

# H<sub>3</sub>PAuPh 与 (H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 光谱性质的密度泛函研究\*

矫玉秋 赵 昆<sup>†</sup> 卢贵武

(中国石油大学数理系, 北京 102249)

(2007 年 6 月 6 日收到, 2007 年 7 月 9 日收到修改稿)

用密度泛函(DFT)方法优化了配合物 H<sub>3</sub>PAuPh(**a**) (H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**b**) 的基态的几何结构,并用含时密度泛函方法计算了它们的吸收光谱.结果表明配合物 **a** 与 **b** 的最低能量吸收谱线的波长分别为 257.5 nm 和 307.6 nm,皆具有 (C 2p)→Au(6p)电荷转移参与下的 p<sub>π</sub>(芳环)→p<sub>π</sub><sup>\*</sup>(芳环)跃迁本质,并伴有 Au(5d)→Au(6p)的金属中心电荷转移性质.配合物 **b** 是由两个配合物 **a** 相连接而成,配合物 **b** 的分子轨道也是由配合物 **a** 的分子轨道组合而成.由于轨道组合中存在 p<sub>π</sub><sup>\*</sup> 或 p<sub>π</sub> 相互作用,配合物 **b** 的最低能量吸收谱线的波长大于配合物 **a** 的相应值.

关键词:激发态,光谱,密度泛函, AuPH<sub>3</sub>

PACC: 3130J, 3150, 3310, 3690

## 1. 引言

由于 Au 配合物具有独特的光谱性质,近年来引起了广大科研工作者的强烈兴趣<sup>[1-9]</sup>. [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 离子具有与 H<sup>+</sup> 相似的外层电子结构,能够发生 H<sup>+</sup> 参与的各种反应,例如与炔基、芳香基结合生成 H<sub>3</sub>PAuPh, H<sub>3</sub>PAuC≡CAuPH<sub>3</sub> 等 Au 的配合物<sup>[10-21]</sup>. Che 等<sup>[10,19,21]</sup>对具有 [Au(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 的系列有机配体发光配合物的合成、结构、发光性质进行了实验研究,论述了分子结构与光谱性质的关系并说明其光谱具有 (ππ<sup>\*</sup>) 性质;但是相关的理论支持却不充分.我们以 H<sub>3</sub>PAuPh(**a**) 和 (H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**b**) 为研究对象,用密度泛函方法得出 Au 芳香基配合物的激发态性质与光谱属性.

## 2. 计算方法

采用密度泛函方法(DFT)计算了 H<sub>3</sub>PAuPh(**a**), (H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**b**) 与 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(**c**) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(**d**) 的

基态的几何结构,并用含时密度泛函方法(TD-DFT)计算了它们的吸收光谱.计算中采用 LANL2DZ 基组, Au 和 P 采用 Hay 与 Wadt<sup>[22,23]</sup> 的准相对论赝势,对 Au 和 P 原子分别使用 19 个和 5 个价电子.为提高准确度,对 Au 和 P 分别加入一个 *f* 函数(α<sub>*f*</sub> = 0.2) 和一个 *d* 函数(α<sub>*d*</sub> = 0.34)<sup>[24-26]</sup>.计算中,对 **a**, **b** 与 **c**, **d** 分别采用 C<sub>*s*</sub>, C<sub>*2*</sub> 与 D<sub>*6h*</sub>, D<sub>*2*</sub> 对称性. Häberlen 和 Rösch<sup>[27]</sup> 证明在 Au 配合物中, PH<sub>3</sub> 可以代替 PMe<sub>3</sub> 和 PPh<sub>3</sub> 等基团,能够得到令人满意的结果; Bruce<sup>[28]</sup> 和他的合作者<sup>[29-31]</sup> 在研究 Au 配合物中也成功地使用了这种模型.我们的工作中用 H 原子代替 P 配体上的 Ph, Bu 等大取代基进行理论研究,计算使用的基组为 Au(8s6p3d1f/3s3p2d1f), H(3s2p1d/2s2p1d), (C 10s5p/3s2p) 和 H(4s/2s). 所有的计算均采用 Gaussian98 程序<sup>[32]</sup>.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. H<sub>3</sub>PAuPh 与 (H<sub>3</sub>PAu)<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 基态的几何构型

使用密度泛函方法(DFT)优化了 **a**, **b** 与 **c**, **d** 配

\* 国家自然科学基金(批准号: 50672132, 60778034), 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 107020) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhk@cup.edu.cn

合物的基态几何结构. 配合物 **a**, **b** 构型见图 1, 计算

表明配合物 **a**, **b** 分别具有  ${}^1A'$  和  ${}^1A$  对称性.

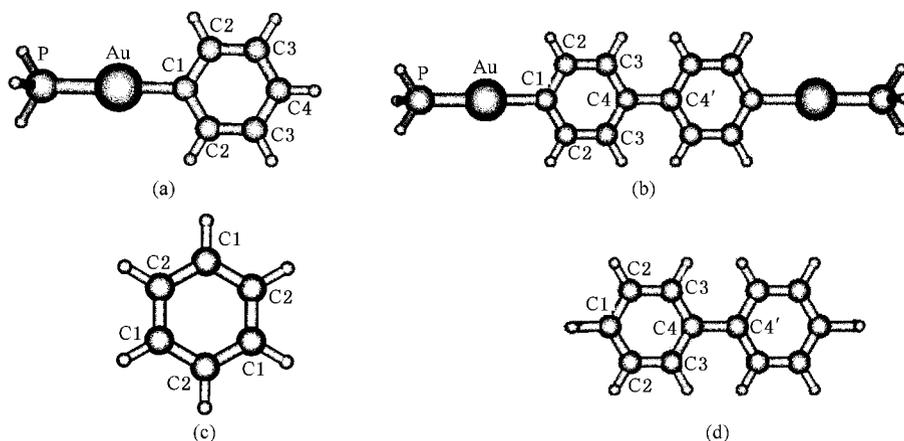


图 1  $H_3PAuPh$ (**a**) ( $(H_3PAu)_2(1,4-C_6H_4)_2$ )(**b**) 与  $C_6H_6$ (**c**) ( $C_6H_5$ )(**d**) 的几何结构

$H_3PAuPh$  (**a**) ( $(H_3PAu)_2(1,4-C_6H_4)_2$ )(**b**) 的基态几何结构的主要键长参数列于表 1. 计算得出在基态几何结构中 **a**, **b** 的 Au—C 的键长分别为 0.2050, 0.2054 nm, 实验测得  $(Ph_3P)AuPh$  ( $(Ph_3P)Au[C_6H_5(2,6-\{CH_2NMe_2\}_2)]$ ) 与  $({}^tBu)_3PAuPh$  的 Au—C 键长分别为 0.2045<sup>[10]</sup>, 0.2055<sup>[11]</sup>, 0.2055 nm<sup>[12]</sup>, 计算结果与实验值符合很好. 配合物 **a**, **b** 的 Au—P 键长的计算值分别为 0.2389, 0.2392 nm, 这与实验测量值 0.2296 nm ( $(Ph_3P)AuPh$ <sup>[10]</sup>), 0.2305 nm ( $({}^tBu)_3PAuPh$ <sup>[11]</sup>), 0.2282 nm ( $(Ph_3P)Au[C_6H_5(2,6-\{CH_2NMe_2\}_2)]$ <sup>[12]</sup>) 相当.

计算得到的 **c** 的相邻 C 原子间 C—C 键的长度为 0.1408 nm, 与此相比 **a** 的相邻 C 原子间 C—C 键略有增长; 计算得到的 **d** 的相邻 C 原子间 C—C 键长列于表 1, 与此相比 **b** 的相邻 C 原子间 C—C 键有所增长. 这说明 Au 的作用减弱了配体内部的成键作用. 这是由于 Au 的较强的相对论效应使富电子基团苯基上的电子部分的转移到了 Au 的轨道上, 因此在 **a**, **b** 中的苯基结构相对松散, **a**, **b** 苯基中的 C—C 的键相对于苯分子变弱.  $(Ph_3P)AuPh$ <sup>[10]</sup> 的苯基中相邻 C 原子间距离、 $[Au(2,5-Me_2C_6H_3)Cl_2(lut)]$ <sup>[15]</sup> 的苯基中相邻 C 原子间距离、 $[XyNC-Au-C \equiv C-C_6H_4-NO_2]$ <sup>[16]</sup> 的苯基中相邻 C 原子间距离、 $[Au_2(C \equiv CPh)_2(\mu-C \equiv N-(t-Bu)_2C_6H_2N \equiv C)]$ <sup>[17]</sup> 的苯基中相邻 C 原子间距离与我们的计算值相符;  $[PhC \equiv CAuP(i-Pr)_2C_6H_4-C_6H_4(i-Pr)_2PAuC \equiv CPh]$ <sup>[18]</sup> 内的两个苯基之间相邻 C 原子间的 C—C 键长为 0.1528 nm, 这与我们的计算值

0.1500 nm (**b**, C4—C4') 十分接近.

表 1  $H_3PAuPh$ (**a**) ( $(H_3PAu)_2(1,4-C_6H_4)_2$ )(**b**) 与  $C_6H_5$ (**d**) 的基态几何结构

键长/nm	<b>a</b>			<b>b</b>	<b>d</b>
	${}^1A'$	实验		${}^1A$	${}^1A$
		$(Ph_3P)AuC_6H_5$	$({}^tBu)_3PAuPh$		
Au—P	0.2389	0.2296	0.2305	0.2392	
Au—C	0.2050	0.2045	0.2055	0.2054	
C1—C2	0.1419			0.1417	0.1412
C2—C3	0.1409			0.1406	0.1406
C3—C4	0.1408			0.1417	0.1412
C4—C4'				0.1500	0.1500

实验测得  $(Ph_3P)AuPh$ <sup>[10]</sup>,  $({}^tBu)_3PAuPh$ <sup>[11]</sup>,  $[(Ph_3P)Au[C_6H_5(2,6-\{CH_2NMe_2\}_2)]]$ <sup>[12]</sup> 的 P—Au—C 键角值分别为  $175.5^\circ, 177.7^\circ, 178.6^\circ$ . 文献表明,  $[Au(C_6H_5\{CH_2NMe_3\}_2-2,6)I]$ <sup>[13]</sup> 的键角 I—Au— $C_{aryl}$  接近  $180^\circ$  [ $(Ar)Au(C \equiv C)H$ ]  $Ar = C_6F_5, C_6H_2(NO_2)_3-2,4,6$ <sup>[14]</sup> 的键角  $C_{alkynyl}-Au-C_{aryl}$  也接近  $180^\circ$ . 实验测得类似的含芳香基的 Au 配合物<sup>[10-16, 19-21]</sup> 分子整体上都是十分接近直线型的链状结构, 主链上的键角都在  $173.8-179.0^\circ$  之间, 因此在计算中我们把配合物 **a** 和 **b** 设定为主链为直线结构的几何构型, P—Au—C 键角值都为  $180.0^\circ$ .

以上表明理论计算值与实验值基本一致, 但还有一些微小的差别, 这是因为在理论计算中用 H 原子取代了 Ph,  ${}^tBu$  等进行计算而产生的误差.

计算表明配合物 **a** 与 **b** 中的 Au 原子和相邻苯

环在同一平面内. 而从 **b** 的基态几何构型下的最高能量占据轨道(HOMO)电子云图(图 2)中可以看出相邻的两个苯基之间存在少量的  $p_{\pi}$  成键作用, 两个苯基不在同一平面内而发生  $37.8^\circ$  二面角的扭曲. 相似的 **d** 的两个苯基所在平面也形成了  $37.9^\circ$  的二面角, 与配合物 **b** 的两个苯基所在平面形成的  $37.8^\circ$  二面角十分接近.



图 2  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)_2$  (**b**) 在基态几何构型下的最高能量占据轨道电子云图

对比配合物 **a**, **b** 的几何结构, 我们发现 **b** 分子是由两个 **a** 分子连接形成的, 但在基态几何结构中两分子的基态电子密度大致相同, 这使得 **a**, **b** 在基态几何结构中的键长大致相同.

### 3.2. $\text{H}_3\text{PAuPh}$ 与 $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)_2$ 的吸收光谱

在基态几何构型的基础上, 我们用含时密度泛函方法(TD-DFT)计算了配合物 **a**, **b** 与 **c**, **d** 的吸收光谱. 表 2 给出了 **a**, **b** 与 **c**, **d** 的部分分子轨道的组成成分.

计算表明 **a** 的最低能量吸收光谱的光谱值为  $257.5\text{ nm}$ , 这与实验测量值  $275\text{ nm}^{[10]}$  是十分接近的. 计算得出 **c** 的最低能量吸收光谱为  $171.7\text{ nm}$ , 这表明 Au 的参与导致分子的光谱红移约  $90\text{ nm}$ . **a** 的  $257.5\text{ nm}$  光谱对应的跃迁主要由  $34a$  (最高能量占据轨道, HOMO)  $\rightarrow 35a$  (最低能量空轨道, LUMO) 激发组态贡献, 其系数为  $0.66034$ . 在表 2 中, 我们列出了部分分子轨道成分. 在第  $34a$  轨道(HOMO)中, Au 原子的 d 轨道共占有  $10.9\%$  的成分, C 原子 p 轨道共占  $87.2\%$ , 其中与 Au 原子在同一直线上的 C1 与 C4 原子的 p 轨道所占比率总体上较大. 在第  $35a$  (LUMO)内 Au 原子的 p 轨道所占比率为  $22.4\%$ , Au 原子的 d 轨道仅占  $1.3\%$ , C 原子的 p 轨道所占比率明显减少, 而且总体上与 Au 原子在同一直线上的 C1 与 C4 原子的 p 轨道所占比率变化差值相应地比 C2 与 C3 原子的大. 表 2 说明在吸收中每个 Au 原子

的 p 轨道增加电子, 每个 Au 原子的 d 轨道电子减少, 每个苯基(主要是 C 原子)都减少电子. 因为我们指认此最低能量吸收光谱为  $\text{C}(2p) \rightarrow \text{Au}(6p)$  轨道跃迁, 归结为 LMCT, 并伴有  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  跃迁, 即 MCCT.

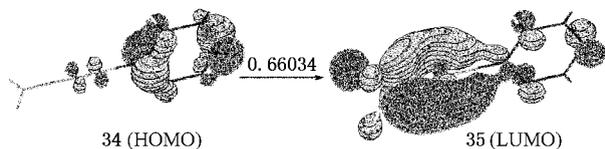
表 2 表明 **a** 的  $257.5\text{ nm}$  吸收光谱是苯基内电荷转移跃迁贡献, 并有一定的 Au 的参与. 在图 3 中, 我们给出了该吸收的电子云图. 在  $34a$  (HOMO) 占据轨道中, 电子云主要集中在苯环上, 具有  $\pi$  成键性质. 在  $35a$  (LUMO) 空轨道中, 集中在苯环上的电子云的具有  $\pi^*$  反键性质, 并具有较多的 Au 的 p 轨道成分. 我们还可以看到, 在  $34a$  轨道中也有少量的 Au 的 d 轨道的参与. 因此我们把 **a** 的  $257.5\text{ nm}$  吸收光谱指认为  $\text{Ph} \rightarrow \text{Au}$  电荷转移起参与下的  $p_{\pi}(\text{Ph}) \rightarrow p_{\pi}^*(\text{Ph})$  跃迁, 并伴有  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  跃迁属性.

计算表明配合物 **b** 的最低能量吸收光谱为  $307.6\text{ nm}$ , **d** 的最低能量吸收光谱为  $248.8\text{ nm}$ , 这表明 Au 的参与导致分子的光谱红移约  $60\text{ nm}$ . **b** 的  $307.6\text{ nm}$  光谱对应的激发组态跃迁中, 系数绝对值最大的  $67b$  (HOMO)  $\rightarrow 68a$  (LUMO) ( $0.66208$ ) 是主要的. 在第  $67b$  轨道(HOMO)中, Au 原子的 d 轨道共占有  $6.8\%$  的成分, C 原子 p 轨道共占  $89.6\%$ , 其中与两个 Au 原子在同一直线上的各 C 原子 p 轨道所占比率总体上较大. 在第  $68a$  (LUMO)内 Au 原子的 p 轨道所占比率共为  $19.8\%$ , 几乎没有 Au 原子的 d 轨道成分, C 原子的 p 轨道所占比率显著减少, 而且总体上与两个 Au 原子在同一直线上的各 C 原子 p 轨道所占比率变化差值相应的比其他各 C 原子的大. 表 2 说明在吸收中每个 Au 原子的 p 轨道增加电子, 每个 Au 原子的 d 轨道电子减少, 每个苯基(主要是 C 原子)都减少电子. 因为我们指认此最低能量吸收光谱为  $\text{C}(2p) \rightarrow \text{Au}(6p)$  轨道跃迁, 归结为 LMCT, 并伴有  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  跃迁, 即 MCCT.

总体上 **b** 的  $307.6\text{ nm}$  吸收光谱是 Au 参与下的苯基内电荷转移跃迁. 该吸收的电子云图见图 4. 在占据分子轨道中, 集中在苯环上的电子云具有  $\pi$  成键性质, Au 的 d 轨道少量存在. 在空分子轨道中, 集中在苯环上的电子云具有  $\pi^*$  反键性质, Au 的 p 轨道成分有较大增加. 因此 **b** 的吸收光谱实质为  $\text{C} \rightarrow \text{Au}$  电荷转移的参与下的  $p_{\pi}(\text{芳环}) \rightarrow p_{\pi}^*(\text{芳环})$  跃迁, 并伴有  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  跃迁属性.

表 2  $H_3PAuPh$ (a) ( $H_3PAu$ ) $_2(1-A-C_6H_4)_2$ (b) 的部分分子轨道的组成成分

轨道	能量/eV	C 占比率/%				Au 占比率/%			P 占比率/%		
		C(2p)	C(2p)	C(2p)	C(2p)	Au(6s)	Au(6p)	Au(5d)	P(3p)		
a	40A''-v	0.9206	2.0	2.2	0.4	0.6	0.0	29.5	0.7	30.6	
	39A'-v	0.5845	23.4	3.2	7.3	24.2	0.0	3.2	2.7	11.6	
	38A''-v	0.3162	0.0	25.1	24.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	
	37A'-v	-0.2054	18.8	2.1	0.1	0.1	23.6	20.0	2.3	0.2	
	36A''-v	-0.6645	0.1	1.5	0.3	0.7	0.0	26.5	2.2	23.9	
	35A'-v	-0.7521	1.6	3.1	0.9	6.4	0.0	22.4	1.3	23.0	
	34A'-o	-6.0927	26.4	10.3	5.8	28.6	0.0	1.1	10.9	0.0	
	33A''-o	-6.3215	0.0	24.2	25.6	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	
	32A'-o	-6.4981	32.4	4.7	2.9	0.5	23.7	2.0	14.1	2.4	
b	75 B-v	0.3532	0.4	11.6	11.2	0.7	0.1	0.6	0.1	0.0	
	74A-v	0.2713	9.7	0.4	4.4	8.0	0.0	3.3	1.6	7.4	
	73A-v	-0.1037	9.4	1.0	0.1	0.0	11.6	10.3	1.2	0.1	
	72B-v	-0.1132	8.5	1.3	0.1	1.6	10.5	9.8	1.1	0.1	
	71B-v	-0.5083	0.0	1.2	0.0	1.3	0.0	11.2	1.1	13.2	
	70A-v	-0.5467	0.3	1.0	0.4	1.2	0.0	12.7	1.1	11.4	
	69B-v	-0.5532	0.1	0.7	0.2	0.5	0.0	13.2	1.1	11.8	
	68A-v	-0.7938	3.0	1.7	2.3	5.4	0.0	9.9	0.2	8.6	
	67B-o	-5.2641	13.1	3.2	6.6	12.1	0.0	0.7	3.4	0.0	
	66A-o	-6.2083	5.7	9.0	8.7	0.3	4.1	0.3	2.0	0.5	
	65A-o	-6.1651	4.6	9.5	9.5	0.0	3.7	0.3	1.7	0.4	
	64A-o	-6.3237	12.9	4.2	3.8	0.5	9.2	0.8	5.4	1.0	
c	23E <sub>2u</sub> -v	-0.2441	33.3	8.3							
	22E <sub>2u</sub> -v	-0.2441	0.0	25.0							
	21E <sub>1g</sub> -o	-6.8828	0.0	25.0							
	20E <sub>1g</sub> -o	-6.8828	33.3	8.3							
	d	43A-v	-0.4365	0.0	12.3	12.1	0.1				
		42B <sub>3</sub> -v	-0.9173	16.6	2.9	6.5	13.9				
		41B <sub>2</sub> -o	-6.2519	15.7	2.6	7.3	13.5				
		40B <sub>1</sub> -o	-6.8981	0.0	12.4	12.5	0.0				

图 3  $H_3PAuPh$ (a) 的 257.5 nm 最低能量吸收光谱的单电子跃迁图图 4  $(H_3PAu)_2(1-A-C_6H_4)_2$ (b) 的 307.6 nm 最低能量吸收光谱的单电子跃迁图

以上表明光谱的理论计算值与实验值基本一

致,但还有一些微小的差别,这是因为在理论计算中用 H 原子取代了 Ph, Bu 等进行计算而产生误差。

综合分析配合物 **a** 与 **b** 的光谱计算数据,我们发现对于 Au 芳香配合物,在其占据轨道中,Au 原子的 d 轨道成分较少,Au 原子的 p 轨道极少,C 原子的 p 轨道都是主体;在空轨道内,C 原子的 p 轨道成分都有所降低,Au 原子 p 轨道成分都有所增加,Au 原子的 d 轨道成分几乎消失.文献表明 [  $\text{Ph}_3\text{PAuC}\equiv\text{CRC}\equiv\text{CAuPPh}_3$  ] ( R = fluoren-9-one-2,7-diyl ) 分子<sup>[20]</sup> 中的 HOMO 轨道具有 Au(d) 成分,LUMO 轨道有 Au(p) 轨道成分.这与我们的分析结果是相同的.在最低能量吸收光谱中,Au 原子都接收电子,苯基都失去电子, $\text{PH}_3$  的电子布居几乎不变.因此 Au 芳香基配合物 **a** 与 **b** 的最低能量吸收光谱都具有  $\alpha(2p) \rightarrow \text{Au}(6p)$  的电荷转移性质(LMCT),并伴  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  金属中心电荷转移性质(MCCT).吸收光谱的单电子跃迁图与分子轨道数据分析表明 [  $\text{Au}(\text{PH}_3)$  ]<sup>+</sup> 芳香基链状配合物分子的最低能量吸收光谱实质都

是  $\alpha(2p) \rightarrow \text{Au}(6p)$  参与下的  $p_\pi(\text{芳环}) \rightarrow p_\pi^*(\text{芳环})$  跃迁,并伴有  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  跃迁;相应的文献表明类似的其他 Au 芳香配合物<sup>[16,19-21]</sup> 的光谱都具有 ( $\pi\pi^*$ ) 属性.这与我们的分析是相符的.

将单核的 **a** 分子与双核的 **b** 分子相比较,我们发现 **b** 分子内的各元素原子的数量约是 **a** 分子的二倍,各元素所占比重几乎相等.分子轨道数据分析与单电子跃迁图表明,大分子配合物 **b** 的电子分布相对匀称,体系的共轭效应明显增强.与此相应的是,大分子配合物 **b** 空轨道中的 Au 原子 p 轨道所占比率小于小分子配合物 **a** 空轨道中的 Au 原子 p 轨道所占比率.在 HOMO-LUMO 轨道跃迁中,大分子配合物 **b** 内各原子 p 轨道所占比率的变化差值小于小分子配合物 **a** 内各原子 p 轨道所占比率变化差值;同时配合物 **b** 最低能量吸收光谱的能量比配合物 **a** 的低、相应的光谱的波长值大.

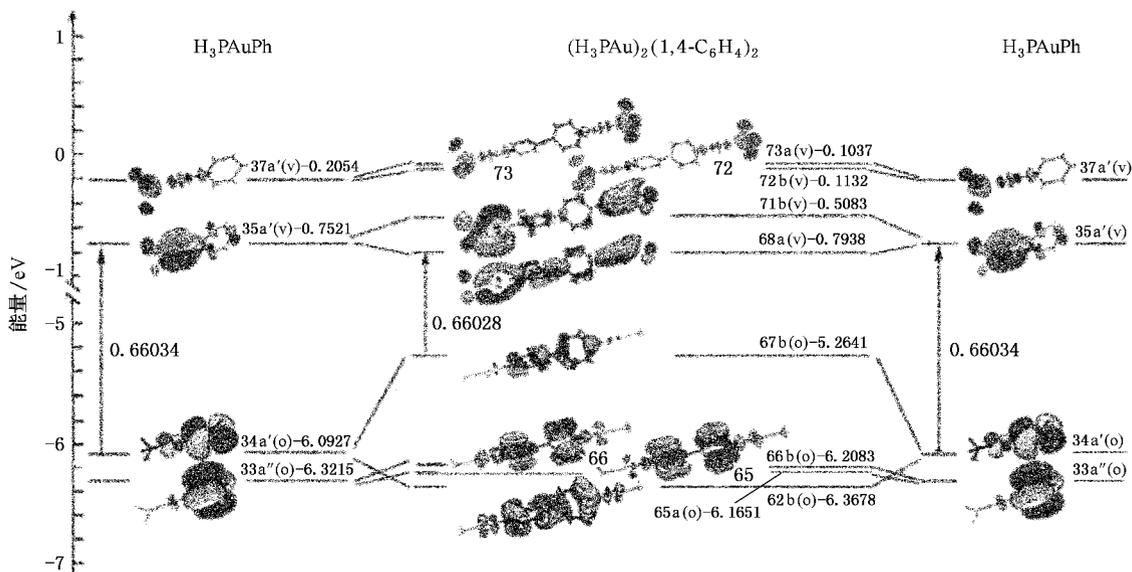


图 5 配合物  $\text{H}_3\text{PAuPh}$  (**a**) 分子轨道通过  $p_\pi^*$  与  $p_\pi$  的组合作用构成了配合物  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)_2$  (**b**) 的分子轨道

配合物 **b** 基本上是由两个配合物 **a** 相连接而成.因此可以认为配合物 **b** 的分子轨道是由配合物 **a** 的分子轨道生成.图 5 直观地显示出配合物 **b** 的各分子轨道的电子云图是由两个相同的配合物 **a** 的某个分子轨道的电子云图联接而成,而且在配合物 **b** 的成键分子轨道(第 62, 65, 68, 72 分子轨道)中,两个苯基之间相邻的 C 原子间的 C4—C4' 键上有表现为成键的电子云,在配合物 **b** 的反键分子轨道(第 66, 67, 71, 73 分子轨道)中,两个苯基之间相邻 C 原子间有表现为反键的电子云.可见,两个配合物 **a** 的

同一分子轨道通过彼此之间的  $\pi$  反键或  $\pi$  成键的作用组构成了配合物 **b** 的某两个分子轨道.

在图 5 中,基态几何构型下的配合物 **a** 的第 34 轨道(HOMO)形成的  $\pi$  反键组合构成了配合物 **b** 的第 67 轨道(HOMO),因此配合物 **b** 的 HOMO 轨道的能量比配合物 **a** 的 HOMO 轨道的能量高 0.8286 eV;配合物 **a** 的第 34 轨道(HOMO)形成的  $\pi$  成键组合构成配合物 **b** 的第 62 轨道,因此配合物 **b** 的第 62 轨道的能量比配合物 **a** 的 HOMO 轨道的能量低 0.2751 eV.而在参与轨道跃迁的占据轨道中,配合物 **b** 的

HOMO 轨道与空轨道之间的跃迁系数最大,因此在参与轨道跃迁的占据轨道中,HOMO 是最重要的轨道.由于这种作用,使得配合物 **b** 中参与光谱跃迁的电子在占据轨道上的能量总体上高于配合物 **a** 中参与光谱跃迁的电子在占据轨道上的能量.同样由于轨道组合作用,配合物 **b** 在最低能量吸收光谱跃迁中跃迁到空轨道的电子的能量总体上低于配合物 **a** 在最低能量吸收光谱跃迁中跃迁到空轨道的电子的能量.这导致了在配合物 **b** 的最低能量吸收光谱发光过程中,参与跃迁的电子在跃迁前后能量的差小于配合物 **a** 的相应值,进而使配合物 **b** 的最低能量吸收光谱的能量小于配合物 **a** 的最低能量吸收光谱的能量,即配合物 **b** 的最低能量吸收光谱的波长大于配合物 **a** 的最低能量吸收光谱的波长.

计算结果表明 **c** 的最低能量吸收光谱为 171.7 nm  $2X(HOMO) \rightarrow 2X(LUMO)$  (0.42076) 与  $2I(HOMO) \rightarrow 2X(LUMO)$  (0.42076) 组态跃迁是主要的,**d** 的最低能量吸收光谱为 248.8 nm  $4I(HOMO) \rightarrow 4X(LUMO)$  (0.64653) 组态跃迁为主要贡献.比较 Au 配合物 **a**, **b** 与 **c**, **d** 的分子轨道跃迁,我们发现 Au 配合物 **a**, **b** 的性质与 **c**, **d** 有明显差别:在配合物 **a**, **b** 的 HOMO 轨道内,分子主链上的 C1 与 C4 各原子的 p 轨道所占比率相应的比其他各 C 原子大,并且在轨道跃迁中,分子主链上的 C1 与 C4 各原子的 p 轨道所占的分子轨道比率的变化差值相应的比其他各 C 原子大,而在 **c**, **d** 分子的轨道跃迁比较混乱,并没有表现出象配合物 **a**, **b** 这样的性质.这说明 Au 的作用使分子的轨道密度分布及跃迁更具有规律性.

我们发现在 **a**, **b** 与 **c**, **d** 各分子的轨道跃迁中,**c**, **d** 分子内各原子的轨道所占分子轨道的比率的变化差值微小,在 0—0.9% 之间,虽然配合物 **a**, **b** 比 **c**, **d** 分子大,但配合物 **a**, **b** 内各原子的轨道所占分子轨道的比率的变化差值却相对很大,即在跃迁之中,**c**, **d** 分子内各原子的电子布居变化微小,但 **a**, **b** 分子内各原子的电子布居变化较大.这说明由于 Au 的作用,分子的轨道跃迁活跃.

## 4. 结 论

本文用密度泛函方法研究了 Au 配合物 **a**, **b** 与相应的芳香烃分子 **c**, **d** 的基态几何结构,用含时密度泛函方法得出了 Au 配合物 **a**, **b** 在吸收中的激发态的电子结构,并得出以下结论:

1. 共轭的分子也会由于电子的排斥作用而使分子发生一定的扭曲,因而分子不再严格的处于同一平面之内;
2. Au 芳香共轭配合物的吸收过程实质是配体  $\rightarrow Au$  (LMCT) 参与下的配体内部跃迁  $p_\pi \rightarrow p_\pi^*$ , 并伴有  $Au(5d) \rightarrow Au(6p)$  跃迁 (MCCT).
3. 在轨道组合中,由于存在  $p_\pi^*$  或  $p_\pi$  相互作用,使共轭大分子的最低能量吸收谱线的波长大于共轭小分子的相应值.

所得结论一定程度上充实并深化了对过渡金属配合物的光谱性质的研究,同时本文的研究结果为过渡金属配合物发光材料的研制提供了一定的理论依据.

- [1] Tang S S, Chang C P, Lin I J B, Liou L S, Wang J C 1997 *Inorg. Chem.* **36** 2294
- [2] Pyykko P 1988 *Chem. Rev.* **88** 563
- [3] Sun Y K, Heng C L, Wang S T, Qin G G, Ma Z C, Zhong W H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1404 (in Chinese) [孙永科, 衡成林, 王孙涛, 秦国刚, 马振昌, 宗婉华 2000 物理学报 **49** 1404]
- [4] Wang M X, Yu J H, Sun C X, Wu Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1159 (in Chinese) [王茂祥, 俞建华, 孙承休, 吴宗汉 2000 物理学报 **49** 1159]
- [5] Khaldoun A B, Thomas R C, Mohammad A O 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 14229
- [6] Zhang H X, Che C M 2001 *Chem. Eur. J.* **7** 22
- [7] Zhang Y, Zhang B P, Jiao L S, Li X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2078 (in Chinese) [张芸, 张波萍, 焦力实, 李向阳 2006 物理学报 **55** 2078]
- [8] Jiao Y Q, Sun Q, Fan D 2006 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **22** 1196 (in Chinese) [矫玉秋, 孙强, 范镒 2006 物理化学学报 **22** 1196]
- [9] Mao H P, Wang H Y, Zhu Z H, Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 (in Chinese) [毛华平, 王红艳, 朱正和, 唐永建 2006 物理学报 **55** 4542]
- [10] Hong X, Cheung K K, Guo C X, Che C M 1994 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1867
- [11] Alexander S, Stefan H, Martin P, Hubert S 1995 *J. Organometallic Chem.* **47** 501
- [12] Maria C, Marianne S, Miguel A C, Gerard P M, Klink D D E, Anthony L S, Gerard K 2002 *Organometallics* **21** 4556
- [13] Contel M, Dominique N, Anthony L S, Gerard K 2000 *Organometallics* **19** 3288
- [14] José V, Chicote M T, Abrisqueta M D 2000 *Organometallics* **19**

- 2629
- [ 15 ] Yoshio F , Yoshimichi U , Mikio Y 2001 *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* 2330
- [ 16 ] Michael J I , Jagadeese J V , Richard J P 1997 *Organometallics* **16** 3541
- [ 17 ] Michael J I , Guochen J , Nicholas C P , Richard J P 1996 *Organometallics* **15** 51
- [ 18 ] Guochen J , Richard J P , John D S , Jagadeese J V 1993 *Organometallics* **12** 3565
- [ 19 ] Chao H Y , Lu W , Li Y Q , Chan M C W , Che C M , Cheung K K , Zhu N Y 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14696
- [ 20 ] Wong W Y , Choi K H , Lu G L , Shi J X , Lai P Y , Chan S M 2001 *Organometallics* **20** 5446
- [ 21 ] Lin Y Y , Lai S W , Che C M , Cheung K K , Zhou Z Y 2002 *Organometallics* **21** 2275
- [ 22 ] Wadt W R , Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- [ 23 ] Hay P J , Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [ 24 ] Pyykkö P , Runeberg N , Mendizabal F 1997 *Chem. Eur.* **3** 1451
- [ 25 ] Pyykkö P , Mendizabal F 1997 *Chem. Eur.* **3** 1458
- [ 26 ] Pyykkö P , Mendizabal F 1998 *Inorg. Chem.* **37** 3018
- [ 27 ] Häberlen O D , Rösch N 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 4970
- [ 28 ] Schwerdtfeger P , Bruce A E , Bruce M R M 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6587
- [ 29 ] King C ; Wang J C , Khan M N I , Fackler J P J 1989 *Inorg. Chem.* **28** 2145
- [ 30 ] Fernández E J M , Gimeno C , Jones P G , Laguna A , Laguna M , Lópezde Luzuriaga J M ; , Rodríguez M A 1995 *Chem. Ber.* **128** 121
- [ 31 ] Dunlap B I , Rösch N 1990 *Adv. Quantum Chem.* **21** 317
- [ 32 ] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* Gaussian 98 , Revision A.9 , Gaussian Inc. :Pittsburgh PA , 1998

## Density functional theory studies on spectral properties of $\text{H}_3\text{PAuPh}$ and $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2^*$

Jiao Yu-Qiu Zhao Kun<sup>†</sup> Lu Gui-Wu

( Department of Mathematics and Physics , China University of Petroleum , Beijing 102249 ,China )

( Received 6 June 2007 ; revised manuscript received 9 July 2007 )

### Abstract

The structures of the  $\text{H}_3\text{PAuPh}$  and  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2$  are optimized using the density functional theory for the ground states. The lowest-energy absorption spectra are calculated by the time-dependent density functional theory and it is found that the 257.5nm line arises from  $^1\text{A}^* \rightarrow ^1\text{A}$  transition for  $\text{H}_3\text{PAuPh}$  and the 307.6nm line arises from  $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{A}^*$  transition for  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2$ . The lowest-energy absorption spectra of the Au complexes have the nature of  $p_\pi(\text{aromatic-nucleus}) \rightarrow p_\pi^*(\text{aromatic-nucleus})$  or  $p_\pi \rightarrow \text{Au}(6p)$  charge transfer which is accompanied by  $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{Au}(6p)$  transition character. The  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2$  is approximately made up of double  $\text{H}_3\text{PAuPh}$ . So the molecular orbitals of  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2$  can be regarded as the compounding of the molecular orbitals of  $\text{H}_3\text{PAuPh}$ . The compounding of the molecular orbitals with the reciprocities of  $p_\pi^*$  or  $p_\pi$  makes the lowest-energy absorption energy of  $(\text{H}_3\text{PAu})_2(1\text{-A-C}_6\text{H}_4)_2$  lower than that of  $\text{H}_3\text{PAuPh}$ .

**Keywords** : excited state , spectral , density functional theory ,  $\text{AuPH}_3$

**PACC** : 3130J , 3150 , 3310 , 3690

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50672132 ,60778034 ) and the Key Project of Chinese Ministry of Education ( Grant No. 107020 ).

<sup>†</sup> E-mail :zhk@cup.edu.cn