

• 研究论文 •

Au(II)化合物 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的量子化学理论研究

仇毅翔 王曙光*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 采用从头计算 HF, MP2 方法和密度泛函理论, 对 Au(II)系列化合物 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的几何结构、电子结构和振动频率进行了研究. 研究表明 Au 的 5d 和 6s 电子参与 Au—Au 以及 Au—X 之间的成键. Au—Au, Au—X 键强烈的电子相关作用使 HF 方法不适于该体系的研究, BP86 和 B3LYP 两种泛函给出较大的 Au—Au 和 Au—X 键长, 而 MP2 方法和局域的密度泛函方法则给出了合理的结构参数. 局域密度泛函方法计算得到的 Au—Au 键和 Au—X 键振动频率也与实验数据符合较好. 还运用含时密度泛函理论计算了 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ 的电子激发能, 对分子在紫外-可见光谱范围内的电子跃迁进行了分析, 考察了卤素配体对激发能的影响, 并结合分子轨道能级的变化对此给予了解释.

关键词 双核金化合物; 从头计算; 密度泛函; 振动频率; 电子光谱

Quantum Chemical Theoretical Studies on Au(II) Complexes $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

QIU, Yi-Xiang WANG, Shu-Guang*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The molecular structures, electronic structures, and vibrational frequencies of dinuclear gold(II) complexes $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) have been investigated by *ab initio* HF, MP2 and density functional theory methods. The obtained results from the different methods were compared to the experimental values. HF method was found to be not suitable for the Au—Au system due to the strong correlation effect. The non-local exchange-correlation functional BP86 and hybrid functional B3LYP afforded long Au—Au and Au—X distances. The MP2 and local density functional theory methods provided good geometric features. Local density functional vibrational frequencies are in good agreement with available experimental data. The studies of the electronic structure of the complexes have shown that the 5d and 6s electrons of Au atoms can make great contribution to the bonding of Au—Au and Au—X. The time-dependent density functional theory has been employed to calculate the electronic absorption spectra of the dinuclear gold(II) complexes. These calculations and the molecular orbital analysis have explained the behaviors of the complexes possibly.

Keywords dinuclear gold complex; *ab initio*; density functional theory; vibrational frequency; electronic spectra

金原子具有强烈的自身成键趋势, 同一分子中的多个 Au 原子之间或者不同分子中的 Au 原子之间均能够

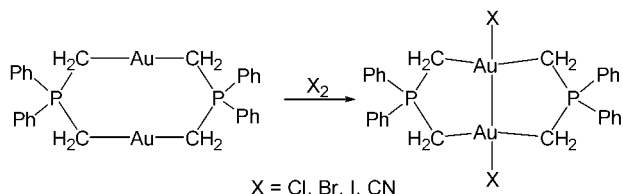
在一定条件下产生相互作用. 当 Au 原子与周围配体的成键情况不同时, Au 原子间相互作用的机理与强度也

* E-mail: sgwang@sjtu.edu.cn

Received November 2, 2005; revised January 6, 2006; accepted March 29, 2006.

国家自然科学基金(No. 20373041)资助项目.

有所不同^[1]. 以双核金磷内膦盐配合物为例, 在 [Au(CH₂)₂PPh₂]₂ 中 Au(I)原子间的距离约为 300 pm, 其作用能与氢键键能大致处于同一数量级; 在一定条件下, [Au(CH₂)₂PPh₂]₂ 可以与卤素、拟卤素等发生加成反应生成 Au(II)化合物[Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ (X=Cl, Br, I, CN)^[2-5], 并在两个 Au 原子间形成化学键, 作用能增强, 距离也相应的缩短至 260 pm, 反应过程如下所示:



金在化合物中常表现为+3 和+1 两种氧化态, 氧化态为+2 的化合物与之相比数量要少很多. 这主要是由于以下两个原因所致^[6]: (1) Au⁰ → Au²⁺所需要的能量与 Cu⁰ → Cu²⁺和 Ag⁰ → Ag²⁺的能量相近而 Au⁰ → Au³⁺所需要的能量略少于 Cu, Ag, 因此 Au 与 Cu, Ag 相比更倾向于生成 Au(III)化合物. (2) 金属原子的 d_{x²-y²} 轨道在八面体场或正方形场中能量上升, IB 族元素+2 价阳离子 M²⁺的外层电子组态为 d⁹, 由于单电子占据 Au 原子的 d_{x²-y²} 轨道使体系能量上升的程度较 Cu, Ag 为高, 因此 Au²⁺很容易歧化为 Au⁺和 Au³⁺, 从而使仅含有一个 Au(II)原子的化合物不能稳定存在. 而两个 Au(II)原子之间的成键能够增大体系的稳定性, Au—Au 键也因此成为 Au(II)化合物所共有的结构特征. 关于 Au(I)化合物的理论研究已有报道^[7,8], 但尚未见关于 Au(II)化合物结构与性质的理论研究. 本文采用从头计算(*ab initio*)和密度泛函(DFT)方法, 以[Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)为模型, 对 Au(II)系列化合物进行研究, 考察不同理论方法对该类化合物几何结构的影响, 从理论上探求 Au(II)化合物中 Au—Au 键的成键机理, 并就卤素配体对化合物振动频率和电子激发能的影响展开讨论.

1 计算方法

采用 *ab initio* HF, MP2(Full)方法和 DFT 方法, 对 [Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)系列化合物的几何结构进行优化, 在此基础上对其电子结构和振动频率进行分析, 并运用含时密度泛函理论(TDDFT)计算了上述分子的低占据激发能. DFT 计算中分别选用以下几种交换-相关泛函: (1) Slater 的 X α 局域交换泛函; (2) Vosko-Wilk-Nusair (VWN)局域相关泛函; (3) 在局域校正基础上考虑离域交换-相关校正的 Becke-Perdew (BP86)泛函; (4) B3LYP 杂化泛函. 计算过程中, Au 和 I 原子采用含有相对论赝势的 SDD 基组, 其他原子则采

用 6-311G(d)基组. 由于 SDD 基组提供的价电子轨道数量有限, 因此在计算中对 Au 原子的价层电子增加了 2 个 f 轨道基函数($\zeta=0.2, 1.19$), I 原子的价层电子增加了 1 个 d 轨道基函数($\zeta=0.266$). 全部计算使用 Gaussian 98 A7 程序(Gaussian, Inc.)完成.

2 结果与讨论

2.1 几何结构

[Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ 的几何结构如图 1 所示, 分子以较为稳定的椅式构象存在, 具有 C_{2h} 对称性. 本文首先以[Au(CH₂)₂PPh₂]₂Br₂为例, 考察了 Au 原子 f 轨道基函数和不同理论方法对 Au(II)化合物结构参数的影响, 计算结果以及相应的实验数据分别列于表 1 和表 2.

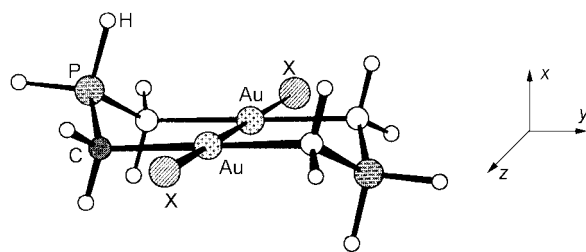


图 1 [Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)的几何结构示意图
Figure 1 The geometry of [Au(CH₂)₂PPh₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)

表 1 Au 原子 f 轨道基函数对[Au(CH₂)₂PPh₂]₂Br₂ 结构参数的影响^a

Table 1 Calculated structural parameters for [Au(CH₂)₂PPh₂]₂Br₂ at MP2 and X α VWN levels, applying either no or a single or a double zeta polarization basis set on Au^a

Method	Polarization basis set	R _{Au-Au} ^a	R _{Au-Br} ^a	R _{Au-C} ^a	θ_{C-Au-C} (°)
MP2	none	268.8	252.4	211.1	175.3
	$\zeta=0.2$	265.8	250.6	211.4	174.6
	$\zeta=1.19$	264.5	250.0	208.9	174.5
X α VWN	$\zeta=0.2, 1.19$	260.1	248.7	208.6	173.5
	none	263.1	247.9	206.6	174.4
	$\zeta=0.2$	262.0	247.1	206.5	174.1
	$\zeta=1.19$	262.3	247.2	206.0	174.2
	$\zeta=0.2, 1.19$	261.9	247.0	205.9	174.1
Exp. ^[3]		261.4	251.6	210.1	173.3

^a Bond lengths in pm and bond angles in degrees.

从表 1 可以看出, Au 原子 f 轨道基函数对 MP2 方法的计算结果影响显著. 单纯使用 SDD 基组, MP2 方法不能给出合理的 Au—Au 键长. 在 SDD 基组基础上增加 1 个 f 轨道弥散函数或极化函数能够使 Au—Au 键长计算

表 2 从头计算与密度泛函方法得到的[Au(CH₂)₂PH₂]₂Br₂ 结构参数^a

Table 2 Optimized geometries of [Au(CH₂)₂PH₂]₂Br₂ at *ab initio* and DFT levels, applying a double zeta polarization basis set on Au^a

Parameter	HF	MP2	X α	X α VWN	BP86	B3LYP	Exp. ^[3]
R _{Au-Au}	269.8	260.1	266.3	261.9	272.2	272.9	261.4
R _{Au-Br}	256.8	248.7	251.5	247.0	257.3	258.2	251.6
R _{Au-C}	212.2	208.6	208.9	205.9	212.5	213.1	210.1
R _{C-P}	176.4	175.9	176.1	173.1	177.9	177.2	175.5
θ_{C-Au-C}	175.4	173.5	174.1	174.1	174.7	175.3	173.3

^a Bond lengths in pm and bond angles in degrees.

值减少 3~4 pm; 同时增加弥散函数和极化函数将使 Au—Au 键长计算值减少约 9 pm, 并得到与实验值接近的计算结果. f 轨道基函数对 Au—Br, Au—C 键长计算值的影响也有与 Au—Au 键长相似的规律. 此外, 基组的增大也使键角 θ_{C-Au-C} 的计算准确度提高. 与 MP2 方法相比, f 轨道基函数对 X α VWN 方法计算结果的影响程度要小得多, Au—Au 键长以及 Au—Br, Au—C 键长在不同基组条件下的计算差异仅在 1 pm 左右. 显然, DFT 方法对 Au 原子 f 轨道基函数的依赖性远小于 MP2 方法.

从表 2 可以看出, HF 方法由于未考虑电子相关效应, 得到的结构参数与实验数据差距较大, 其中 Au—Au 和 Au—Br 键分别偏长 8.4 pm 和 5.2 pm. 考虑电子相关的 MP2 方法得到的 Au—Au 和 Au—Br 键长与 HF 方法相比分别有 9.7 pm 和 8.1 pm 的改善, 与实验数据间的差距明显减小. 两种方法计算结果间的差异显示 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 体系具有强烈的电子相关效应. Pople 等^[9]对一系列轻原子分子几何结构的理论研究表明, HF 和 MP2 方法对于键长的平均绝对误差分别为 2.0 和 1.4 pm, 电子相关所带来的计算误差小于 1 pm. 由此可见,

表 3 MP2, X α 和 X α VWN 方法得到的[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 结构参数^a

Table 3 Calculated bond lengths R_{Au-Au} and R_{Au-X} for the [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ at MP2, X α and X α VWN levels, applying a double zeta polarization basis set on Au^a

X	R _{Au-Au}				R _{Au-X}			
	MP2	X α	X α VWN	Exp.	MP2	X α	X α VWN	Exp.
F	253.4	258.4	254.3		203.0	202.7	200.2	
Cl	258.2	264.0	259.8	260.0	235.8	238.5	234.3	238.8
Br	260.1	266.3	261.9	261.4	248.7	251.5	247.0	251.6
I	263.4	269.9	265.2	265.0	268.2	272.5	267.6	269.3
NO ₂	259.2	267.4	262.3	259.6	209.5	217.9	213.5	214.2
CN	262.2	268.4	264.0	263.7	201.6	202.5	199.7	204.6
CF ₃	266.2	273.1	268.0	267.9	210.0	211.4	208.2	214.0
$ \bar{\Delta} $	1.4	5.3	0.7		3.1	2.0	3.7	

^a Bond lengths in pm.

重原子体系中电子相关效应对分子几何结构的影响程度要比轻原子体系大得多. 对比不同泛函得到的 [Au(CH₂)₂PH₂]₂Br₂ 结构参数可以看出, 局域泛函 X α 和 X α VWN 的计算结果与实验数据比较接近. 考虑离域校正后, Au—Au 和 Au—Br 键长计算值增加 10 pm 左右, 与实验数据相比差异显著. 在轻原子体系中得到广泛应用的 B3LYP 泛函也未能给出合理的结构参数, 计算得到的 Au—Au 和 Au—Br 键长偏差过大, 说明该泛函不适宜 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 体系的研究.

在计算方法和基组研究的基础上, 本文选用 MP2, X α 和 X α VWN 方法对其他 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 化合物的几何结构进行了优化. 由于 Au—Au 和 Au—X 键长是结构研究的重点, 因此仅将三种理论方法得到的 Au—Au 和 Au—X 键长以及相应的实验数据列于表 3. 可以看出, [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 中的 Au—Au 键长受到与之相连的卤素原子的影响. 从 F 到 I, 随着卤素原子得电子能力的减弱, Au—Au 键伸长 10~12 pm, 说明 X 配体的电负性越强, Au—Au 键长越短. 这一规律在由 NO₂, CN 和 CF₃ 等配体所组成的 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 分子中也是存在的. 此外, 一系列 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 分子的结构研究表明上述三种理论方法在结构参数的计算上存在着一定的差异. MP2 方法给出的 Au—Au, Au—X 键长平均绝对误差分别为 1.4 和 3.1 pm. 对 X α 和 X α VWN 两种局域密度泛函方法来说, 前者过高地估计了 Au—Au 键长, 平均绝对误差约为 5 pm; 后者则给出较短的 Au—X 键长, 平均绝对误差约为 4 pm.

2.2 电子结构

本文在 MP2 理论水平上, 对 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X = F, Cl, Br, I) 分子的电荷分布情况进行了自然布居分析 (NPA), Au, X 和 C 等原子所带的自然电荷 (Natural Charge) 以及 Au 原子的自然电子组态列于表 4. 在

表4 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)的自然布居分析Table 4 Natural population analysis (NPA) of [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I) at MP2 levels

	Natural charge			Au natural electron configuration			
	Au	X	C	5d	5f	6s	6p
F	0.707	-0.645	-1.167	9.22	0.09	0.79	0.11
Cl	0.626	-0.576	-1.168	9.31	0.10	0.81	0.09
Br	0.588	-0.529	-1.171	9.33	0.10	0.83	0.09
I	0.552	-0.444	-1.098	9.37	0.10	0.83	0.10

[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂中, Au原子的电子由于受到卤素原子的吸引而发生转移. 从F到I, 随着卤素原子电负性不断减小, 电子转移的程度也相应减弱, 两者之间具有很好的一致性. 与Au, X相比, C原子所带电荷在卤素原子的变化过程中没有发生明显的改变. 从Au原子各价层的电子占据情况来看, Au原子的5d和6s轨道失去较多的电子, 说明Au原子主要通过这两个轨道与X, C等原子成键, 其他价层的电子对成键的贡献有限.

为了解释Au—Au键长随卤素配体电负性的减弱而伸长的现象, 本文对Au(II)化合物中两个Au原子之间的成键情况进行了自然轨道(NBO)分析, 相关数据列于表5. 研究表明, 两个Au原子之间除形成一个成键轨道外, 还形成了一个反键轨道. 卤素配体电负性的减弱使Au原子电子受到的吸引不断减小, 电荷密度逐次上升. 在这一过程中, Au—Au成键轨道的电子占据数没有明显变化, 反键轨道的电子占据数却不断增加, 从而削弱了Au原子之间的成键, 并使Au—Au键长不断增加. 以

表5 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂中Au—Au成键与反键轨道占据数

X	$R_{\text{Au—Au}}/\text{pm}$	Occupancy	
		Bond	Anti-bond
F	253.4	1.760	0.564
Cl	258.2	1.746	0.728
Br	260.1	1.744	0.787
I	263.4	1.738	0.887

表6 [Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂的前线轨道组成(%)^aTable 6 Molecular orbital components of [Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂ (%)^a

Orbital	ϵ_i	Au	Cl	C	P
20b _u *	-2.30	d: 24		p: 13	p: 33
16a _u *	-3.91	s: 5, d: 35	p: 30	p: 18	
14b _g	-6.90	d: 22	p: 77		
13b _g	-6.93		p: 83	p: 6	
19b _u	-6.96		p: 74	p: 12	
21a _g	-7.14	s: 10, p: 15, d: 8	p: 61		
18b _u	-7.20	d: 6	p: 89		
12b _g	-7.71	p: 6, d: 18		s: 6, p: 52	p: 6

^a ϵ_i , orbital energy (eV); *: virtual orbital

Au—Au键长对反键轨道占据数作图(见图2), 可以发现两者之间具有很好的一致性, 相关系数为0.99.

表6给出了[Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂的前线轨道对称性、能量以及轨道组成. 研究表明, 能量最高的5条占据轨道主要由Cl原子的p电子构成, Au原子的s, p和d电子仅对部分轨道的组成有少量贡献. 这些轨道的能量分布比较密集, 与由Au, C原子构成的12b_g轨道之间的能量间隙比较大. 分子的最低非占据轨道(LUMO)16a_u由Au原子的d轨道和Cl, C原子的p轨道共同组成, 能量更高的非占据轨道(如20b_u, 22a_g等)则主要由(CH₂)₂PH₂配体所属的C, P和H原子轨道组成.

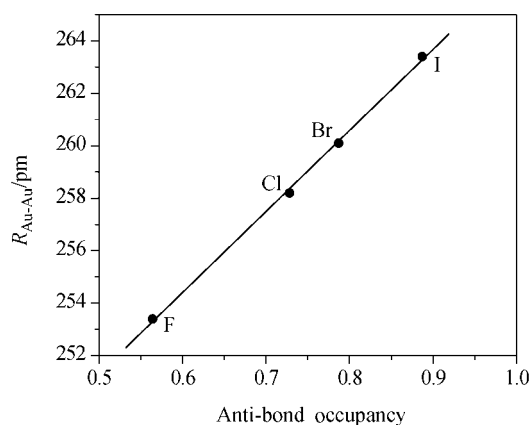
图2 Au(II)化合物中 $R_{\text{Au—Au}}$ 与Au—Au反键轨道占据数之间的关系Figure 2 The relations between the $R_{\text{Au—Au}}$ and Au—Au anti-bond occupancy of [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)

图3显示了 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$ 中两个分子轨道($14b_u$ 和 $21a_g$)的截面图, 轨道截面通过 Au—Au 轴(z 轴)且垂直于 Au, C 原子所在的平面(yz 平面). 借助于图3, 我们能够对 Au(II)化合物中 Au—Au 和 Au—X 间的成键作用有更加清晰的认识. $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$ 分子 $14b_u$ 轨道的主要成分为 Au 原子的 d_{xz} 轨道和少量 Cl 原子的 p_x 轨道, 从图 3a 中可以看出, 两个 Au 原子的 d_{xz} 轨道以及 Cl 原子的 p_x 轨道沿着 z 轴以“肩并肩”的形式相互重叠, 共同组成一个 π 键. $21a_g$ 轨道的主要成分为 Au 原子的 s , p_z , d_{z^2} 轨道和 Cl 原子的 p_z 轨道, 图 3b 显示出上述原子轨道沿着 z 轴以“头碰头”的形式相互重叠组成一个 σ 键.

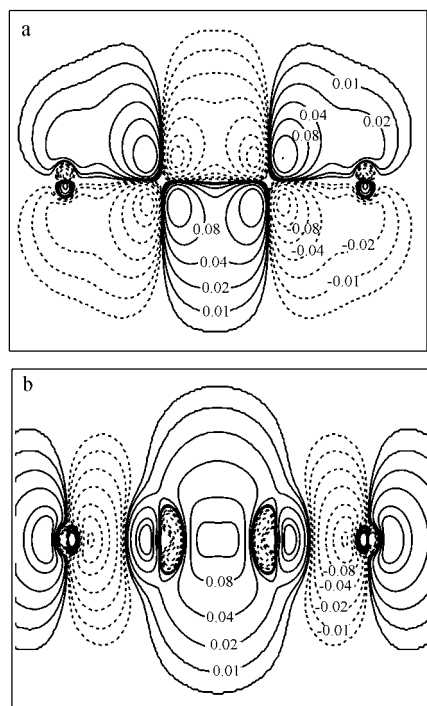


图3 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$ 的(a) $14b_u$ 和(b) $21a_g$ 轨道示意图
Figure 3 Contour plots of (a) $14b_u$ orbital and (b) $21a_g$ orbital of $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$

Dashed lines indicate negative contour values

在 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$ 前线轨道研究的基础上, 本文进一步考察了卤素原子 X(从 F 到 I)的变化对该系列化合物分子轨道组成和能级的影响, 相关结果示于图 4. 从图中可以看出, 轨道组成不同, 轨道能量也表现出不同的变化趋势. 对于主要由卤素原子 p 电子构成的占据轨道来说, 由于从 F 到 I 原子价层电子能量不断升高, 加之其在分子轨道中所占的比重增加, 使得轨道能量随卤素原子序数的增加不断升高. 对于由 Au, C 原子构成的 b_g 轨道来说, C 原子的 p 电子在轨道中所占的比重略有增加, Au 原子 p, d 电子的贡献相应降低, 轨道能量也随之表现为小幅下降. 此外, 非占据轨道的能量在卤素

原子的递变过程中也表现为持续下降.

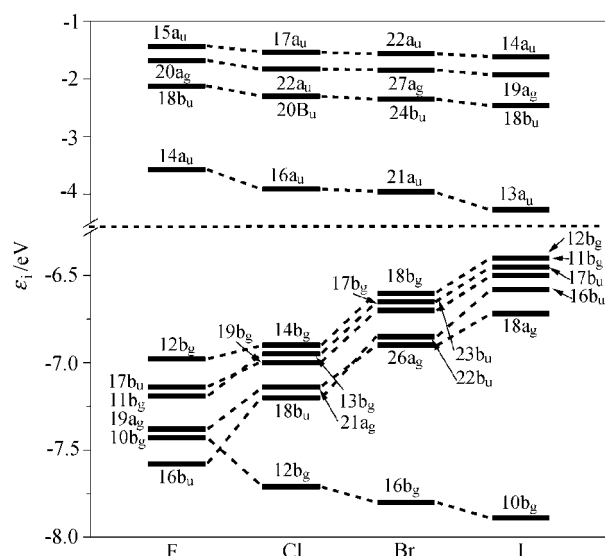


图4 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br, I)的前线分子轨道能级关系图

Figure 4 Energy level scheme for $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ (X=F, Cl, Br, I)

2.3 振动频率

表 7 给出了采用 $X\alpha$ 和 $X\alpha\text{VWN}$ 方法计算得到的 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ 分子中 Au—Au 和 Au—X 键的伸缩振动频率, 并与实验数据进行了对比. $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{X}_2$ 分子的 Raman 光谱研究^[10]表明, Au—Au 键的伸缩振动频率($\nu_{\text{Au—Au}}$)随着卤素配体原子序数的增加不断降低, 这显然与 Au—Au 键长随配体电负性的降低而伸长有关. 需要指出的是, $\nu_{\text{Au—Au}}$ 受卤素配体影响所表现出来的递变规律与其他含有金属—金属键的卤化物(如 Hg_2X_2)中卤素原子对 $\nu_{\text{M—M}}$ 的影响规律^[11]是一致的. 两种密度泛函方法对 $\nu_{\text{Au—Au}}$ 的计算不仅得到正确的变化规律, 所给出的频率数值也非常接近. 此外, 实验与理论研究均表明, 卤素配体原子序数的增加也使 Au—X 键的伸缩振动频率($\nu_{\text{Au—X}}$)不断降低. 在 Au(I)和 Au(III)的卤化物(如 Ph_3PauX , AuX_2^-)中, $\nu_{\text{Au—X}}$ 也有相似的变化规律^[12,13]. 与 $X\alpha\text{VWN}$ 方法相比, $X\alpha$ 方法得到的 $\nu_{\text{Au—X}}$ 与实验数据更为接近, 这可能与 $X\alpha$ 方法能够给出较好的 Au—X 键长有关.

2.4 电子光谱

选取 $X\alpha$ 和 $X\alpha\text{VWN}$ 两种局域泛函, 对 $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2]_2\text{Cl}_2$ 的偶极允许单重激发态进行了 TDDFT 计算, 得到的激发态组成、能量和振子强度列于表 8. 虽然计算只涉及低占据激发态, 但两种局域泛函得到的激发能之间仍有 0.2~0.4 eV 的差距, 显示交换—相关泛函对

表7 X α 和 X α VWN 方法得到的 Au—Au 和 Au—X 键振动频率Table 7 Vibrational frequencies (cm⁻¹) of Au—Au and Au—X bonds for [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I) at X α and X α VWN levels

X	$\nu_{\text{Au—Au}}$			$\nu_{\text{Au—X}}$		
	X α	X α VWN	Exp. ^[10]	X α	X α VWN	Exp. ^[10]
F	171	181		509	497	
Cl	160	165	162	305	300	293
Br	121	129	132	222	237	220
I	98	105	103	188	202	165

表8 TDDFT 方法计算得到的[Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂ 激发能和振子强度Table 8 Calculated dipole-allowed singlet excitation energies and oscillator strengths of [Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂

State	Composition ^a	X α		X α VWN	
		Energy/eV	Osc. str.	Energy/eV	Osc. str.
¹ B _u	94% (14b _g → 16a _u)	2.93	0.001	3.15	0.001
² ¹ B _u	94% (13b _g → 16a _u)	2.97	0.004	3.19	0.005
³ ¹ B _u	88% (12b _g → 16a _u)	3.86	0.103	4.12	0.112
¹ A _u	56% (21a _g → 16a _u); 23% (14b _g → 20b _u)	3.95	0.278	4.19	0.371
² ¹ A _u	91% (13b _g → 20b _u); 8% (14b _g → 20b _u)	4.30	0.004	4.68	0.003
³ ¹ A _u	47% (14b _g → 20b _u); 33% (20a _g → 16a _u)	4.47	0.169	4.81	0.123

^a Compositions were calculated using the X α VWN functional.

Au(II)化合物激发能的计算影响较大. 对于激发态的组成和强度, 两种泛函则给出相近的结果. 计算显示[Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂ 在紫外-可见光范围内存在多条几率不为零的电子跃迁, 其中³¹B_u, ¹¹A_u和³¹A_u等激发态能够在谱图中表现出明显的吸收峰. 从上述激发态的组成来看, ³¹B_u态是电子从 Au, C 原子构成的 12b_g 轨道向 LUMO 轨道的跃迁; ¹¹A_u和³¹A_u态主要是电子从卤素原子 p 电子构成的 21a_g/14b_g 轨道向 LUMO/LUMO+1 轨道的跃迁, 从其他轨道出发的电子跃迁对两个 ¹A_u 态跃迁也有一定的贡献.

[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Br, I)的电子光谱有着与[Au(CH₂)₂PH₂]₂Cl₂ 相似的特征, 因此本文仅考察卤素配体的变化对[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 中具有较大跃迁几率的¹B_u和¹A_u激发态的影响. 采用X α VWN方法计算得到的跃迁能量以及振子强度列于表9. 可以看出, 配体原子序数的增大使电子进行¹B_u态和¹A_u态跃迁所需的能量

降低, 但能量降低的幅度不同. 从 F 到 I, ¹B_u 态激发能降低 0.3 eV, ¹A_u^I和¹A_u^{II} 态激发能分别降低了 0.9 和 1.2 eV. 两种跃迁在卤素配体递变过程中表现出不同的能量下降趋势可以根据分子轨道能级的变化予以解释. 在配体递变过程中, 非占据轨道受其影响能量不断降低; 对于占据轨道来说, 由卤素原子 p 电子构成的 a_g/b_g 轨道能量上升, 由 Au, C 原子构成的 b_g 轨道能量下降, 但能量下降的幅度小于非占据轨道的能量降低幅度. 虽然这两种能量变化趋势都使占据轨道与非占据轨道之间的能量差距减小, 但减小的幅度显然是不一样的, 因而导致¹A_u态激发能的降低幅度高于¹B_u态激发能. 除激发态能量外, 卤素配体对¹B_u态和¹A_u态的跃迁几率也有不同的影响, 其中¹B_u态振子强度依次减小, ¹A_u态振子强度逐渐增大. 因此在[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ 的谱图中, 随配体原子序数的递增, 前者所对应吸收峰的强度不断减弱, 而后者所对应吸收峰的强度将显著提高.

表9 [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)的¹B_u和¹A_u激发能和振子强度Table 9 ¹B_u and ¹A_u excitation energies and oscillator strengths of [Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂ (X=F, Cl, Br, I)

X	¹ B _u		¹ A _u ^I		¹ A _u ^{II}	
	Energy/eV	Osc. str.	Energy/eV	Osc. str.	Energy/eV	Osc. str.
F	4.24	0.162	4.69	0.075	5.08	0.001
Cl	4.12	0.112	4.19	0.371	4.81	0.123
Br	4.05	0.085	3.93	0.382	4.59	0.200
I	3.94	0.081	3.50	0.621	4.18	0.399

3 结论

本文通过对[Au(CH₂)₂PH₂]₂X₂系列化合物几何结构、电子结构、振动频率和电子激发能的研究,得出以下几点结论:

(1) Au—Au键与Au—X键强烈的电子相关作用使HF方法不适于该体系的研究,而MP2方法能够给出合理的结构参数.密度泛函的交换-相关势对Au—Au键与Au—X键长的计算影响较大,BP86, B3LYP等方法过高地估计了Au—Au键与Au—X键长,局域密度泛函方法的计算结果与实验数据符合较好.

(2) Au原子主要通过5d和6s电子参与Au—Au以及Au—X之间的成键,卤素原子的递变,将使Au—Au键长、Au原子电荷布居以及 $\nu_{\text{Au—Au}}$ 等分子性质产生规律性的变化.

(3) TDDFT的计算显示,从Au, C原子构成的b_g轨道和卤素原子p电子构成的a_g/b_g轨道出发的电子跃迁具有较大的振子强度,能够在谱图中表现出明显的吸收峰.卤素配体原子序数的递增将使上述吸收峰的位置产生有规律的红移.

References

1 Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6959.

- 2 Murray, H. H.; Fackler, J. P. Jr; Porter, L. C.; Manzany, A. *M. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 321.
- 3 Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jimenez, J.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1361.
- 4 Schmidbaur, H.; Jandik, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 97.
- 5 Murray, H. H.; Mazany, A. M.; Fackler, J. P. Jr. *Organometallics* **1985**, *4*, 154.
- 6 Laguna, A.; Laguna, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 837.
- 7 Guo, C.-X.; Chan, C.-K.; Che, C.-M. *Chem. Res. Chin. Univ.* **1996**, *12*, 378.
- 8 Guo, C.-X.; Chan, C.-K.; Che, C.-M. *Chem. Res. Chin. Univ.* **1997**, *13*, 138.
- 9 Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612.
- 10 Clark, R. J. H.; Tocher, J. H.; Fackler, J. P. Jr; Neira, R.; Murray, H. H.; Knackel, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 437.
- 11 Gager, H. M.; Lewis, J.; Ware, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 617.
- 12 Williamson, D. R.; Baird, M. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3393.
- 13 Braunstein, P.; Clark, R. J. H. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1973**, 1845.

(A0511026 YANG, X.; LING, J.)