

تجزیه و تحلیل توزیع حفره-الکترون برای اثر انتقال بار در کاتالیزور نوری کمپلکس آلی-فلزی نیکل

سارا فخرایی^{۱*}

مشخصات نویسنده اول

۱ و * - دانشیار، شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور تهران، ایران
fakhraee@pnu.ac.ir: رایانامه

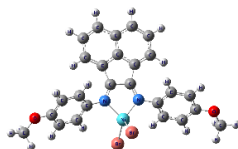
واژگان کلیدی: کاتالیزور نوری، کمپلکس نیکل، توزیع چگالی الکترونی، انتقال حفره-الکترون، TDDFT

۱- مقدمه

در سال های اخیر، کمپلکس های نیکل به شدت مورد استقبال گروه های تحقیقاتی در واکنش های کاتالیز دوگانه نوری قرار گرفته اند. کمپلکس های نیکلی که دارای لیگاندهای مختلفی مانند bipyridyl و bisimine acetonaphthene (BIA) می باشند، عملکردهای کاتالیزوری قابل توجهی در هر دو واکنش های فتوشیمیایی و حرارتی دارند. اکثر مطالعات واکنش های فوتوکاتالیستی کمپلکس های نیکل بر روی آنهایی که حاوی لیگاندهای بی پیریدیل هستند متمرکز شده است. این مطالعه به بررسی اولین نمونه سنتز و گزارش شده از یک کمپلکس نیکل حاوی BIA به عنوان یک کاتالیزور در تسهیل واکنش های آلی چندجزئی می پردازد که از واکنش BIA با NiBr_2 به دست آمده است [1]. در این تحقیق، ساختار الکترونی Ni(BIA)Br_2 را با استفاده از روش تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT) و مفاهیم انتقال در اربیتال های حفره-الکترون بررسی خواهیم کرد تا به چگونگی و ماهیت انتقال بار الکترونی را در این ترکیب کاتالیزوری آلی-فلزی پی ببریم.

۲- روش محاسبات

کلیه محاسبات شامل بهینه سازی ساختار هندسی، محاسبه فرکانس های ارتعاشی و در سطح محاسباتی تابعی چگالی $\omega\text{B97/Def2SVP}$ توسط برنامه Gaussian16 در حلال دی متیل فراماید (DMF) انجام گردید. ساختار هندسی کمپلکس شکل ۱ مشاهده می شود. روش تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT) برای محاسبه طیف جذبی UV/Vis و انتقال های الکترونی به کار گرفته شد. برنامه Multiwfn Version3.8 جهت آنالیز تابع موج و نقشه توزیع حفره-الکترون به کار گرفته شد.

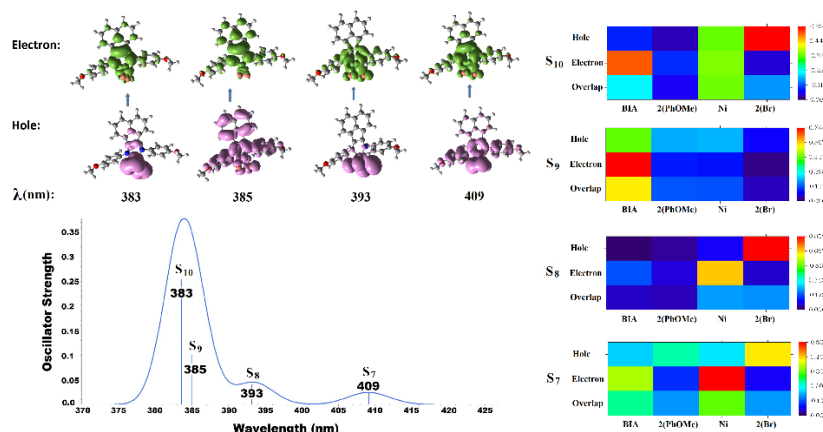


شکل ۱: ساختار هندسی بهینه شده مولکول Ni(BIA)Br_2

۲- بحث و نتیجه گیری

شکل ۲ طیف UV/Vis، انتقال های الکترونی و سطوح اربیتال های حفره-الکترون مربوط به هر باند جذبی را به همراه نقشه توزیع حفره-الکترون برای قطعات ساختاری کمپلکس Ni(BIA)Br_2 نمایش می دهد. در این مطالعه کمپلکس به چهار قطعه ساختاری (شامل ۱: BIA، ۲: PhOMe، ۳: Ni و ۴: اتم های Br) تقسیم گردید. در شکل ۱، سطوح حفره و الکترون نشان

می‌دهد که حفره‌ها بیشترین توزیع را روی اتم‌های Br دارند، درحالی‌که الکترون‌ها بر گروه BIA و اتم Ni جایگزین شده‌اند. بررسی نقشه حرارتی حفره-الکترون در شکل ۲ و جدول ۱ تایید می‌کند که در سه انتقال $S_0 \rightarrow S_{10}$ ، $S_0 \rightarrow S_8$ و $S_0 \rightarrow S_7$ سطوح حفره را بر روی اتم‌های Br مستقر گردیده‌اند، در حالی‌که سطوح الکترون در انتقال‌های $S_0 \rightarrow S_9$ و $S_0 \rightarrow S_{10}$ بر روی گروه BIA و در دو انتقال $S_0 \rightarrow S_8$ و $S_0 \rightarrow S_7$ روی اتم Ni جایگزین شده است.



شکل ۲: طیف UV-Vis و سطوح حفره/الکترون به همراه نمایش نقشه توزیع حفره-الکترون برای اجزای کمپلکس Ni(BIA)Br₂

با در نظر گرفتن سهم حفره و الکترون برای چهار قطعه کمپلکس و شاخص‌های بزرگی طول انتقال بار D ، وسعت همپوشانی حفره و الکترون S_r ، میزان توزیع متوسط حفره و الکترون H ، و شاخص درجه جدایی حفره و الکترون در جهت انتقال بار t در جدول ۱، ماهیت انتقال به عنوان انتقال $S_0 \rightarrow S_{10}$ از نوع لیگاند به لیگاند (LLCT) شناسایی شده است. انتقال در طول موج‌های ۳۹۳ و ۴۰۹ شامل حرکت چگالی الکترون از حفره متمرکز بر روی اتم‌های Br به فلز نیکل است (به ترتیب با ۶۸.۹۶٪ و ۵۰.۸۸٪ سهم الکترون) از نوع لیگاند به فلز نیکل LMCT شناسایی می‌شود. به طور کلی، تجزیه و تحلیل حفره-الکترون برای Ni(BIA)Br₂ نشان می‌دهد که قسمت عمده برانگیختگی‌ها در این مولکول از لیگاندها به فلز نیکل هستند.

جدول ۱: سهم قطعات Ni(BIA)Br₂ در حفره و الکترون، همپوشانی حفره-الکترون، اختلاف الکترون-حفره (همه به درصد)، بزرگی انتقال بار (D)، وسعت همپوشانی حفره و الکترون (S_r)، توزیع متوسط حفره و الکترون (H)، درجه جدایی حفره و الکترون (t)، نوع انتقال بار.

Excitation	Fragment	Hole	Electron	Overlap	Diff.	$D(\text{\AA})$	$S_r(\text{a.u.})$	$H(\text{\AA})$	$t(\text{\AA})$	Type
$S_0 \rightarrow S_{10}$	BIA	8.13	50.42	20.24	42.29	1.82	0.58	2.40	0.23	CT
	2(PhOMe)	3.05	8.56	5.11	5.52					
	Ni	33.39	34.87	34.12	1.84					
	2Br	55.22	3.98	14.83	-51.24					
$S_0 \rightarrow S_9$	BIA	44.38	74.58	57.53	30.2	0.328	0.71	3.00	-1.76	LE
	2(PhOMe)	22.02	10.42	15.15	-11.6					
	Ni	22.56	9.89	14.94	-12.67					
	2Br	7.78	2.53	4.43	-5.25					
$S_0 \rightarrow S_8$	BIA	1.9	16.97	5.68	15.07	1.72	0.41	1.98	0.70	CT
	2(PhOMe)	3.5	6.56	4.79	3.06					
	Ni	8.3	68.96	23.92	60.66					
	2Br	85.85	5.84	22.4	-80.01					
$S_0 \rightarrow S_7$	BIA	16.66	34.15	23.86	17.49	1.08	0.65	2.68	0.54	CT
	2(PhOMe)	23.26	8.06	13.7	-15.2					
	Ni	18.02	50.88	30.28	32.86					
	2Br	39.42	4.85	13.82	-34.57					

منابع و مراجع

[1] Bashiri, M., Hosseini-Sarvari, M., Fakhraee, S., (2024), A new dual nickel/ferrocenyl-chalcone as photoredox catalyst along with DFT studies for the three-component domino performance, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 451, 115494.