

УДК 547.1, 544.17

СОПРЯЖЕННЫЕ ФЕРРОЦЕНЫ: ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ, РАСЧЕТЫ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ, ЭНЕРГИИ КОНА – ШЕМА И ДЕФЕКТ КУПМАНСА

Головин А.В., Крауклис И.В., Подкопаева О.Ю., Чижов Ю.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, e-mail: opodkopaeva@yandex.ru*

С целью разработки метода оценки вертикальных ПИ сопряженных ферроценов проведено исследование электронной структуры ферроцена и его сопряженных производных – винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена – методами молекулярной HeI-фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности (ТФП) в приближении B3LYP/6-31G(d). На основании анализа экспериментальных и расчетных данных интерпретированы фотоэлектронные спектры всех исследованных π -сопряженных ферроценов. Установлено, что для них выполняется соотношение $PI_i = -\epsilon_i + D_k$, где PI_i – вертикальный потенциал ионизации, ϵ_i – расчетные энергии Кона – Шема, а D_k – дефект Купманса, являющийся энергетической поправкой, зависящей от вклада 3d АО железа в молекулярную орбиталь Кона – Шема. Предложенный метод оценки ПИ позволяет более обоснованно интерпретировать фотоэлектронные спектры комплексов переходных металлов.

Ключевые слова: сопряженные ферроцены, дефект Купманса, фотоэлектронные спектры, потенциалы ионизации, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности

CONJUGATED FERROCENES: PHOTOELECTRON SPECTRA, DFT CALCULATIONS, KOHN-SHAM ENERGIES AND KOOPMANS' DEFECT

Golovin A.V., Krauklis I.V., Podkopaeva O.Y., Chizhov Y.V.

*Saint Petersburg state university,
Saint Petersburg, e-mail: opodkopaeva@yandex.ru*

By means of molecular HeI photoelectron spectroscopy and Density Functional Theory in B3LYP/6-31G(d) approximation, we studied the electron structure of ferrocene and the π -conjugated ferrocene derivatives (vinylferrocene, phenylferrocene, and styrylferrocene) to develop a method that can be used to estimate vertical IP-s of conjugated ferrocenes. Analyzing the experimental data and quantum-chemical calculations, we obtained a theoretical interpretation of photoelectron spectra for all the conjugated ferrocenes investigated in the experiment. For these compounds, we established that the relation $IP_i = -\epsilon_i + D_k$ is valid. In this relation, IP_i is a vertical ionization potential, ϵ_i is a Kohn-Sham energy, and D_k is Koopmans' defect, which, as we discovered, depends on the contribution of Fe 3d AO into the Kohn-Sham molecular orbital. The suggested IP estimation method makes it possible to give a more cogent interpretation of the photoelectron spectra of transition metal complexes.

Keywords: conjugated ferrocenes, Koopmans' defect, photoelectron spectra, ionization potentials, quantum-chemical calculations, Density Functional Theory

Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и квантово-химические расчеты в приближении теории функционала плотности (ТФП) продолжают оставаться в фокусе научных исследований сложных органических и металлоорганических комплексов. Экспериментальное определение вертикальных потенциалов ионизации (ПИ) не всегда возможно из-за низкой летучести большинства таких соединений. В этих случаях расчетные методы оценки ПИ с точностью, близкой к экспериментальной, становятся особенно востребованными. Даже для органических соединений оценка вертикальных ПИ в рамках теоремы Купманса в приближении Хартри – Фока не всегда удовлетворительна, а для металлоорганических комплексов с атомами переходных металлов до сих пор не существует надежного и простого способа определения вертикальных ПИ.

Методы ТФП хорошо воспроизводят не только геометрию основного состояния, но и многие фундаментальные свойства молекул, такие как теплоты образования, энергии диссоциации связей, потенциалы ионизации [1, 3, 5, 9, 10]. Привлекательность теории функционала электронной плотности по сравнению с традиционными квантово-химическими методами заключается ещё и в том, что она непосредственно учитывает энергию корреляции и обладает низкой размерностью. Кроме того, согласно современным теоретическим воззрениям, в рамках ТФП существует аналог теоремы Купманса, что позволяет рассматривать орбитальные энергии Кона – Шема как приближительные вертикальные ПИ [4]. Справедливость последнего утверждения была проверена рядом авторов на примере некоторых атомов, простых органических и неорганических молекул [6, 7]. Однако

систематического сравнения экспериментальных ПИ и энергий Кона – Шема для сложных молекулярных систем с атомами переходных металлов не проводилось.

Целью работы является разработка относительно простого метода оценки вертикальных ПИ сопряженных ферроценов с помощью квантово-химических расчетов в приближении ТФП.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны несколько представителей сопряженных ферроценов (ФЦ), такие как винилферроцен (винилФЦ), фенил-

ферроцен (фенилФЦ) и стирилферроцен (стирилФЦ). HeI-фотоэлектронные спектры этих соединений были получены на спектрометре ЭС 3201 при температурах 60–80 °С с разрешением 0,040 эВ.

Ферроцен является типичным представителем класса π -комплексов переходных металлов. Его часто называют «бензолом неорганической химии», подчеркивая схожесть электронных и физико-химических свойств ферроцена и бензола.

Для оценки вертикальных потенциалов ионизации π -сопряженных ферроценов были проведены расчеты методами ТФП в приближении B3LYP/6-31(d) с полной оптимизацией. Оптимизированная геометрия винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена представлена на рис. 1.

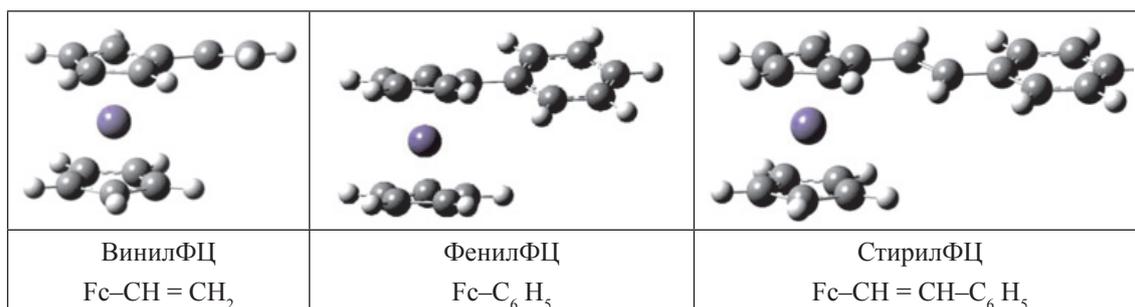


Рис. 1. Геометрия винилферроцена, фенилферроцена и стирилферроцена согласно ТФП расчетам в приближении B3LYP/6-31g(d)

Результаты исследования и их обсуждение

Ферроцен

Электронная структура ферроцена изучена достаточно хорошо как методами ФЭ спектроскопии, так и квантово-химическими методами [8]. Согласно этим данным первая и вторая полосы ФЭ спектра отвечают ионизации молекулярных орбиталей (МО) $1e_{2g}$ и $2a_{1g}$ типа симметрии – точечная группа симметрии комплекса D_{5h} . Первая МО образована в основном d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ атомными орбиталями (АО) железа, лежащими в плоскости XY и на 80% локализованными на атоме Fe. Вторая МО – практически

«чистая» d_{z^2} – АО Fe. Вероятность фотоионизации двукратно вырожденной МО $1e_{2g}$ должна в два раза превосходить вероятность ионизации a_{1g} – МО, что в ФЭ спектре проявляется в соотношении площадей полос. Третья и четвертая полосы с потенциалами ионизации 8,76 и 9,27 эВ соответствуют удалению электронов из МО типа $1e_{1u}$ и $1e_{1g}$, локализованных в основном на C_5H_5 лигандах. Молекулярная орбиталь $1e_{1g}$ представляет собой связывающую комбинацию $1e_{1g}$ π МО димера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $d(yz)$, $d(xz)$ АО Fe. Таким образом, электроны, занимающие эти МО, делокализованы по π – системе колец и 3d – АО Fe и обеспечивают сильную химическую связь в ферроцене.

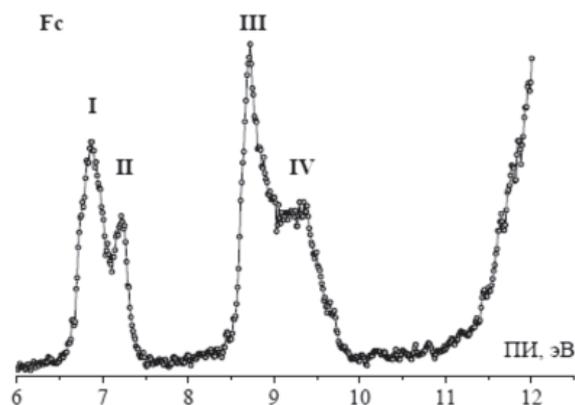


Рис. 2. HeI фотоэлектронный спектр ФЦ

На рис. 2 представлен экспериментальный ФЭ спектр ФЦ. В табл. 1 представлены ПИ, энергии МО, величина дефекта Купманса (D_K), характер МО и вклады в МО 3d-АО Fe и 2p АО C лигандов. Величина дефекта Купманса равна по определению сумме расчетных энергий МО ϵ_i и экспериментальных ПИ ($D_K = \epsilon_i + \text{ПИ}_i$) и является мерой отклонения

расчетных значений ϵ_i от экспериментальных вертикальных ПИ. Из табл. 1 видно, что D_K зависит от вклада 3d-АО Fe в МО. Так, для локализованных на органических циклопентадиенильных (ЦП) лигандах, D_K равен 2,1 эВ, и уменьшается при увеличении вклада 3d-АО Fe. Этот эффект был замечен нами и при анализе производных ферроценов.

Таблица 1

ПИ и валентные МО ферроцена в симметрии D_{5d} согласно расчетам теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d))

Поло-са	ПИ, эВ	Энергия МО, эВ	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
				Fe	C _p	
I	6,85	-5,149 -5,149	1,70	46,6 50,0	53,4 50,0	$3d_{x^2-y^2}(\text{Fe}) + \pi^*(\text{C}_p)$
II	7,21	-5,999	1,21	93,0	7,0	$3d_{z^2}(\text{Fe})$
III	8,76	-6,669	2,09	6,0	94,0	$a_2^+, b_1^+ - \pi(\text{C}_p)$
IV	9,27	-7,171	2,10	25,7	74,3	$a_2^-, b_1^- > -\pi(\text{C}_p) + 3d_{yz}, 3d_{xz}(\text{Fe})$

Винилферроцен

При введении заместителя в верхнее Sr-кольцо ФЦ его локальная симметрия

понижается до C_{2v} и π -МО преобразуются по неприводимым представлениям a_2 и b_1 -типа, а электронная конфигурация ФЦ из

$$\dots (1e_{1g})^4 (1e_{1u})^4 (3d_{z^2})^2 (3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})^4$$

трансформируется в

$$\dots (a_2^-)^2 (b_1^-)^2 (a_2^+)^2 (b_1^+)^2 (3d_{z^2})^2 (3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})^4,$$

причем верхние индексы + и - служат для обозначения π -МО, связывающего и разрыхляющего характера относительно плоскости σ_h ферроцена. Как показывают ТФП расчеты винилФЦ и других производных ФЦ, активной для π -сопряжения с π -заместителем будет только одна b_1^+ - π -МО, локализованная на верхнем Sr-кольце ферроценила. Орбитали a_2^- - и a_2^+ - π -типа имеют узловую плоскость, проходящую через место замещения, поэтому МО этого типа не будут взаимодействовать с π -МО заместителей, и их энергия останется такой же, как в ФЦ. Поскольку МО b_1^- -типа полностью локализована на нижнем Sr-кольце, то только b_1^+ -МО, имеющая максимальную электронную плотность в месте замещения, может эффективно взаимодействовать с π -МО заместителей, давая две новых π -МО, разрыхляющего $b_1^+(\text{Cp}) - \pi(\text{C}=\text{C})$ и связывающего $b_1^+(\text{Cp}) + \pi(\text{C}=\text{C})$ характера, приводя к появлению полос III и VI в спектре винил ФЦ (рис. 3). Полученные результаты и их интерпретация хорошо согласуются с литературными данными для

винил ФЦ [2]. Для анализа перекрывающихся полос была применена методика разложения ФЭ спектра на отдельные спектральные компоненты, которые аппроксимировались гауссовскими функциями (ГФ).

В табл. 2 представлены ПИ, значения максимумов гауссовских компонент (ПИ^{*}), энергии МО, величины дефекта Купманса, характер МО и вклады в МО 3d Fe АО и 2pC АО винильного фрагмента. Из табл. 2 видно, что D_K для локализованных на органических ЦП лигандах, равен 2,1–2,2 эВ, и при увеличении вклада 3d-АО Fe уменьшается, в полном соответствии с данными для незамещенного ФЦ.

Фенилферроцен

При введении в качестве заместителя фенильной группы число полос в ФЭ спектре фенилФЦ по сравнению с ФЦ должно увеличиться на 2 полосы, т.е. в области ПИ 8–10,5 эВ должно располагаться 6 полос. Эти полосы хорошо видны после разложения перекрывающихся полос IV–V (рис. 4). В табл. 3 представлены ПИ, значения максимумов гауссовских компонент – ПИ^{*}, энергии МО, величины дефекта Купман-

са, характер МО и вклады в МО 3d Fe АО и 2pC АО фенильного фрагмента. Анализ табл. 3 показывает, что D_K для шести МО, локализованных на органических лигандах,

равен 2,1–2,3 эВ, и при увеличении вклада 3d-АО Fe уменьшается до 1,0–1,6 эВ. Эти значения D_K согласуются с данными для незамещенного ФЦ и винилФЦ.

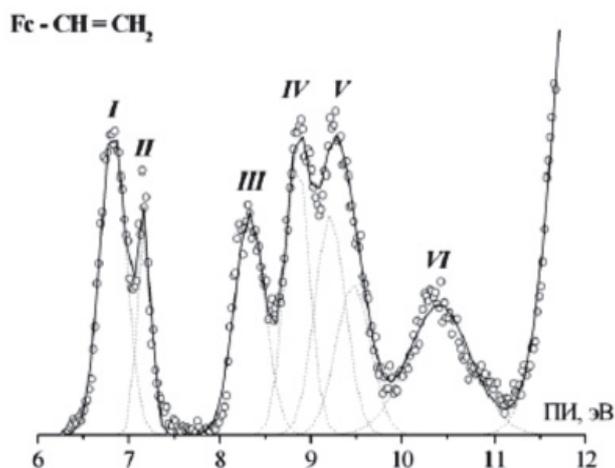


Рис. 3. HeI-фотоэлектронный спектр винил-ФЦ

Таблица 2

ПИ и валентные МО винилферроцена в симметрии C_v по результатам расчетов методом ТФП (B3LYP/6-31G(d))

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
					Fe	R	
I	6,85	6,83	-5,15	1,68	40,0	2,0	$3d_{x^2-y^2}(\text{Fe}) + \pi^*(\text{C}_p)$
			-5,21	1,62	48,0	0,1	
II	7,15	7,17	-6,03	1,14	67,0	9,3	$3d_{z^2}(\text{Fe})$
III	8,31	8,33	-6,13	2,20	57,5	15,5	$b_1(\text{C}_p) - \pi(\text{C}=\text{C})$
IV	8,89	8,85	-6,72	2,13	5,9	0,2	$a_2^+(\text{Fe})$
		9,21	-7,07	2,14	23,5	4,7	$b_1(\text{C}_p')$
		9,46	-7,24	2,22	26,4	0,1	$a_2^-(\text{Fe})$
VI	10,31	10,41	-8,07	2,24	7,5	43,3	$b_1(\text{C}_p) + \pi(\text{C}=\text{C})$

Пр и м е ч а н и е . * Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

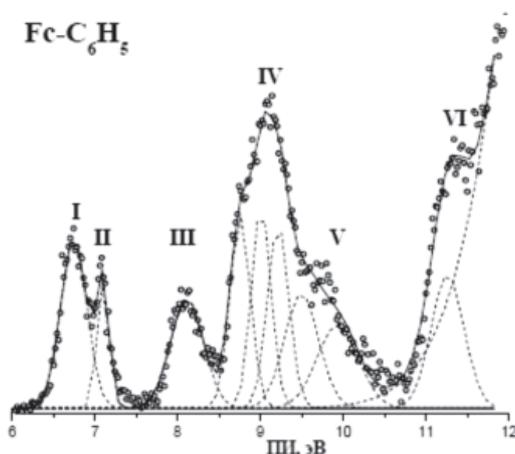


Рис. 4. HeI-фотоэлектронный спектр фенил-ФЦ

Таблица 3

ПИ и валентные МО фенилФЦ в симметрии C_1 согласно расчетам методом ТФП (V3LYP/6-31G(d))

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	D_K , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
					Fe	R	
I	6,74	6,74	-5,14	1,60	42,7	2,5	$3d_{x^2-y^2}$ (Fe) $3d_{xy}$ (Fe)
			-5,20	1,54	44,8	0,5	
II	7,09	7,09	-6,11	0,98	81,9	4,8	$3d_{z^2}$ (Fe)
III	8,04	8,09	-5,96	2,13	28,5	33,1	$b_1(C_p) - b_1(Ph)$
IV	9,08	8,75	-6,67	2,08	3,4	40,3	$a_2^+(Fe) - a_2(Ph)$ $a_2(Ph) + a_2^+(Fe)$ $b_1(C_p')$ $a_2^-(Fe)$
		9,01	-6,78	2,23	3,1	55,3	
		9,21	-7,03	2,18	18,3	9,9	
		9,49	-7,23	2,26	30,2	0,5	
V	10,31	10,41	-8,07	2,24	7,5	43,3	$b_1(C_p) + b_1(Ph)$

Пр и м е ч а н и е . * Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

Стирилферроцен

Замена фенильной группы на стирильную приводит к увеличению количества π -полос в фотоэлектронном спектре до 7. Ионизация этих семи π -МО формирует центральную зону ФЭ спектра в области 7,5–11,0 эВ. Величина энергетического расщепления «активных» МО в стирилферроцене (полосы III и V) прекрасно описывается разностью расчетных энергий МО, которая равна 2,72 эВ и совпадает с экспериментальным значением (табл. 4).

Ионизация 5 неактивных, т.е. практически не участвующих в π - π -взаимодействии молекулярных орбиталей формирует интенсивную центральную ФЭ полосу IV. Энергии этих пяти МО, как и в случае других сопряженных ферроценов, оказались расположенными в достаточно узком энергетическом диапазоне 6,7–7,3 эВ, соответствующем энергиям МО $1e_{1g}$ и $1e_{1u}$ – МО свободного ферроцена. HeI-фотоэлектронный спектр стирилферроцена представлен на рис. 5.

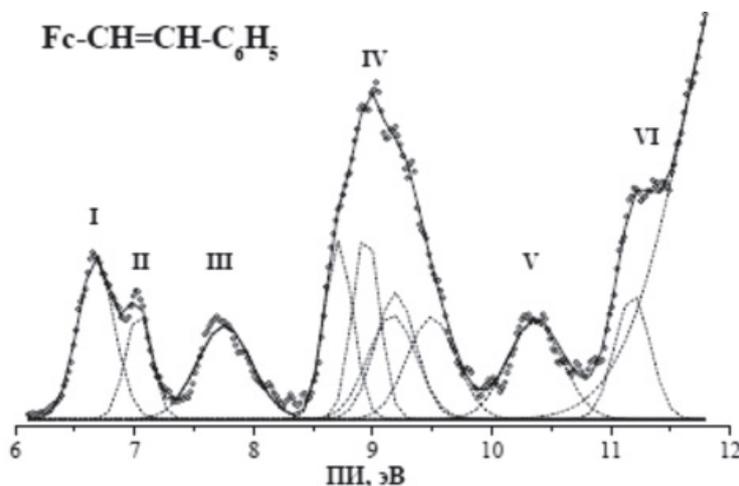


Рис. 5. HeI-фотоэлектронный спектр стирилферроцена

В табл. 4 представлены ПИ, значения максимумов гауссовских компонент – ПИ*, энергии МО, величины дефекта Купманса, характер МО и вклады в МО $3d$ Fe АО и $2p$ C АО стирильного фрагмента. Анализ табл. 4 показывает, что первые 3 МО, состоящие преимущественно из $3d$ -АО Fe, имеют D_K

порядка 1,0–1,6 эВ. Отметим, что энергии МО всех последующих семи π -МО отличаются от экспериментальных ПИ на постоянную величину $2,1 \pm 0,1$ эВ независимо от вклада АО Fe. Эти значения D_K согласуются с данными для всех рассмотренных ранее производных ферроцена.

Таблица 4

Валентные МО Fe–CH = CH–C₆H₅ в симметрии C₁ согласно расчетам методом ТФП (B3LYP/6-31G(d))

Полоса	ПИ, эВ	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	D _к , эВ	Вклады АО в МО (%)		Характер МО
					Fe	R	
I	6,67	6,67 6,67	-5,09 -5,23	1,58 1,44	37,6 46,8	10,1 0,4	3d _{x²-y²} (Fe) 3d _{xy} (Fe)
II	7,01	7,01	-6,12	0,89	91,0	1,2	3d _{z²} (Fe)
III	7,67	7,75	-5,62	2,13	21,8	36,5	b ₁ (C _p) – π(C = C) + b ₁ (Ph)
IV	9,03	8,72 8,92 9,05 9,23 9,49	-6,73 -6,74 -6,92 -7,26 -7,28	1,99 2,18 2,13 1,97 2,21	0,1 5,8 8,8 24,8 21,7	98,3 1,8 22,7 3,9 22,2	a ₂ (Ph) a ₂ ⁻ (Fc) b ₁ (C _p) a ₂ ⁻ (Fc) b ₁ ⁻ (Fc) – b ₁ (Ph)
V	10,29	10,36	-8,34	2,02	4,1	65,8	b ₁ (C _p) + π(C = C) + b ₁ (Ph)

Пр и м е ч а н и е . * Вертикальные потенциалы ионизации, соответствующие максимумам ГФ.

Дефект Купманса

Данные табл. 2–6 свидетельствуют о том, что для МО с большими или доминирующими вкладами 3d АО Fe (70–90%) характерны усреднённые значения дефекта Купманса – 1,63 ± 0,10 эВ для МО 3d_{x²-y²,xy}-типа и 1,01 ± 0,08 эВ для МО 3d_{z²}-типа, в то время как для МО π-типа с небольшими

(от 0 до 30%) вкладами 3d АО Fe дефект Купманса практически постоянен и равен 2,18 ± 0,10 эВ. На рис. 6 представлена зависимость D_к от вклада 3d-АО Fe в МО сопряженных ферроценов. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией D_к = 2,44 – 0,018 · N(3d Fe), R = 0,999.

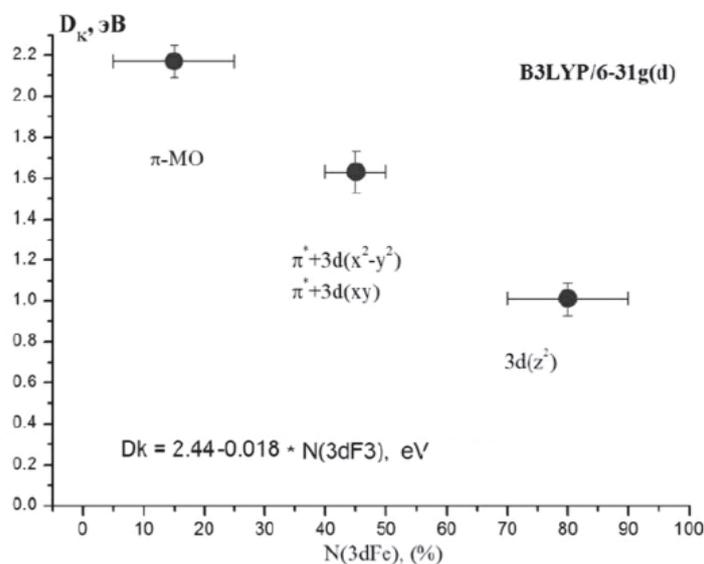


Рис. 6. Зависимость D_к от вклада 3d-АО Fe в МО сопряженных ферроценов

Характеризуя полученные результаты, можно утверждать, что установленные закономерности поведения D_к позволяют до-

статочно просто оценивать вертикальные ПИ в изучаемом классе соединений с экспериментальной точностью. Действитель-

но, для расчета вертикальных ПИ в соответствии с уравнением

$$\text{ПИ}_i = -\varepsilon_i + D_K$$

необходимо провести расчет одноэлектронных энергий МО (энергий Кона – Шема) методом V3LYP/6-31G(d), определить относительный вклад 3d АО Fe в каждую валентную МО КШ и выбрать соответствующее значение дефекта Купманса для каждой МО в соответствии с линейным уравнением $D_K = 2,44 - 0,018 \cdot N(3d\text{Fe})$.

Выводы

В работе было показано, что энергии МО, рассчитываемые в рамках ограниченного метода ТФП в приближении V3LYP/6-31G(d), могут описывать экспериментальные потенциалы ионизации производных ферроцена с точностью до энергетической поправки D_K , зависящей от вклада 3d-АО железа в МО, что позволяет более обоснованно интерпретировать ФЭ спектры комплексов переходных металлов.

Список литературы/References

1. Bildstein B., Loza O., Chizhov Yu., *Organometallics*, 2004. Vol. 23, no.8, pp. 1825–1835.

2. Boccia A., Marrani A.G., Stranges S., Zanoni R., Alagia M., Iozzi M. F., and Cossi M., *Journal of Physics: Conference Series*, 2008. Vol.100, no.052069, pp. 1–4/

3. Chermette H., *Coordination Chemistry Reviews*, 1998. Vol. 178-180, pp. 699–721.

4. Chong D.P., Gritsenko O.V., and Baerends E.J., *J. Chem. Phys.*, 2002. Vol. 116, no.5, pp. 1760–1772.

5. Jursic B.S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2000. Vol. 497, pp. 65–73.

6. Jursic B.S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998. Vol. 452, pp. 145–152.

7. Hamel S., Duffy P., Casida M.E., Salahub D.R. *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.*, 2002. Vol. 123, pp. 345–363.

8. Khvostenko V.I., Asfandiarov N.L., *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.*, 1993. Vol. 63, pp. 419-429.

9. Plashkevych O., Agren H., Karlsson L., Pettersson L.G.M., *J. Elec. Spectr. Relat. Phenom.*, 2000. Vol. 106, pp. 51–63.

10. Zhan Ch-G., Nichols J.A., and Dixon D.A., *J. Phys. Chem. A.*, 2003. Vol.107, pp. 4184–4195.

Рецензенты:

Рябчук В.К., д.ф.-м.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург;

Барабан А.П., д.ф.-м.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 05.08.2014.