

УДК 539.192+541.49

О.В. СИЗОВА, В.И. БАРАНОВСКИЙ, А.И. ПАНИН

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД И АНАЛИЗ ПУТЕЙ  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА  
В МОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСАХ  
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ )

В рамках теории возмущений выполнен анализ путей передачи электронных взаимодействий в смешанно-валентных комплексах  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ . Предложен структурно-динамический подход к рассмотрению процесса внутримолекулярного переноса электрона, основанный на решении нестационарного уравнения Шредингера в базисе многоэлектронных функций, описывающих отдельные структурные узлы электрон-транспортной цепи  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{пиридил} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_n \rightarrow \text{пиридил} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ .

Внутримолекулярный перенос электрона (ЕТ) ввиду его фундаментальной и практической значимости для химии, биохимии и технологии (молекулярной электроники) относится к числу наиболее интенсивно изучаемых процессов в течение нескольких последних десятилетий. Идея о том, что органические молекулы, сами по себе не обладающие электропроводностью, выступая в роли мостиков, соединяющих электрон-донорную (D) и акцепторную (A) ячейки, могут выполнять функции молекулярных проводов, стимулировала многочисленные исследования ЕТ в рядах родственных соединений с мостиками разной длины. В общем случае скорость процесса ЕТ экспоненциально убывает с увеличением расстояния между донором и акцептором ( $R(D-A)$ ), однако зависимость параметров этой функции (экспоненты) от природы мостика определенно указывает на его участие в этом процессе. Важный вклад в изучение механизмов внутримолекулярного ЕТ вносят квантовохимические расчеты, направленные на описание электронной связи между донорной и акцепторной ячейками, выявление факторов, определяющих электронную проводимость мостиковых фрагментов, моделирование возможных схем участия мостика в ЕТ. В настоящей работе предпринята попытка рассмотреть указанные вопросы в применении к биядерным смешанно-валентным комплексам гомологического ряда  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  [1–7]. В качестве метода расчета использован описанный ранее метод конфигурационного взаимодействия (CI) в приближении CINDO/S [8, 9].

## ПОЛУЧЕНИЕ БАЗИСА МО

В данной работе рассматриваются модельные структуры  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (рис. 1) с типичными для подобных соединений значениями длин связей  $\text{Ru}-\text{N}$ :  $R(\text{Ru}-\text{NH}_3)=2,15 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Ru}-\text{py})=2,01 \text{ \AA}$ , а также длин связей и валентных углов внутри молекул аммиака и пиридина. Как и в работах [3, 5], нами рассматривались структуры с оптимальными условиями для  $\pi$ -сопря-

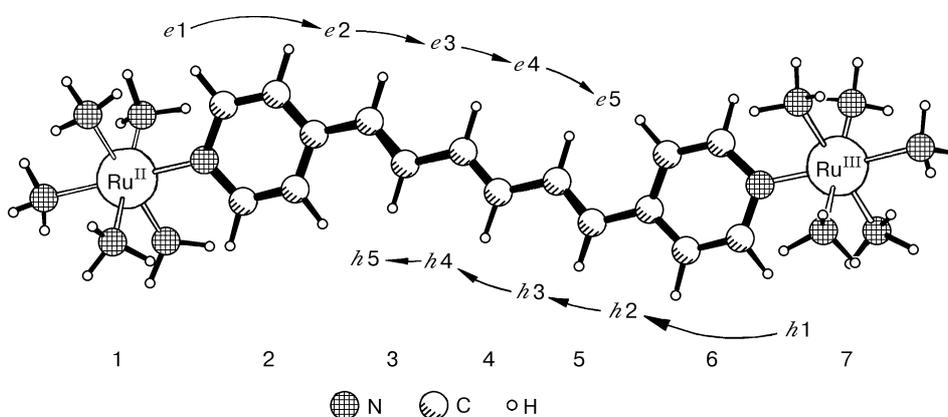


Рис. 1. Структура комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{ru}-(\text{C}_2\text{H}_2)_3-\text{ru}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , нумерация его фрагментов и последовательность шагов электрона ( $e$ ) и дырки ( $h$ ) через мостиковый лиганд

жения Ru—L—Ru: пиридинные кольца и этиленовые фрагменты лежат в одной плоскости, при этом угол между плоскостями пиридиновых колец и плоскостями *цис*-NH<sub>3</sub>—Ru—*транс*-NH<sub>3</sub> взят равным 45°. Внутри полиенового фрагмента значения длин связей C—C приняты равными 1,35 и 1,47 Å.

Чтобы оценить правомерность выбора планарной геометрии мостиковых лигандов с альтернированием длин связей в полиеновых фрагментах для модельных структур биядерных комплексов, в рамках *ab initio* расчетов по программе GAMESS [10] в базе STO-3G была оптимизирована геометрия молекул H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH—CH=CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH—CH=CH—CH=CH<sub>2</sub> и (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)—CH=CH—(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N). Полученные данные свидетельствуют о том, что  $\pi$ -сопряжение не приводит к заметной делокализации  $\pi$ -электронной плотности, и сохраняется чередование одинарных и двойных связей. Значения торсионных углов между плоскостями пиридиновых колец и плоскостью фрагмента —HC=CH— для молекулы (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)—CH=CH—(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) найдены равными нулю.

Расчеты комплексных ионов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{ru}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{ru}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (как это и принято в такого рода задачах) выполнены для точки квазипересечения потенциальных кривых начального и конечного состояний ( $Q_0$ ) на координате реакции ET. В этой точке геометрические параметры и сольватные оболочки обоих металлофрагментов предполагаются одинаковыми. Сольватная оболочка моделировалась посредством погружения фрагментов комплекса в центры равномерно заряженных сферических полостей. Создаваемые внутри сфер разностные потенциалы  $V_{\text{out}}$  [11] призваны передавать неэквивалентность окружения металлофрагментов ( $V_{\text{out}}(\text{Ru})$ ), пиридила ( $V_{\text{out}}=0$ ) и этиленовых ( $V_{\text{out}}(\text{C}_2\text{H}_2)$ ) группировок в растворах. Потенциалы  $V_{\text{out}}(\text{Ru})$  и  $V_{\text{out}}(\text{C}_2\text{H}_2)$  рассматривались в качестве параметров и калибровались по положению полос переноса заряда в спектрах поглощения изучаемых соединений, их значения приведены ниже:

	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$R(\text{Ru}-\text{Ru}), \text{Å}$	11,3	13,4	15,7	18,0
$V_{\text{out}}(\text{M}), \text{эВ}$	-0,70	-0,85	-1,00	-1,02
$V_{\text{out}}(\text{C}_2\text{H}_2), \text{эВ}$	—	0	+0,30	+0,45

**АНАЛИЗ ПАРАМЕТРА ЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ ДОНОР—АКЦЕПТОР  
В РАМКАХ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

В рамках двухуровневых моделей электрон-транспортная цепь описывается эффективным гамильтонианом  $\hat{H}^{\text{eff}}$  в базисе двух функций — донора и акцептора. В исходном состоянии электрон находится на доноре, а в конечном — на акцепторе, участие мостика включается неявно и заложено в параметры эффективного гамильтониана. Недиagonalный матричный элемент  $H_{\text{DA}}^{\text{eff}}$  называется электронным параметром связи донора и акцептора и обозначается, как правило,  $V_{ab}$  или  $T_{\text{DA}}$ .

В многоуровневых моделях теоретический расчет  $V_{ab}$  для смешанно-валентных комплексов со слабой связью выполняется по формуле [ 6 ]

$$V_{ab} = (E_2 - E_1)/2 \quad (1)$$

( $E_1$  и  $E_2$  — энергии двух низших электронных состояний), а экспериментальные оценки  $V_{ab}$  основаны на характеристиках интервалентной полосы в электронном спектре [ 12 ]:

$$V_{ab} (\text{эВ}) = \frac{3,38}{R} \sqrt{\Delta E \cdot f} . \quad (2)$$

Здесь  $\Delta E$  — энергия интервалентного перехода (эВ);  $f$  — сила осциллятора;  $R$  — расстояние между ионами металла ( $\text{\AA}$ ). Параметр электронной связи донор — акцептор относится к важнейшим характеристикам транспортной цепи, поскольку для неадиабатического процесса электронного переноса  $V_{ab}$  и усредненный множитель Франка—Кондона (FCWD) определяют константу скорости процесса:

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} |V_{ab}|^2 (\text{FCWD}) . \quad (3)$$

В теории суперобмена Мак-Коннелла [ 13 ] предполагалось, что перенос электрона осуществляется при непосредственном участии орбиталей мостика, поэтому можно выделить два вклада в параметр связи: взаимодействие D—A через пространство, определяемое матричным элементом  $H_{\text{DA}}$  ( $\hat{H}$  — электронный гамильтониан), и взаимодействие через связи с участием состояний мостика. Эта теория широко использовалась для объяснения зависимости  $k_{\text{ET}}$  от расстояния между донором и акцептором, но лишь в 90-е годы для нескольких рядов органических соединений были предприняты систематические расчеты параметра  $V_{ab}$ , в которых этот параметр рассматривался как сумма вкладов всех возможных путей передачи взаимодействия между донором и акцептором [ 6, 14—21 ]. Такой подход, основанный на теории возмущений, известен как "анализ путей" (здесь и далее параметр связи, рассчитанный в рамках этой модели, будем обозначать  $T_{\text{DA}}$ ). Результаты расчетов позволили обсуждать орбитальные механизмы ET, показать роль занятых ("дырочный механизм") и виртуальных ("электронный механизм") орбиталей мостика, сопоставить относительные вклады взаимодействий между соседними и несоседними атомами или молекулярными фрагментами транспортной цепи. Очевидно, что для выполнения такого анализа необходимо построить функции  $\psi_i$ , описывающие локальные состояния многофрагментной системы (D—L—A).

Допустим, что система D—L—A описывается гамильтонианом  $\hat{H}$  в базисе  $m+2$  функций локальных состояний  $\psi_i$ , из которых функции  $\psi_1$  и  $\psi_{m+2}$  описывают состояния донора и акцептора соответственно, а  $\psi_2, \psi_3, \dots, \psi_{m+1}$  — состояния мостика, включающего в общем случае  $nf$  фрагментов ( $m \prod nf$ ). Номер фрагмента воз-

растает по мере удаления от донора. Связь между матричными элементами  $H_{DA}^{\text{eff}} \equiv T_{DA}$  и  $H_{ij}$  устанавливается путем разложения  $T_{DA}$  в ряд теории возмущений

$$T_{DA} = T^{(0)} + T^{(1)} + T^{(2)} + \dots, \quad (4)$$

где  $T^0 = H_{DA}$ , а  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  и т.д. — вклады 1-го, 2-го и т.д. порядков:

$$T^{(1)} = \sum_{i=2}^{m+1} \frac{H_{D,i} H_{i,A}}{H_{D,D} - H_{i,i}}, \quad (5)$$

$$T^{(2)} = \sum_{i=2}^{m+1} \frac{H_{D,i}}{H_{D,D} - H_{i,i}} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{m+1} \frac{H_{i,k}}{H_{D,D} - H_{k,k}} H_{k,A}, \quad (6)$$

$$T^{(3)} = \sum_{i=2}^{m+1} \frac{H_{D,i}}{H_{D,D} - H_{i,i}} \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i,j}}^{m+1} \sum_{\substack{l=2 \\ l \neq i,j,k}}^{m+1} \frac{H_{j,k} H_{k,l}}{(H_{D,D} - H_{k,k})(H_{D,D} - H_{l,l})} H_{l,A}. \quad (7)$$

Вклад  $T^0$  соотносится с непосредственным взаимодействием "через пространство"; вклады  $T^{(1)}$  передают пути передачи взаимодействия, в которых участвуют три структурных блока: D—i—A, поэтому для структурированных мостиков  $T^{(1)}$  не могут дать картину последовательного переноса от фрагмента к фрагменту, которая определяется вкладами более высоких порядков.

Анализ путей по существу сводится к выявлению определяющих вкладов в  $T^{(k)}$  и соотнесению их с электронными взаимодействиями между парами (наборами) фрагментов. На орбитальном уровне вклады  $T_i^{(k)}$ , где  $\phi_i$  — занятые орбитали фрагментов мостика, сопоставляют с дырочным механизмом, а для вакантных  $\phi_i$  — с электронным. Последовательность отличных от нуля вкладов с возрастающими номерами фрагментов задает "путь" передачи взаимодействия от донора к акцептору или (с убывающими номерами) от акцептора к донору. Вклад пути  $k$  в ET определяется абсолютным значением  $T_i^{(k)}$ , а его ускоряющий или тормозящий эффект — совпадением или несовпадением знака этой величины со знаком  $H_{DA}$ . Сходимость разложения (4) оценивается путем сравнения  $T_{DA}$  и  $V_{ab}$ , вычисляемых независимо или через энергии орбиталей (в одноэлектронном приближении, в этом случае  $\hat{H}$  — оператор Фока) или как  $\Delta E/2$  (в базисе многоэлектронных функций).

Достоинством этого способа анализа служит прежде всего то, что его результаты вполне наглядны и, как правило, поддаются интерпретации, а поскольку результаты получаются в виде чисел, возможны количественные сравнения, вычисление процентных вкладов и т.д. Однако, поскольку все рассмотрение ведется в рамках стационарного уравнения Шредингера, с помощью этой модели нельзя проследить развертывание процесса во времени, и получаемые характеристики служат лишь косвенными указаниями на возможный механизм. В качестве функций локальных состояний электрон-транспортной цепи часто используют двухцентровые естественные орбитали связи (NBO) [22], однако в работе [17] представить мак-коннелловский механизм взаимодействий через пары ближайших соседних фрагментов удалось лишь с помощью более "крупноячеистых" групповых МО (GMO), получаемых диагонализацией фрагментных блоков матрицы Фока, определенной в базисе NBO. Таким образом, впервые показано, что результаты "анализа путей" отнюдь не однозначны и в зависимости от выбранных функций локальных состояний могут быть по-разному интерпретированы. Поэтому вопрос о критериях выбора функций локальных состояний приобретает особую актуальность.

**ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИЙ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ**

Поскольку в основном состоянии биядерные комплексы имеют незамкнутые оболочки ( $d_{\pi}$ )<sup>3</sup> и перенос электрона осуществляется по  $\pi$ -электронной системе D→L→A, использование двухцентровых NBO в качестве орбиталей при построении многоэлектронных функций локальных состояний нецелесообразно. Для этих целей в настоящей работе были использованы молекулярные орбитали, локализованные на многоатомных фрагментах (LMOF). Способ разбиения биядерного комплекса на фрагменты проиллюстрирован рис. 1 на примере [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Ru—ру—(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—ру—Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>5+</sup>. Метод построения LMOF описан в работе [ 23 ].

На основе базовых расчетов комплексов [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Ru—ру—(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—ру—Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>5+</sup> ограниченным методом Хартри—Фока для каждого из них было сформировано активное пространство, включающее две верхние занятые МО вида ( $d_{\pi}(\text{Ru1}) \pm d_{\pi}(\text{Ru2})$ ), заселенные в сумме тремя электронами, группу из (n+4) верхних занятых МО  $\pi$ -типа с преимущественной локализацией на мостике —ру—(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—ру— и группу из (n+6) нижних свободных МО, состоящих в основном из  $\pi^*$ -МО мостикового лиганда.

Построение LMOF из перечисленных выше делокализованных канонических орбиталей может быть выполнено несколькими способами: в пределах всей группы МО или поэтапно в подгруппах занятых и виртуальных МО, при этом две верхние МО, заселенные тремя электронами, могут быть или отнесены к подгруппе занятых, или выделены в особую подгруппу. Рассмотрены четыре схемы построения LMOF. В схеме 4 были локализованы только  $d_{\pi}$ -АО Ru, в качестве орбиталей мостика взяты канонические МО с преимущественным вкладом АО лиганда. В схеме 1 канонические МО не разделялись на группы и LMOF строились из (2n+12) МО одновременно. В схеме 2 исходные МО были разбиты на две группы, внутри которых и выполнялась пофрагментная локализация орбиталей: (1) занятые МО мостика +  $d_{\pi}$ -АО Ru, (2) виртуальные МО мостика. В схеме 3 МО были разбиты на три группы: (1) занятые МО мостика, (2)  $d_{\pi}$ -АО Ru, (3) виртуальные МО мостика. В схеме LMOF-d локализация проведена только внутри группы  $d_{\pi}$ -АО Ru, мостик рассматривался как единый структурный блок без разбиения его на звенья. Построение LMOF, локализованных на отдельных фрагментах, осуществлялось согласно процедуре, описанной в [ 23 ], в каждой из этих групп отдельно. В табл. 1 приведены процентные вклады "своего" фрагмента в активные LMOF, построен-

Т а б л и ц а 1

*Характеристики LMOF: процентные вклады "своего" фрагмента*

Схема	n=0			n=1			n=2			n=3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\pi_C$	100	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
$\pi_N$	89	87	79	80	78	69	89	87	79	92	90	82
$\pi_{et}$							87	81	76	90	84	83
$\pi_{et(\text{center})}$				86	79	71				94	87	79
$d_{\pi}$	99	96	89	99	92	81	99	96	84	99	97	82
$\pi^*_N$	100	96	96	100	95	95	100	95	95	100	95	95
$\pi^*_C$	100	100	100	100	100	100	100	99	100	100	100	100
$\pi^*_N$	100	99	99	100	99	99	100	99	95	100	99	99
$\pi^*_{et}$							99	95	95	99	94	94
$\pi^*_{et(\text{center})}$				98	96	96				100	94	94

ные согласно первым трем из указанных схем, для базиса LMOF- $d$  вклады  $d_{\pi}$ -АО Ru(1) и  $d_{\pi}$ -АО Ru(2) совпадают с полученными для базиса LMOF-3.

Локальное состояние донора описывалось построенной в базисе LMOF однодетерминантной функцией, в которой LMOF  $d_{\pi}$ (Ru1) и все  $\pi$ -LMOF фрагментов мостика были заселены двумя электронами,  $d_{\pi}$ (Ru2) — одним электроном, а  $\pi^*$ -LMOF мостика оставались вакантными. У акцептора двумя электронами была заселена LMOF  $d_{\pi}$ (Ru2), а одним электроном —  $d_{\pi}$ (Ru1). Фрагменты мостика описывались наборами детерминантов с вакансиями на  $\pi$ -LMOF (" $h$ -механизм") или с электронами на  $\pi^*$ -LMOF (" $e$ -механизм"). Во всех случаях активное пространство МО или LMOF разбивалось на три группы; использовались следующие ограничения на заселенности групп орбиталей:

Группа	1	2	3
$n_{\min}$	$2(n+4)-1$	2	0
$n_{\max}$	$2(n+4)$	4	1

Это соответствует включению только однократных возбуждений внутри мостика, учету возбуждений металл→лиганд и лиганд→металл, а также их комбинаций друг с другом и внутримостиковыми переходами, соответствующими возбуждениям высшей кратности. Конфигурационные базисы, построенные по этой схеме для комплексов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  с  $n=0, 1, 2, 3$ , включали 180, 252, 336 и 432 детерминантов соответственно.

Поскольку все расчеты выполнялись в ограниченном конфигурационном базисе, результаты анализа должны зависеть от способа построения локализованных орбиталей. Эта проблема имеет общий характер и не ограничивается задачами, решаемыми в данной работе. Ошибка, вносимая искажением исходного орбитального базиса, в значительной мере компенсируется за счет того, что расчеты выполняются методом CI в том же пространстве активных орбиталей, в котором и производилось построение LMOF (в полном базисе CI эта ошибка была бы устранена). Эта ошибка контролируема, ее мерой может служить отклонение энергии низшего терма ( $E_1$ ) и параметра  $V_{ab}$ , рассчитанных с использованием LMOF, от значений, полученных в базисе канонических МО (ДМО) и выбранных в качестве реперов, поскольку принцип формирования базиса CI "настроен" именно на эти орбитали. Мы полагаем, что варьирование конфигурационных базисов нежелательно, поскольку изменение принципов построения базиса CI в параметрическом методе приводит к неконтролируемым последствиям.

Наименьших искажений следует ожидать при расчетах в базисе LMOF- $d$ , наибольших — при использовании набора LMOF-1. Ожидаемые тенденции полностью подтверждаются данными расчетов, приведенными в табл. 2. В базисе LMOF- $d$   $E_1$  и  $V_{ab}$  практически совпадают с реперными значениями, в базисе LMOF-3 — близки к ним, в базисе LMOF-2 — вполне приемлемы, а в базисе LMOF-1 — совершенно неудовлетворительны. Отметим, что увеличения кратности возбуждений в зонах  $\pi$ -LMOF и  $\pi^*$ -LMOF для набора LMOF-1 недостаточно для существенного улучшения результатов. Таким образом, базис LMOF-1, в котором достигнута наибольшая локализация орбиталей на фрагментах, наименее пригоден для его последующего использования в рамках ограниченного базиса CI; некоторые результаты расчетов в этом базисе приведены из чисто методических соображений.

Т а б л и ц а 2

Энергии высшего состояния  $E_1$  (эВ) и  $V_{ab}=\Delta E/2$  (эВ), посчитанные в разных орбитальных базисах (для модельных плоских структур)

Базис	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$E_1$				
DMO	-33282,28	-35454,98	-37646,36	-39909,74
LMOF- <i>d</i>	-33282,27	-35454,97	-37646,36	-39909,74
LMOF-3	-33282,28	-35454,97	-37646,36	-39909,70
LMOF-2	-33282,26	-35454,96	-37646,35	-39909,73
LMOF-1	-33282,01	-35454,50	-37645,50	-39908,70
$V_{ab}$				
DMO	0,090	0,068	0,051	0,031
LMOF- <i>d</i>	0,086	0,068	0,047	0,031
LMOF-3	0,084	0,068	0,045	0,029
LMOF-2	0,080	0,062	0,041	0,025
LMOF-1	0,047	0,023	0,074	0,035

Т а б л и ц а 3

Вклады  $T^{(k)}$  разных порядков теории возмущений ( $k$ ) для различных способов построения локализованных орбиталей (эВ)

$n$	LMOF	Порядок теории возмущений				$T_{DA}$	$V_{ab}$
		0	1	2	3		
0	1	0,017	-0,058	0,120	0,065	0,145	0,047
	2	0,036	0,007	0,042	0,007	0,092	0,078
	3	0,037	0,054	0,005	-0,006	0,091	0,086
	<i>d</i>	0,037	0,093	-0,052	0,021	0,100	0,086
1	1	0,028	-0,013	-0,043	0,062	0,035	0,023
	2	0,027	0,005	0,017	0,018	0,066	0,063
	3	-0,004	0,059	0,010	0,006	0,072	0,068
	<i>d</i>	-0,004	0,116	-0,048	0,019	0,084	0,068
2	2	0,016	0,006	0,007	0,006	0,036	0,039
	3	-0,025	0,048	0,016	0,008	0,046	0,044
	<i>d</i>	-0,025	0,116	-0,054	0,023	0,060	0,047
3	2	-0,004	0,017	0,003	0,004	0,021	0,023
	3	-0,050	0,039	0,020	0,012	0,022	0,031
	<i>d</i>	-0,050	0,116	-0,038	0,017	0,046	0,031

**РЕЗУЛЬТАТЫ "АНАЛИЗА ПУТЕЙ"**

Из данных, представленных в табл. 3 для комплексов  $[(NH_3)_5Ru-ru-(C_2H_2)_n-ru-Ru(NH_3)_5]^{5+}$  с  $n=0$  и 1, следует что в 3-м порядке теории возмущений достигнута приемлемая сходимость в базисах LMOF-2 и LMOF-3 (вклады 4-го порядка в  $T_{DA}$  незначительны), а базис LMOF-1, характеризующийся наибольшей степенью локализации орбиталей на отдельных структурных звеньях, неудовлетво

рителен с количественной точки зрения (см. табл. 2) и отличается наихудшей сходимостью (т.е. резко возрастающим числом путей).

Поскольку в базисе LMOF-*d* мостиковый лиганд L рассматривается как единое целое, группа детерминантов, описывающих его состояния независимо от локализации переносимого электрона или дырки на конкретном участке транспортной цепи, может быть рассортирована на детерминанты с вакансиями на  $\pi$ -МО L и дважды занятыми  $d_{\pi}$ -АО обоих атомов рутения:  $(d_{\pi}(D))^2(d_{\pi}(A))^2$  (эти детерминанты вносят вклад в дырочный механизм) и детерминанты, в которых заселены  $\pi^*$ -МО L при  $(d_{\pi}(D))^1(d_{\pi}(A))^1$  (вклад в электронный механизм). Последующий анализ ограничивается рассмотрением вкладов  $T^{(0)}$ ,  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$ ; при этом используются обозначения:  $h^{(1)}$  — вклад дырочного механизма в первом порядке,  $h^{(2)}$  — во втором порядке; аналогично  $e^{(1)}$  и  $e^{(2)}$  — вклады электронного, а  $L^{(1)}$  и  $L^{(2)}$  — внутрилигандного механизма.

В базисе LMOF-*d* наибольшие вклады в  $T_{\text{ДА}}$  вносят  $T^{(1)}$  (см. табл. 3), причем последние определяются преимущественно двумя "путями" (табл. 4): вклады возбуждений с  $d_{\pi}(D)$  на НСМО ( $\pi_N^*$ -МО пиридиновых колец) и с ВЗМО мостика на  $d_{\pi}(A)$  (обозначенные  $e^*$  и  $h^*$  соответственно). Отметим, что ВЗМО мостика для  $n = 0$  (4,4'-бипиридин) — это  $\pi_N$ -МО пиридиновых колец, а для  $n = 1, 2, 3$  —  $\pi$ -МО с преимущественным вкладом фрагментов  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , причем энергия этой МО повышается в указанном ряду, а энергия спектрального перехода, который мы связываем с возбуждением  $\pi(-\text{CH}=\text{CH}-) \rightarrow d_{\pi}$ , понижается [ 24 ].

Сравнение вкладов  $e^*$  и  $h^*$  для комплексов с разной длиной мостика указывает на отчетливое уменьшение  $T_e^{(1)}$  в ряду  $n = 0, 1, 2, 3$  и на увеличение в этом же ряду  $T_h^{(1)}$  с резким скачком при переходе от  $n = 0$  к  $n = 1$ . Это позволяет предположить, что медленное убывание параметра электронной связи с увеличением расстояния между металлоцентрами в ряду дипиридилполиеновых комплексов обусловлено повышением роли дырочного механизма ( $T_h^{(1)}$ ), обеспечиваемого верхними занятыми орбиталями полиеновых фрагментов и частично компенсирующего уменьшение остальных вкладов с удлинением транспортной цепи.

"Структурированные" базисы LMOF-2 и LMOF-3 ориентированы на то, чтобы дать возможность оценить степень участия отдельных структурных звеньев мостика в процессе переноса электрона. Все базисные детерминанты в соответствии с заселенностями отдельных групп орбиталей были рассортированы на возбуждения, обеспечивающие электронный механизм ( $e$ -путь), возбуждения, обеспечивающие дырочный механизм ( $h$ -путь), внутрилигандные возбуждения (LL-путь) и "фоновые" возбуждения (табл. 5).

Т а б л и ц а 4

Вклады электронного и дырочного механизмов в величину  $T_{\text{ДА}}^{(1)} + T_{\text{ДА}}^{(2)}$  (эВ)

в базисе LMOF-*d*

<i>n</i>	$H_{\text{ДА}}$	1-й порядок				2-й порядок	
		$e^*$	$e1$	$h^*$	$h1$	$e2$	$h2$
0	0,037	0,058	0,065	0,039	0,033	0,020	0
1	-0,004	0,044	0,061	0,068	0,063	-0,015	0,001
2	-0,025	0,044	0,060	0,072	0,061	-0,014	0,001
3	-0,050	0,031	0,048	0,090	0,074	-0,008	0,002

Т а б л и ц а 5

Классификация конфигураций по локальным состояниям и путям передачи взаимодействия

Локальное состояние		Группы LMOF			
		$d_{\pi}(\text{Ru1})$	$\pi$ -LMOF	$\pi^*$ -LMOF	$d_{\pi}(\text{Ru2})$
Донор	$n_{\min}$	2	$2(n+4)$	0	1
	$n_{\max}$	2	$2(n+4)$	0	1
Акцептор	$n_{\min}$	1	$2(n+4)$	0	2
	$n_{\max}$	1	$2(n+4)$	0	2
Мостик "e-путь"	$n_{\min}$	1	$2(n+4)$	1	1
	$n_{\max}$	1	$2(n+4)$	1	1
Мостик "h-путь"	$n_{\min}$	1	$2(n+4)-1$	0	1
	$n_{\max}$	1	$2(n+4)-1$	0	1
Мостик "LL-путь"	$n_{\min}$	1	$2(n+4)-1$	1	1
	$n_{\max}$	2	$2(n+4)-1$	1	2
"Фон"		Все остальные конфигурации базиса CI			

Т а б л и ц а 6

Вклады различных "путей" (электронного, дырочного, внутрилигандного) в рассчитанные с использованием различных базисов LMOF значения  $T_{\text{DA}}^{(1)} + T_{\text{DA}}^{(2)}$  (эВ)

$n$	Базис	$H_{\text{DA}}$	$h1+h2$	$e1+e2$	L1+L2	$T_{\text{DA}}$	$V_{ab}$
0	LMOF-1	0,017	-0,006	0,016	0,001	0,145	0,047
	LMOF-2	0,036	0,036	0,010	0	0,092	0,078
	LMOF-3	0,037	0,030	0,047	0	0,091	0,086
	LMOF-d	0,037	0,033	0,045	0	0,100	0,086
1	LMOF-1	0,028	-0,032	-0,001	0	0,035	0,023
	LMOF-2	0,027	0,014	0,002	0	0,066	0,063
	LMOF-3	-0,004	0,048	0,044	0,002	0,072	0,068
	LMOF-d	-0,004	0,064	0,046	0,002	0,084	0,068
2	LMOF-2	0,016	0,008	0,004	0	0,036	0,039
	LMOF-3	-0,025	0,048	0,016	0,008	0,046	0,044
	LMOF-d	-0,025	0,062	0,046	0,003	0,060	0,047
3	LMOF-2	-0,004	-0,016	0,002	0	0,021	0,023
	LMOF-3	-0,050	0,043	0,035	0,001	0,022	0,031
	LMOF-d	-0,050	0,076	0,041	0,002	0,046	0,031

Результаты расчетов приведены в табл. 6. Во всех случаях знаки  $T_{\text{DA}}$  были взяты совпадающими с  $V_{ab}$ , т.е. положительными. Соответствующим образом в тех случаях, где это необходимо, были изменены и знаки при вкладах в  $T_{\text{DA}}$ . Поэтому положительное значение  $T_i^{(1)}$  говорит о том, что путь  $i$  способствует процессу переноса электрона от донора к акцептору, а отрицательный — о тормозящем действии этого пути.

Как видно из табл. 3 и 6, значения  $T_{\text{DA}}$ , рассчитанные в структурированных базисах LMOF-2 и LMOF-3, достаточно близки, несмотря на то, что отдельные их компоненты (как вклады разных порядков, так и вклады разных путей) в этих

базисах весьма различны. Это означает, что почти одинаковый суммарный эффект может иметь различную интерпретацию в зависимости от способа построения локализованных орбиталей (степени локализации, примеси орбиталей соседних и несоседних фрагментов). Например, для комплекса с  $n = 1$  (одна этиленовая группировка между пиридилными кольцами) в более локализованном базисе LMOF-2 суммарный вклад  $T^{(1)}=0,005$  (и ни одна из составляющих не превышает 0,0012), в то же время вклад только одного пути  $T^{(3)}(\text{D—py—(C}_2\text{H}_2\text{)—py—A})$ , включающего три состояния мостика с вакансиями на занятых орбиталях трех его фрагментов (“мак-коннелловский вклад”), равен 0,013. В менее локализованном базисе LMOF-3 вклад  $T^{(1)}=0,059$ , а для того же пути с последовательным образованием дырки на занятых орбиталях мостика  $T^{(3)}=0,003$ . В базисе LMOF-2  $T_{\text{DA}}$  складывается из  $H_{\text{DA}}$  и “дырочных” путей, в базисе LMOF-2  $T_{\text{DA}} \approx 0$ , а вклады “дырочных” и “электронных” путей почти одинаковы. Подобные же расхождения имеют место и для других комплексов. Этот результат нельзя назвать неожиданным, поскольку деформация исходного орбитального базиса при переходе к локализованным орбиталям в общем случае должна компенсироваться в разных порядках теории возмущений и тем самым “анализ путей” определяется схемой построения функций локальных состояний. Таким образом, несмотря на возможность расчета параметров  $T_{\text{DA}}$  в рамках изложенной модели, обсуждение механизмов переноса электрона на основе качественного анализа отдельных вкладов в эту величину требует большой осторожности. Если использовать одну и ту же схему построения локализованных орбиталей, можно рассмотреть тенденции изменения различных составляющих  $T_i^{(1)}$  в рядах однотипных соединений или установить закономерности, воспроизводящиеся в разных базисах. Например, в обоих структурированных базисах прослеживается уменьшение величины  $H_{\text{DA}}$  в ряду  $n = 0, 1, 2, 3$  от “стимулирующих” перенос положительных значений до “тормозящих” отрицательных, почти полное отсутствие смешанных электронно-дырочных вкладов (обусловленных внутрилигандными возбуждениями) и важная роль “дырочных” межфрагментных взаимодействий.

### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Предлагаемый нами структурно-динамический анализ процесса внутримолекулярного переноса электрона в комплексах основан на решении нестационарного уравнения Шредингера в базисе многоэлектронных волновых функций:

$$\Psi(t) = \exp(-i \hat{H} t) \Psi_{\text{D}}. \quad (8)$$

В соответствии с моделью Раймерса и Хаша [25] гамильтониан системы  $\hat{H}$  был разбит на две части: вещественную  $\hat{H}_S$ , в качестве которой взят электронный гамильтониан метода конфигурационного взаимодействия, и содержащую параметр  $\lambda$  мнимую часть, моделирующую диссипацию энергии с акцептора в “тепловой резервуар”, который включает сольватную оболочку и внутренние степени свободы молекулярной системы:

$$\hat{H} = \hat{H}_S - i\lambda |\Psi_{\text{A}}\rangle \langle \Psi_{\text{A}}|. \quad (9)$$

Вероятность реализации состояния, описываемого детерминантом  $K$ , в каждый момент времени  $t$  из заданного интервала от 0 до  $t_{\text{max}}$ ,  $(P_K(t))$  определяется формулой

$$P_K(t) = |\langle \Psi_K | \exp(-i \hat{H} t / \hbar) \Psi_{\text{D}} \rangle|^2. \quad (10)$$

В то время как состояния донора и акцептора задавались однодетерминантными функциями, фрагменты мостика ( $-\text{py}-$  или  $-\text{C}_2\text{H}_2-$ ) в выбранных базах CI описывались наборами детерминантов, которые, как и при анализе путей переноса электрона, можно соотнести с различными механизмами этого процесса. Все детерминанты были рассортированы в соответствии с заселенностями входящих в них активных МО, локализованных на фрагментах электронно-транспортной цепи. Детерминанты  $K$ , имеющие одинаковые заселенности всех активных LMOF (и отличающиеся только перестановкой спинов у орбиталей открытых оболочек), были отнесены к одному типу  $J$  и для каждого  $J$  сосчитаны суммы вида

$$P_J(t) = \sum_{K \in J} P_K(t). \quad (11)$$

С каждой электронной конфигурацией  $J$  был соотнесен определенный этап процесса переноса электрона вдоль транспортной цепи  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{py} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_n \rightarrow \text{py} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ .

Принято считать, что в начальный момент времени ( $t=0$ ) электрон локализован на доноре (D):  $P_D(t=0) = 1$ . В системах, в которых термический перенос электрона в принципе осуществим, с течением времени функция  $P_D(t)$  убывает, а вероятность нахождения электрона на акцепторе  $P_A(t)$  становится отличной от нуля. Для двухуровневых систем, включающих только состояния донора и акцептора, в отсутствие рассеяния наблюдается синусоидальная зависимость  $P_D(t)$  и  $P_A(t)$ , причем в каждый момент времени суммарная функция  $P(t) = P_D(t) + P_A(t) = 1$ . В многоуровневых моделях вероятность пребывания переносимого электрона на мостике L описывается быстро осциллирующей функцией  $P_L(t)$ , и, поскольку  $P_D(t) + P_A(t) + P_L(t) = 1$ , учет этого вклада приводит к заметной модуляции синусоид  $P_D(t)$  и  $P_A(t)$  (рис. 2).

Момент времени, в который  $P_D(t)$  достигает первого минимума ( $t_{\text{min}}$ ), служит одной из полезных сравнительных характеристик процесса переноса электрона, которая может быть использована для оценки параметра электронной связи  $V_{ab} = \pi/2t_{\text{min}}$  (ат.ед.). Из расчетов следует, что соотношение  $(E_2 - E_1) = \pi/t_{\text{min}}$  выполняется достаточно точно.

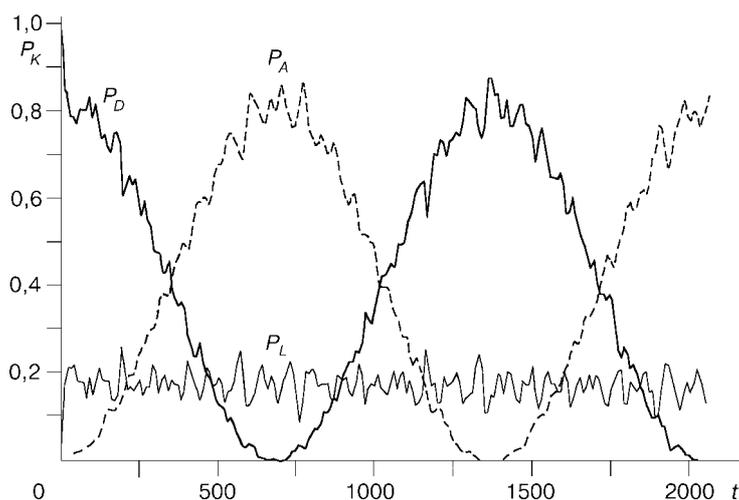


Рис. 2. Зависимости  $P_D$ ,  $P_A$  и  $P_L$  от времени ( $t$ , ат.ед.) для комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (базис LMOF-2)

Структурно-динамический анализ может быть выполнен как для идеализированных ситуаций  $\lambda = 0$  (рассеяния энергии нет), так и для моделей, учитывающих рассеяние. Для случая  $\lambda = 0$  расчеты проводились по известной формуле, приведенной нами ранее (формула (3) в работе [26]). Поскольку функция  $P(t)$  описывает вероятность пребывания системы в одном из явно рассматриваемых состояний (донора, акцептора или мостика), при  $\lambda \neq 0$   $P(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , что означает прекращение процесса переноса электрона вследствие полной диссипации энергии транспорта в не учитываемые в явном виде степени свободы (внутренние колебания и взаимодействие с сольватной оболочкой). Для случая  $\lambda \neq 0$  уравнение (8) решалось путем численного интегрирования. Константы скорости реакции переноса электрона определялись по формуле (12) как площади под кривой  $P(t)$  в интервале от  $t = 0$  до некоторого  $t = t_{\max}$ , при котором  $P(t)$  обращается в нуль или становится постоянной ( $P(t_{\max})$ ). В последнем случае вводилась поправка на эту остаточную заселенность:

$$k = \left( \int_0^{t_{\max}} P(t) dt \right)^{-1}. \quad (12)$$

Параметр  $\lambda$  варьировался с целью определения режима Раби ( $\lambda = \lambda_R$ ), при котором определяемая формулой (12) константа скорости переноса электрона  $k_R$  максимальна за счет особого соотношения скоростей заселения акцептора и рассеяния энергии с него.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Режим отсутствия рассеяния.** Следствием уже обсуждавшейся зависимости  $\Delta E_{12}$  от выбора LMOF является зависимость от способа локализации орбиталей также и величины  $t_{\min}$  (ат.ед.) =  $85,4827/\Delta E$  (эВ): в базисах LMOF-*d* и LMOF-3 эти характеристики очень близки, а в базисе LMOF-2 —  $t_{\min}$  несколько выше, причем различие возрастает с ростом  $n$ . При всем том во всех базисах (и даже в базисе LMOF-1) прослеживается отчетливая тенденция к уменьшению  $V_{ab}$  (увеличению  $t_{\min}$ ) с ростом  $n$ . Согласно теории суперобмена, при увеличении расстояния  $R$  между донором и акцептором параметр  $V_{ab}$  должен убывать экспоненциально [6]:

$$V_{ab} = V_{ab}^0 \exp\left[-\frac{\beta}{2}(R - R_0)\right], \quad (13)$$

где  $V_{ab}^0$  — значение  $V_{ab}$  для расстояния близкого контакта донора и акцептора электрона ( $R_0$ ). В работе [6] приведены следующие значения экспоненциального параметра  $\beta$  для комплексов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ : экспериментальные оценки на основе характеристик интервалентной полосы в электронном спектре —  $\beta \sim 0,2-0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , расчеты Раймерса и Хаша [5] —  $\beta \sim 0,3-0,4 \text{ \AA}^{-1}$ , расчеты Жоакема и др. расширенным методом Хюккеля [4] —  $\beta \sim 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Полученные нами значения  $V_{ab}$  укладываются в рамки экспоненциальной зависимости с параметром  $\beta \sim 0,30-0,35 \text{ \AA}^{-1}$  (для LMOF-2, LMOF-3, LMOF-*d*), хорошо согласующимся с литературными данными.

Удовлетворительное согласие между результатами, полученными с использованием наборов LMOF-2, LMOF-3, LMOF-*d*, позволяет надеяться, что базисы CI выбраны достаточно полными, чтобы в значительной мере компенсировать ошибку, вносимую локализацией орбиталей.

Максимальное значение быстро осциллирующей функции  $P_L(t)$  составляет от 0,22 до 0,25; это свидетельствует о том, что мостиковый лиганд принимает непосредственное участие в процессе ET. На рис. 3 изображены наибольшие вклады

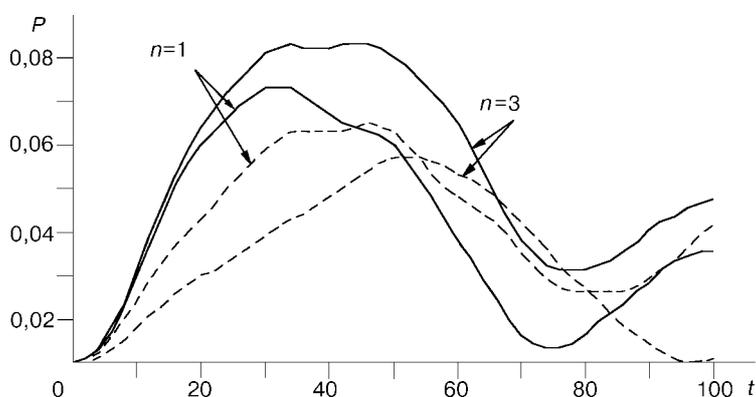


Рис. 3. Сравнение вкладов электронного (---) и дырочного (—) механизмов участия мостика в процессе ET для комплексов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  и  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_3-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (базис LMOF-d)

$P_e(t)$  и  $P_h(t)$  в быстро осциллирующую функцию  $P_L(t)$ , описывающие вероятность пребывания переносимого электрона на нижней свободной  $\pi^*$ -МО мостика и вероятность появления электронной вакансии на верхней занятой  $\pi$ -МО мостика соответственно, рассчитанные в неструктурированном базисе LMOF-d для комплексов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  и  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_3-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ . Для первого из этих комплексов вклады электронного и дырочного механизмов почти одинаковы, у комплекса с  $n = 3$  вклад дырочного механизма заметно выше. Кроме того, в ряду комплексов с  $n = 0, 1, 2, 3$  период осцилляции функции  $P_L(t)$  немного возрастает.

Расчеты в структурированных базисах позволяют проанализировать орбитальный механизм подключения мостика. Результаты такого анализа представлены на рис. 4 для комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_3-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  ( $\lambda = 0$ , базис LMOF-2). Из рисунка видно, что осцилляции состояний мостика подчиняются следующей закономерности. На первом этапе быстро нарастает вероятность переноса электрона на акцептор с ближайшего к нему пиридинового кольца с образованием электронной вакансии на пиридиле (дырка перемещается с А (фрагмент 7) на фрагмент 6) — шаг "1h" на рис. 1. Следующий пик связан с электронной конфигурацией, в которой дырка находится на этиленовой группировке — фрагменте 5 (шаг "1h"), параллельно нарастает вероятность заселения  $\pi^*$ -LMOF пиридинового кольца (фрагмент 2) в результате переноса электрона с донора (шаг "1e"). Далее последовательно достигают максимумов  $P_{3h}(t)$ ,  $P_{4h}(t)$  и  $P_{5h}(t)$ , которые описывают пошаговое перемещение электронной вакансии по структурным звеньям мостика. Повторение этой последовательности сопровождается постепенным уменьшением электронной плотности на доноре и нарастанием ее на акцепторе.

Подобная схема последовательного перемещения электрона или дырки от фрагмента к фрагменту транспортной цепи сохраняется и для остальных комплексов рассматриваемого ряда. Важную и даже преобладающую роль в подключении мостикового лиганда  $\text{L}=\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}$  к процессу внутримолекулярного переноса электрона играет дырочный механизм. Существенно, что хотя амплитуды осцилляций отдельных составляющих  $P_L(t)$  в двух структурированных базисах различаются, сохраняются положения максимумов и последовательность их достижения во времени. Таким образом, при структурно-динамическом подходе

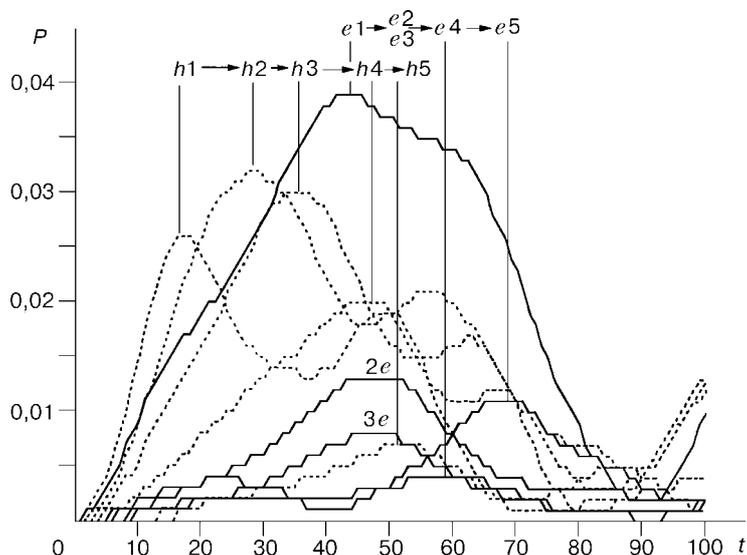


Рис. 4. Зависимости важнейших мостиковых вкладов в процесс переноса электрона  $P_{L,i}$  от времени ( $t$ , ат.ед.) для комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{ru}-(\text{C}_2\text{H}_2)_3-\text{ru}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , полученные в расчетах с  $\lambda = 0$  (базис LMOF-3).

Сплошные линии — перенос электрона  $e$ , пунктирные линии — перемещение вакансии  $h$  (см. рис. 1)

не возникает той неоднозначности трактовки результатов, которая отличала анализ путей, выполняемый в различных базисах локализованных орбиталей.

**Режим наличия рассеяния.** Эта серия расчетов выполнена с использованием орбитального базиса LMOF-2 в базисах CI меньшего размера: 38, 51, 64 и 77 детерминантов для  $n = 0, 1, 2, 3$  соответственно. Сокращение размеров базисов достигнуто исключением из активного пространства орбиталей, не принимающих заметного участия в процессе ET. К таким орбиталям относятся прежде всего занятые и свободные  $\pi$ -орбитали пиридиновых колец, построенные из АО атомов углерода, не лежащих вдоль линии связи Ru—N,  $\pi^*$ -LMOF с преимущественной локализацией на атомах C(ru), находящихся в *para*-положении к N. Относительно невелики вклады и виртуальных  $\pi^*$ -LMOF этиленовых группировок. Такое сокращение базисов не сопровождалось существенной потерей точности.

Результаты структурно-динамического анализа, выполненного для идеализированной ситуации изоляции изучаемых мостиковых комплексов от теплового резервуара ( $\lambda = 0$ ), остаются в силе и для режимов Раби ( $\lambda = \lambda_R$ ), и золотого правила Ферми ("Golden Rule") ( $\lambda = 10\lambda_R$  [25]). Эти зависимости для комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{ru}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{ru}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  наряду с результатами для ( $\lambda = 0$ ) (см. рис. 2) изображены на рис. 5. На рис. 2 ( $\lambda = 0$ ) видна синусоидальная зависимость  $P_D(t)$  и  $P_A(t)$ : при отсутствии рассеяния электрон периодически (с интервалом  $2t_{\min}$ ) перемещается между донором и акцептором, вероятность нахождения электрона на мостике  $P_L(t)$ , являющаяся суммой вкладов всех состояний мостика, осциллирует на порядок быстрее и достигает 20%. В режиме Раби (см. рис. 5, а) первоначально происходит перенос электрона на мостик, затем начинается накопление плотности на акцепторе, однако в результате необратимого перехода в тепловой резервуар заселенность на акцепторе спадает до нуля. В режиме Golden Rule (см. рис. 5, б) ввиду быстрой диссипации накопления электронной плотности на акцепторе не происходит.

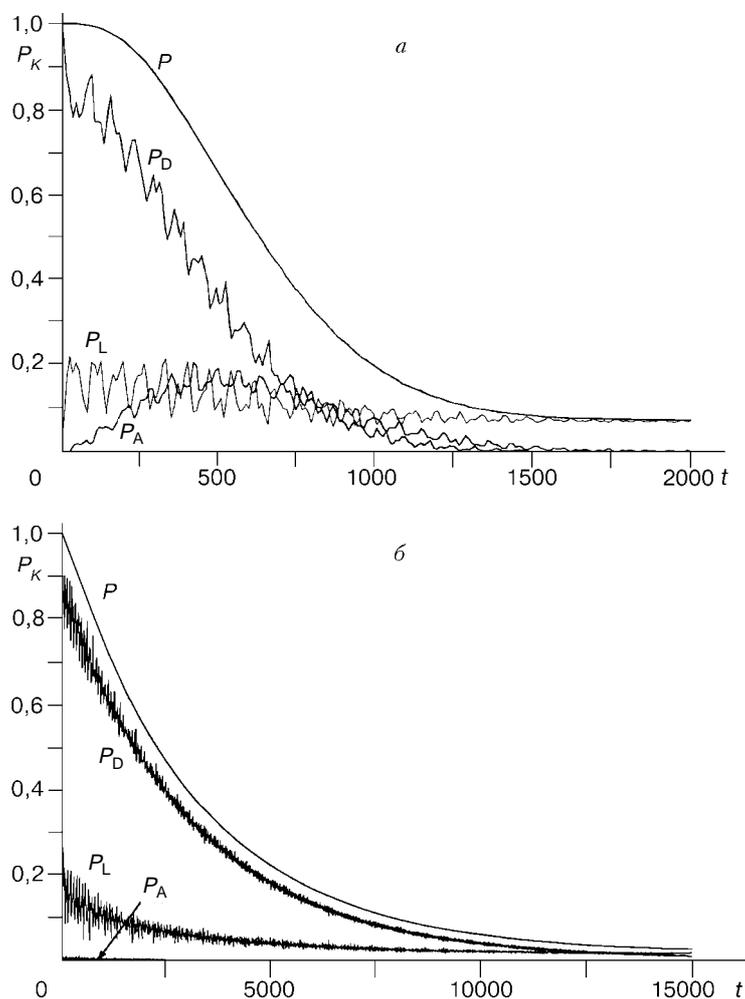


Рис 5. Зависимости  $P_D$ ,  $P_A$ ,  $P_L$  и  $P$  ( $\lambda \neq 0$ ) от времени ( $t$ , ат.ед.) для комплекса  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , полученные для базиса LMOF-2 в расчетах с  $\lambda = \lambda_R$  (а) и  $\lambda = \lambda_R$  (б)

Все расчетные характеристики, полученные для режимов Раби и золотого правила, представлены в табл. 7. Отметим, что для этих режимов константы, рассчитанные по формуле (12), неплохо согласуются с соответствующими константами, вычисленными по формулам, взятым из статей Жоакема [ 27 ]:

$$k_R(J) = \frac{2V_{ab}}{\pi} = V_{ab}(\text{эВ}) 9,757 \cdot 10^{14} (\text{с}^{-1}) \quad (14)$$

и Раймерса и Хаша [ 25 ]:

$$k_{GR}(H) = \frac{2(V_{ab})^2}{\hbar \cdot \lambda} = 3,065 \cdot 10^{15} \frac{[V_{ab}(\text{эВ})]^2}{\lambda(\text{эВ})} (\text{с}^{-1}). \quad (15)$$

Т а б л и ц а 7

Результаты динамических расчетов комплексов  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{py}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{py}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  в модельных режимах, учитывающих рассеяние энергии с акцептора

	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$\lambda_R$	0,130	0,098	0,064	0,047
$t_{\max}(R)$	2000	3000	4500	8000
$P(t_{\max})_R$	0,074	0,041	0,073	0,064
$k_R, \text{c}^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{13}$	$5,2 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{13}$
$k_R(J), \text{c}^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{13}$	$6,05 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{13}$	$2,25 \cdot 10^{13}$
$t_{\max}(\text{GR})$	8000	18 000	18 000	28 000
$P(t_{\max})_{\text{GR}}$	0,048	0,072	0,081	0,086
$k_{\text{GR}}, \text{c}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{12}$	$4,2 \cdot 10^{12}$
$k_{\text{GR}}(H), \text{c}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$6,9 \cdot 10^{12}$	$3,45 \cdot 10^{12}$

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В смешанно-валентных биядерных комплексах с многофрагментным мостиком каналом для внутримолекулярного переноса электрона между металлоцентрами служит система  $\pi$ -орбиталей супермолекулы со слабой связью металл—металл и координационными связями металл—мостик—металл. Моделирование процесса ET требует построения волновых функций, локализованных на структурных единицах транспортной цепи. В общем случае эта задача не рассматривалась, а обычно используемые естественные орбитали связи (NBO) не передают делокализацию  $\pi$ -электронной плотности внутри ароматических и ненасыщенных фрагментов.

В настоящей работе для квантовохимического рассмотрения внутримолекулярного ET использованы два подхода: популярный в последние годы анализ путей, основанный на стационарной теории возмущений, и решение нестационарного электронного уравнения Шредингера с гамильтонианом, в качестве вещественной части которого взят гамильтониан метода конфигурационного взаимодействия. Использование различных способов построения локализованных орбиталей позволяет судить о том, в какой мере интерпретация результатов предопределена техникой выполнения расчета. По нашим данным, структурно-динамический подход дает результаты, более устойчивые по сравнению с анализом путей, что позволило нам предложить теоретическую модель, дающую непротиворечивую картину внутримолекулярного переноса электрона в смешанно-валентном биядерном металлокомплексе с протяженным мостиком.

Мы отдаем себе отчет в том, что используемый нами метод, несмотря на то, что все рассмотрение ведется в терминах многоэлектронных волновых функций, по существу мало отличается от одноэлектронного, поскольку функции локальных состояний остаются одноконфигурационными или включают минимальное число детерминантов, обеспечивающее правильную спиновую симметрию. Представленные здесь результаты отражают трудности, присущие всей группе подобных методов. Возможно, использование многодетерминантных функций могло бы сгладить зависимость результатов от способа построения локализованных орбиталей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 95-03-09055А и 96-03-33130).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ribou A.-C., Launay J.-P., Nihira N. *et al.* // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**, N 7. – P. 1325 – 1329.
2. Joachim C., Launay J.P. // *Chem. Phys.* – 1986. – **109**, N 1. – P. 93 – 99.
3. Woitellier S., Launay J.P., Spongler C.W. // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**, N 4. – P. 758 – 762.
4. Joachim C., Launay J.P., Woitellier S. // *Chem. Phys.* – 1990. – **147**, N1. – P. 131 – 141.
5. Reimers J.R., Hush N.S. // *Inorg. Chem.* – 1990. – **29**, N 19. – P. 3686 – 3697.
6. Newton M.D. // *Chem. Rev.* – 1991. – **91**, N 5. – P. 767 – 793.
7. Larsson S., Braga M. // *Chem. Phys.* – 1993. – **176**, N 2, 3. – P. 367 – 375.
8. Panin A.I., Sizova O.V. // *J. Comput. Chem.* – 1996. – **17**, N 2. – P. 178 – 184.
9. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 2. – С. 195 – 205.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. *et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, N 5. – P. 1347 – 1363.
11. Сизова О.В., Барановский В.И., Иванова Н.В., Панин А.И. // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 4. – С. 603 – 618.
12. Hush N.S. // *Progr. Inorg. Chim.* – 1967. – **7**. – P. 391 – 443.
13. McConnell H.M. // *J. Chem. Phys.* – 1961. – **35**, N 2. – P. 508 – 515.
14. Naleway C.A., Curtiss L.A., Miller J.R. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – **95**, N 22. – P. 8434 – 8437.
15. Curtiss L.A., Naleway C.A., Miller J.R. // *Chem. Phys.* – 1993. – **176**, N 2—3. – P. 387 – 405.
16. Liang C., Newton M.D. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – **96**, N 7. – P. 2855 – 2866.
17. Liang C., Newton M.D. // *Ibid.* – 1993. – **97**, N 13. – P. 3199 – 3211.
18. Paulson B.P., Curtiss L.A., Bal B. *et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – **118**, N 2. – P. 378 – 387.
19. Clayton A.H.A., Scholes G.D., Ghiggino K.P., Paddon-Row M.N. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**, N 26. – P. 10912 – 10918.
20. Curtiss L.A., Naleway C.A., Miller J.R. // *Ibid.* – 1995. – **99**, N 4. – P. 1182 – 1193.
21. Christensen H.E.M., Conrad L.S., Mikkelsen K.V. *et al.* // *Inorg. Chem.* – 1990. – **29**, N 15. – P. 2808 – 2816.
22. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // *Chem. Rev.* – 1988. – **88**, N 6. – P. 899 – 926.
23. Панин А.И., Сизова О.В. // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**, № 4. – С. 571 – 578.
24. Сизова О.В., Барановский В.И., Панин А.И. // *Координац. химия.* – 1998. – **24**, № 9. – С. 643 – 647.
25. Reimers J.R., Hush N.S. // *Chem. Phys.* – 1989. – **134**, N 2—3. – P. 323 – 354.
26. Сизова О.В., Барановский В.И., Панин А.И., Иванова Н.В. // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**, № 4. – С. 579 – 590.
27. Joachim C. // *Chem. Phys.* – 1987. – **116**, N 3. – P. 339 – 349.

Санкт-Петербургский  
государственный университет  
E-mail: ovs@inorg.chem.spb.su

Статья поступила  
10 декабря 1997 г.