

Введение В настоящее время квантовая химия широко применяется не только для изучения структуры и электронного строения отдельных молекул, но и для решения таких сложных химических проблем, как сольватация молекул и ионов (см., например, [1-8]), адсорбция молекул и ионов на различных поверхностях [9-13], межмолекулярные взаимодействия, в частности, взаимодействия супрамолекулярного характера [14-20], магнитные свойства молекул [21,22] и другие. Хорошо известно, что точность квантово-химических расчетов зависит не только от уровня использованного метода, но и выбора атомного базисного набора для аппроксимации атомных орбиталей, причем единственным критерием его надежности является, в конечном итоге, степень достигнутого согласия с экспериментом. К сожалению, не всегда тщательно подобранные атомные базисные наборы для одних молекулярных систем, оказываются приемлемыми для расчетов других систем, а поэтому выбор базисных наборов не является универсальным подходом. В решении приведенных выше химических проблем важным является выбор такого атомного базиса, который бы не только адекватно описывал специфику распределения электронной плотности в молекуле, но и его реакцию на внешнее возмущение, каковым может быть как внешнее электрическое поле, так и межмолекулярное (например, индукционное) взаимодействие. В определенной степени характеристикой, определяющей такие свойства молекулы, является ее статическая электронная поляризуемость. Поэтому мы посчитали целесообразным выполнить тестовый расчет статической электронной поляризуемости на примере молекулы ферроцена, для которой имеются экспериментальные данные и которая имеет нетривиальное зарядовое распределение, связанное с ее p -электронной системой. Методика расчётов Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 09 [23] методом функционала плотности в версии B3LYP (гибридный обменный трехпараметрический функционал Бекке [24] и нелокальный корреляционный функционал Ли, Янга и Парра [25]). В качестве атомных базисных наборов использовались двухкратно и трехкратно валентно-расщепленные базисные наборы, включающие диффузные компоненты примитивных гауссовых функций, а также поляризационные орбитали атомов. Отсутствие мнимых значений в спектре частот нормальных колебаний свидетельствовало о том, что оптимизированные структуры соответствуют минимуму энергии на полной поверхности потенциальной энергии. Проведенные расчеты главных компонент тензора статической электронной поляризуемости молекулы ферроцена сравнивались с экспериментальными данными. Из проведенного термодинамического расчета с использованием термальных поправок рассчитывались газофазные стандартные свободные энергии Гиббса, на основе которых рассчитывался адиабатический потенциал ионизации ферроцена как разности полных энергий Гиббса катиона ферроцена и его молекулы. Результаты расчётов и обсуждение В кристаллическом состоянии

структура молекул ферроцена $(p-C_5H_5)_2Fe$ (или $Fe(Cp)_2$), как и некоторых других металлоценов, имеет форму пентагональной антипризмы (рисунок) и относится к точечной группе симметрии D_{5d} [26,27]. Далее мы будем использовать для ферроцена упрощенное обозначение Fc. Для молекулы Fc с точечной группой симметрии D_{5d} экспериментально измеряемыми являются инварианты тензора статической электронной поляризуемости, которые представляют собой комбинации диагональных компонент этого тензора: $a(0) = (2a_{xx} + a_{zz})/3$, $Da(0) = a_{zz} - a_{xx}$. Рис. 1 - Сэндвичеобразная структура молекулы ферроцена $(p-C_5H_5)_2Fe$ с точечной группой симметрии D_{5d}

Результаты расчетов диагональных компонент тензора электронной поляризуемости и соответствующих инвариант в сравнении с экспериментальными данными [28] приведены в таблице 1. Таблица 1 - Диагональные компоненты и инварианты тензора статической электронной поляризуемости молекулы ферроцена, рассчитанные методом функционала плотности B3LYP с различными атомными базисами

Атомный базис	$a(0)$	$Da(0)$
6-31+G(d,p)	111.97	143.49
6-31++G(d,p)	112.28	143.93
6-311+G(d,p)	112.49	145.38
6-311++G(d,p)	112.77	145.57
6-311+G(2d,p)	112.94	146.58
6-311++G(2d,p)	113.21	146.66
6-311+G(2d,2p)	113.09	146.90
6-311++G(2d,2p)	113.29	147.00
6-311+G(df,pd)	112.25	145.01
6-311++G(df,pd)	112.50	145.24
6-311+G(2df,pd)	112.86	146.24
6-311++G(2df,pd)	113.10	146.37
6-311+G(3d,2p)	113.71	147.68
6-311++G(3d,2p)	113.91	147.59
6-311+G(3df,2p)	113.57	147.37
6-311++G(3df,2p)	113.77	147.30
6-311+G(3d,3p)	113.92	147.94
6-311++G(3d,3p)	114.05	147.87
Эксперимент [28]	126.13	126.13

Как видно из приведенных данных, с расширением базисного набора наблюдается тенденция к сближению рассчитанных и экспериментальных значений $a(0)$ и $Da(0)$. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для атомных базисов 6-311+G(3d,2p), 6-311++G(3d,2p), 6-311+G(3d,3p) и 6-311++G(3d,3p) (в таблице выделены жирным шрифтом). Поскольку использование базисов 6-311+G(3d,3p) и 6-311++G(3d,3p) требует существенно больших затрат компьютерного времени, для квантово-химических расчетов вполне приемлемым можно считать трехкратно валентно-расщепленный атомный базис 6-311+G(3d,2p). В [26,27] приведены результаты ранних теоретических и экспериментальных работ по электронному строению ферроцена. Квантово-химические расчеты [26] привели к электронной конфигурации основного состояния ферроцена $(e_2g)^4(a_1g)^2$ с термом основного состояния $1A_1g$ (суммарный спин $S=0$, синглетное состояние). Однако высказывались соображения о том, что к этой электронной конфигурации очень близка по энергии конфигурация $(a_1g)^2(e_2g)^4$. Например, в работе [29] экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии по относительной интенсивности электронных полос удалось интерпретировать лишь при условии,

что порядок энергетических электронных уровней отвечает конфигурации $(a1g)^2(e2g)^4$. Проведенные нами расчеты на уровне B3LYP/6-311+G(3d,2p) молекулы ферроцена также указывают на электронную конфигурацию основного состояния $(a1g)^2(e2g)^4$ как энергетически наиболее выгодную. Интересно отметить, что для феррициний-иона Fc^+ (суммарный спин $S=1/2$, дублетное состояние) наши расчеты показали обращенный порядок уровней, т.е. конфигурацию $(e2g)^4(a1g)^1$ с одним неспаренным электроном (терм основного состояния $2A1g$), т.е. в соответствии с более ранними квантово-химическими расчетами [26]. Рассчитанные для ферроцена длины связей Fe-C и C-C составляют соответственно 0.2052 и 0.1428 нм и находятся в прекрасном согласии с экспериментальными значениями 0.2051 и 0.143 нм для кристаллического ферроцена [27]. Для феррициний-иона расчеты дают значения длин связей $R(Fe-C)=0.2071$ нм и $R(C-C)=0.1429$ нм. Незначительное удлинение связи Fe-C в этом случае объясняется тем, что ионизация молекулы ферроцена связана с удалением электрона с ее верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), которая, как показывает анализ расчета, имеет связывающий характер. Из экспериментальных данных известны также значения адиабатического потенциала ионизации $IPad$ газофазной молекулы ферроцена (6.72 эВ, [29,30]) и вертикального потенциала ионизации $IPvert$ (6.86 эВ, [31]). Проведенные нами квантово-химические расчеты этих характеристик ферроцена дают следующие значения: $IPad(Fc)=6.724$ эВ, $IPvert(Fc)=6.903$ эВ. Как можно видеть, использованный нами квантово-химический уровень расчета B3LYP/6-311+G(3d,2p) и для этих характеристик дает вполне удовлетворительное согласие с приведенными выше экспериментальными значениями. Заключение

Проведенные квантово-химические расчеты статической электронной поляризуемости ферроцена в рамках теории функционала плотности в версии B3LYP с использованием различных валентно-расщепленных атомных базисов показали, что вполне удовлетворительное согласие с экспериментом может быть достигнуто с применением базиса 6-311+G(3d,2p). Расчетный уровень B3LYP/6-311+G(3d,2p) дает также хорошие результаты для структурных и ионизационных параметров ферроцена, а поэтому может быть рекомендован для расчетов других металлоценов и их производных, а также молекул с подобными p-электронными системами.