и пути между особыми точками на этой поверхности.**

Ранее [14] нами были исследованы пути реакции между минимумами на ППЭ и охарактеризованы переходные состояния TS1 (между GS и MS2) и TS2 (между MS2 и MS1). В данной работе нами были обнаружены две точки CI, параметры которых приведены в табл. 1. Геометрические структуры, соответствующие коническим пересечениям, имеют изогнутую группировку Ru—N—O и близки к структурам переходных состояний. Поиск CI происходил для состояний основного состояния S0 и S1, однако, как следует из табл. 2 и рис. 5, в этих точках энергия состояния S2 практически совпадает с энергией указанных пересекающихся состояний, т.е. оба конических пересечения являются не двойными, а тройными. Остальные возбужденные состояния в этих точках также лежат достаточно низко.

Потенциальная поверхность основного состояния разделена барьером на две области: область глобального минимума (GS), включающую MS2 и CI1, и область MS1. Форма ППЭ для первой области показана на рис. 4. О структуре поверхности в области второго метастабильного состояния можно судить по потенциальным кривым на рис. 5, в и г.

Образование метастабильных состояний экспериментально наблюдается при облучении светом с длинами волн 457,9, 476, 488 и 514,5 нм [12], что приводит к возбуждению с дальнейшей релаксацией в низшие электронные состояния (см. выше). Из рис. 5 видно, что из низших возбужденных состояний для структуры с геометрией глобального минимума (GS или франк-кондоновская структура, FC) переход в область CI1 может произойти с преодолением относительно невысокого (порядка 13 ккал/моль) активационного барьера. Необходимая энер-

Рис. 5. Потенциальные кривые вдоль путей, связывающих электронные состояния точек конических пересечений, основного состояния и метастабильных изомеров: а — CI1 и GS, б — CI1 и MS2, в — CI2 и MS1, г — CI2 и MS2



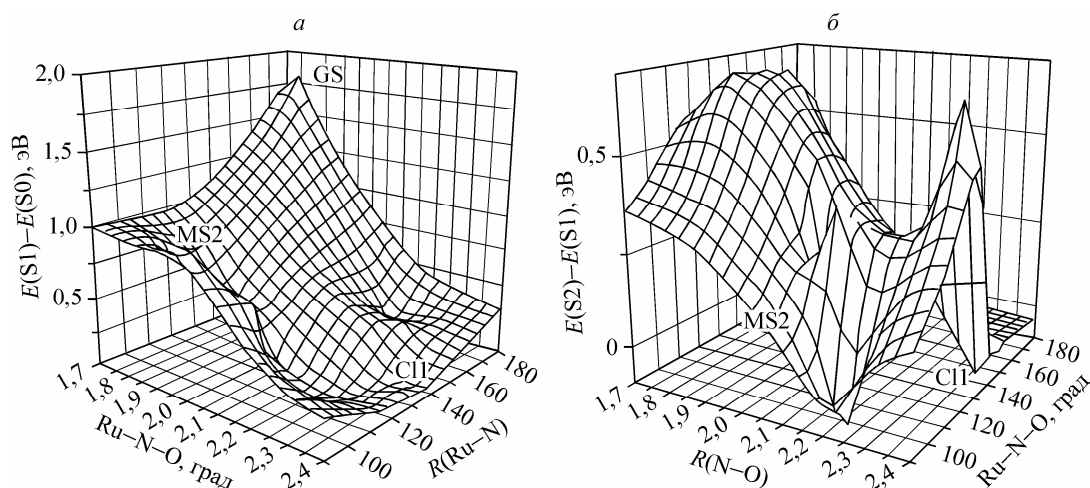


Рис. 6. Разности энергий между S1 и S0 (а) и S2 и S1 (б)

гия может образоваться при релаксации из более возбужденных состояний. Не исключена и возможность перехода в CI1 непосредственно из более высоких состояний (например, S10). Достижение пересечения CI2 из GS возможно лишь из более возбужденных состояний и связано с необходимостью преодолеть высокий активационный барьер.

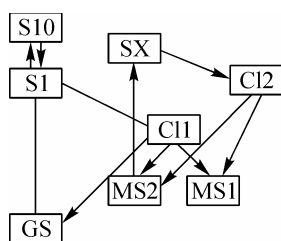
Рис. 5 показывает, что реакции перехода из областей конических пересечений в метастабильные состояния (а также возврат в основное состояние) происходят или безбарьерно, или с преодолением активационного барьера (порядка 4 ккал/моль для пути CI2-MS2). Практически безбарьерными являются переходы из возбужденных состояний MS2 в CI1.

Важной особенностью всех отображенных на рис. 5 путей реакций является наличие участков, в которых энергии двух, а в случае потенциальных кривых FC-CI1 и CI2-MS2 даже трех состояний отличаются не более чем на 0,1—0,2 эВ, т.е. практически совпадают. Это означает, что движение системы происходит по швам на поверхностях потенциальной энергии.

На рис. 6, а показана энергетическая щель между S1 и S0. Как видно, в окрестности CI1 имеется достаточно большая область, в которой эта разность меньше, чем 0,2 эВ. Судя по графикам на рис. 5, в и г, такая же область существует в окрестности CI2. Из рис. 6, б видно, что поверхность S2 в нескольких точках на ППЭ также очень близко подходит к S1. Так, пересечение между S1 и S2 происходит вблизи точки с  $R(N-O) \approx 2,2 \text{ \AA}$ ,  $\angle Ru-N-O \approx 95^\circ$ , что свидетельствует о наличии вблизи этой точки конического пересечения S2/S1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура ППЭ основного и возбужденных состояний комплексного иона  $[RuCl_5NO]^{2-}$  носит сложный характер. Нами были обнаружены два CI между основным и нижним возбужденным состояниями и получены признаки наличия CI между S1 и S2. В заметной области конфигурационного пространства наблюдается вырождение или почти вырождение по энергии для соседних состояний, в том числе ППЭ нижнего и второго возбужденных состояний. Таким образом, неадиабатические переходы на потенциальную поверхность основного состояния могут



происходить не только в точках конических пересечений, но и в достаточно широких областях, близких к коническим пересечениям. На основе полученных данных можно предложить следующую предварительную схему процессов, происходящих в  $[RuCl_5NO]^{2-}$  при облучении светом (SX — набор возбужденных состояний MS2, см. рис. 3).

Как отмечалось во Введении, большое число пересечений ППЭ и псевдопересечений было обнаружено в работах [16, 17], что полностью согласуется с результатами

данного исследования. Это позволяет сделать предположение, что особенности структуры ППЭ иона  $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$  характерны также и для нитрозокомплексов с другим составом внутренней координационной сферы. Это объясняет и большое число нитрозокомплексов, для которых экспериментально обнаружены метастабильные изомеры связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-01016).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coppens Ph., Novozhilova I., Kovalevskiy A. // Chem. Rev. – 2002. – **102**, N 4. – P. 861.
2. Guttlich Ph., Garcia Y., Woike Th. // Coord. Chem. Rev. – 2001. – **219—221**. – P. 839.
3. Haussuhl S., Schetter G., Woike Th. // Optic. Comm. – 1995. – **114**, N 2. – P. 219.
4. Schaniel D., Woike Th., Tsankov L., Imlau M. // Thermochim. Acta. – 2005. – **429**, N 1. – P. 19.
5. Yarkony D.R. // Rev. Mod. Phys. – 1996 – **68**, N 4. – P. 985.
6. Yarkony D.R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 48. – P. 18612.
7. Yarkony D.R. // J. Phys. Chem. A. – 2001 – **105**, N 26. – P. 6277.
8. Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A. // Chem. Soc. Rev. – 1996. – P. 321.
9. Pollak C., Rosa A., Baerends E.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**, N 31. – P. 7324.
10. Trushin S.A., Fuss W., Kompa K.L., Schmid W.E. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**, N 10. – P. 1997.
11. Paterson M.J., Hunt P.A., Robb M.A., Takahashi O. // Ibid. – **106**, N 44. – P. 10494.
12. Guida J.A., Ramos M.A., Piro O.E., Aymonino P.J. // J. Molec. Str. – 2002. – **609**, N 1. – P. 39.
13. Delley B., Schefer J., Woike Th. // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**, N 23. – P. 10067.
14. Sizova O.V., Sizov V.V., Baranovski V.I. // J. Molec. Str. (THEOCHEM). – 2004. – **683**, N 1. – P. 97.
15. Atanasov M., Schönherr Th. // Ibid. – 2002. – **592**, N 1. – P. 79.
16. Ishikava T., Tanaka K. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**, N 7. – P. 074314.
17. Ishikava T., Tanaka K. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **412**, N 1-2. – P. 164.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
19. Perun S., Sobolevski A.L., Domcke W. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 17. – P. 6257.
20. Blancafort L. // Ibid. – 2006. – **128**, N 1. – P. 210.
21. Wadt W.R., Hay P.J. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 284.
22. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. – P. 299.
23. Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J. // Ibid. – 1998. – **109**, N 19. – P. 8281.