

含有共轭炔基的发光 Pt(II)配合物发光性质的密度泛函理论研究

舒 鑫¹ 周 欣¹ 潘清江² 李明霞² 张红星^{*,1} 孙家钟¹

(¹ 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 本文利用密度泛函(DFT)和含时密度泛函(TDDFT)方法研究了一系列配合物 $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph}$ ($\text{ppy}=6\text{-phenyl-2,2'-bipyridine}$, $n=1\sim6$) 的基态和激发态的电子结构和发射光谱。计算揭示, 当 $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ 链长 $n=1\sim3$ 时, 配合物 **1~3** 的磷光发射被指认为是 $^3[\pi^*(\text{ppy}) \rightarrow \text{Pt}(5d), \pi((\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph})]$ ($^3\text{LMCT}/^3\text{LLCT}$) 的混合电荷跃迁。而当 $n=4\sim6$ 时, 配合物 **4~6** 的磷光发射主要是来自于 $(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph}$ 配体内部 $^3\pi\pi^*$ 跃迁($^3\text{ILCT}$)和少部分的 $^3\text{LLCT}$ 微扰跃迁。通过分析前线轨道成份, 可以预测当炔基链长 n 趋于 ∞ 时, 电荷跃迁将完全发生在炔基链的 π 轨道之间。

关键词: 环金属 Pt(II)配合物; 激发态; 发光; 密度泛函; 含时密度泛函

中图分类号: O614.82+6; O641.12+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0971-06

DFT Studies on the Luminescent Pt(II) Complexes Containing Conjugated Acetylide Ligand

SHU Xin¹ ZHOU Xin¹ PAN Qing-Jiang² LI Ming-Xia² ZHANG Hong-Xing^{*,1} SUN Jia-Zhong¹

(¹State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

(²School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: The properties of electronic structures in the ground and excited states and emission spectra of $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph}$ ($\text{ppy}=6\text{-phenyl-2,2'-bipyridine}$, $n=1\sim6$) were explored by using the DFT and TDDFT method, respectively. The calculations revealed that the lowest energy emissions of **1~3** were assigned as arising from the combinational transitions of $^3[\pi^*(\text{ppy}) \rightarrow \text{Pt}(5d), \pi((\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph})]$ charge transfer ($^3\text{LMCT}/^3\text{LLCT}$), whereas those of **4~6** mainly originated from $^3\pi \rightarrow \pi^*$ ($^3\text{ILCT}$) transition localized upon the $(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph}$ moiety and perturbed by some $^3\text{LLCT}$. It was predicted that, with increasing the chain length, the electrons transition would completely come from the $\pi\pi^*$ transition in C_n^{2-} chain.

Key words: cyclometalated platinum(II) complexes; excited state; luminescence; DFT; TDDFT

d^8 Pt(II)配合物的光化学和光物理研究一直是化学领域研究的重点, 一个主要的原因就是 Pt(II)配合物拥有丰富的电荷转移激发态^[1], 比如, 金属到配体电荷转移(Metal-to-ligand charge transfer: MLCT), 配体到配体电荷转移 (Ligand-to-ligand charge transfer:

LLCT)和配体内电荷转移(Intraligand charge transfer: ILCT)。对于平面正方形配位的 Pt(II)配合物, 电荷转移激发态可以产生和分离电子以及空穴^[2], 使得该类配合物在分子光化学装置和超分子体系上有巨大的潜在应用价值。另外一方面, Pt(II)配合物具有

收稿日期: 2007-10-29。收修改稿日期: 2008-01-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20573042, 20703015), 黑龙江省自然科学基金资助项目(No.B200601)和黑龙江大学杰出青年基金(No.JC2006L2)。

*通讯联系人。E-mail: zhanghx@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 舒 鑫, 男, 29 岁, 博士, 研究方向: 小分子激发态精确计算。

独特的平面正方形配位结构,在垂至于平面的方向上有上下 2 个缺电子空位,这种特殊的结构使得 Pt(II)配合物在垂直于平面的 z 轴方向上可以发生很多八面体和四面体配位配合物所不具备的特殊反应。例如:在轴的方向上,单分子可以通过 d_z^2 和 p_z 轨道的劈裂结合生成激基复合物(exciplex)和激基缔合物(excimer)^[3],另外 Pt(II)配合物还可以和 DNA 等生物大分子结合,从而作为治疗癌症药物的有效载体^[4]。

近年来,由于在分子电子学、非线性光学以及发光器件方面有着广泛和潜在的应用,含有 C 原子 sp 杂化结构的炔基(C_n^{2-})合物引起了人们的广泛关注^[5,6]。尤其是对于通过 $\mu-C_n^{2-}$ 桥键连接的双核金属配合物(MC_nM)^[7-9],人们发现由于端位金属原子的修饰作用,分布在碳链上的电荷被重新分配,使得碳链的长度发生有规律的变化。这样的作用结果使得该类化合物通常具有新颖的光电和发光性质。尽管人们已经对 MC_nM 类型配合物的电子结构做了详细的研究^[7-12],但是对于它们的发光机理以及电子结构对其影响却没有得到一个系统的认识,因此理论上研究这类配合物具有非常重要的理论和实际意义。本文以 DFT 计算为基础研究了金属 Pt(II)配合物 $Pt(ppy)(C\equiv C)_nPh$ ($ppy=6\text{-phenyl-}2,2'\text{-bipyridine}$, $n=1\sim6$) 的发光性质,并且通过分析电子结构得到了随着炔基的变化配合物发光性质及发光波长规律。本文希望通过计算为实验提供理论支持并且预测性能优良的发光材料配合物。

1 计算方法

所有计算结果均是由执行 Amsterdam Density Functional(ADF 2005.1)^[13]软件包中的密度泛函程序得到。用带有梯度校正的 Becke Perdew (BP86)方法优化得到了配合物的几何结构^[14,15]。为了准确的描述几何和光谱特征,对计算中所涉及到的原子采用了 TZP 基组,并对部分原子使用了冻结核技术($Pt4d, C1s, N1s$)^[16]。由于分子中包含过渡金属元素,考虑到重金属相对论效应对计算结果准确性的影响,我们使用了含有相对论效应的零级正则近似方法(Zero Order Regular Approximation: ZORA)^[17]。使用同样的泛函,用自旋非限制开壳层(Spin Unrestricted Open Shell)方法优化了该系列配合物的最低能三态激发态结构,并用含时密度泛函(TDDFT)^[18]方法结合溶剂化的类导体屏蔽模型(COSMOR)^[19]预测了配合物在溶液中的磷光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 基态和激发态电子结构

用 DFT 中的 BP86 泛函,优化得到了 $Pt(ppy)(C\equiv C)_nPh$ 和 $H(C\equiv C)_nPh$ ($n=1\sim6$) 分子的基态几何平衡构型。根据实验报道^[20],在 $Pt(ppy)(C\equiv C)_nSi(CH_3)_3$ 中炔基链近似趋于直线型,因此为了节省计算中变量自由度数目,我们对所有分子中的炔基链固定为直线构型,并对分子整体采用 C_s 对称性。而对 $H(C\equiv C)_nPh$ 分子,根据实验和理论已经得到的结论^[5,11],我们对其采用了 C_{2v} 对称性。这种点群限制原则上不会对配合物的几何结构和光谱产生大的影响,但是可以通过增加分子点群的不可约数目使分子轨道对角化程度增加从而大大减少计算时间。

我们在图 1 给出了配合物 **1~6** 的结构,同时将计算得到的基态几何参数列在了表 1 中。计算结果揭示了很多有趣的信息。从表 1 中可以看出,基态时, $Pt(ppy)(C\equiv C)_nPh$ 中的 C_n^{2-} 链是由交替的单键和三键组成的, $C\equiv C$ 三键变化范围从 0.122 4 nm 到 0.123 9 nm,而 C-C 单键则是在 0.141 9 nm 到 0.142 6 nm 范围内。计算的 $C\equiv C$ 三键键长略长于实验值^[17]而 C-C 单键键长则比实验值要短一些。这是因为在计算中,我们考虑的是一个理想的气态体系,由于没有外界张力的影响以及晶格的挤压使得 $C\equiv C$ 三键键长和 C-C 单键键长更加平均化。从表 1 中可以看到,随着 C_n^{2-} 链长度增加($n=1\sim6$), π 轨道离域程度也随之增大,此时所有的 $C\equiv C$ 三键键长逐渐变长而 $\equiv C-C\equiv$ 单键键长则有收缩的趋势,键长平均化程度越来越大。另外,随着 C_n^{2-} 链长度的增加, $Pt-C1$ 单键键长逐渐变短(0.196 0~0.194 7 nm),这种变化可能是由 $d \rightarrow \pi^*$ 之间的回馈 π 键所引起,这和文献中报道过的双核 Pt 炔基配合物的计算数据一致^[10]。为了比较在加入金属 Pt 前后电子结构的金属端位效应(C_n^{2-} 中单键和三键的变化),我们在补充材

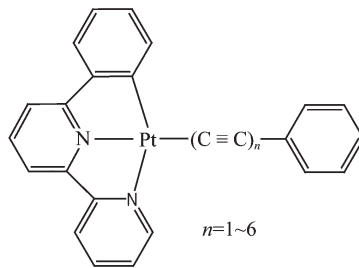


图 1 配合物的 $Pt(ppy)(CC)_nPh$ ($n=1\sim6$) 的示意图

Fig.1 Scheme of $Pt(ppy)(CC)_nPh$ ($n=1\sim6$)

表 1 配合物 1~6 的基态和激发态几何数据

Table 1 Optimized ground- and excited-state geometries of 1~6									(nm)
	n=1			n=2			n=3		
	¹ A'	³ A'	Δ	¹ A'	³ A'	Δ	¹ A'	³ A'	Δ
Pt-C1	0.196 0	0.190 8	0.005 2	0.195 4	0.189 2	0.006 2	0.195 1	0.189 3	0.005 8
C1≡C2	0.122 8	0.125 4	−0.002 6	0.123 3	0.126 6	−0.003 3	0.123 6	0.127 1	−0.003 5
C2-C3	0.142 6	0.140 0	0.002 6	0.136 0	0.132 3	0.003 7	0.135 1	0.130 7	0.004 4
C3≡C4				0.122 4	0.124 4	−0.002 0	0.123 1	0.126 4	−0.003 3
C4-C5				0.142 1	0.140 0	0.002 1	0.135 2	0.131 7	0.003 5
C5≡C6							0.122 5	0.124 5	−0.002 0
C6-C7							0.142 0	0.139 9	0.002 1
C7≡C8									
C8-C9									
C9≡C10									
C10-C11									
C11≡C12									
C12-C13									
Pt-N1	0.205 8	0.202 9	0.002 9	0.205 8	0.203 6	0.002 2	0.205 8	0.204 3	0.001 5
	n=4			n=5			n=6		
	¹ A'	³ A'	Δ	¹ A'	³ A'	Δ	¹ A'	³ A'	Δ
Pt-C1	0.194 9	0.190 4	0.004 5	0.194 7	0.191 5	0.003 2	0.194 5	0.190 7	0.003 8
C1≡C2	0.123 7	0.126 9	−0.003 2	0.123 8	0.126 3	−0.002 5	0.123 9	0.126 6	−0.002 7
C2-C3	0.134 8	0.130 4	0.004 4	0.134 5	0.130 8	0.003 7	0.134 4	0.131 1	0.003 3
C3≡C4	0.123 4	0.127 3	−0.003 9	0.123 6	0.127 3	−0.003 7	0.123 7	0.127 5	−0.003 8
C4-C5	0.134 3	0.129 9	0.004 4	0.133 9	0.129 5	0.004 4	0.133 7	0.129 1	0.004 6
C5≡C6	0.123 3	0.126 6	−0.003 3	0.123 6	0.127 7	−0.004 1	0.123 8	0.127 5	−0.003 7
C6-C7	0.135 0	0.131 8	0.003 2	0.134 0	0.129 8	0.004 2	0.133 7	0.129 8	0.003 9
C7≡C8	0.122 5	0.124 4	−0.001 9	0.123 3	0.126 5	−0.003 2	0.123 7	0.126 2	−0.002 5
C8-C9	0.142 0	0.140 2	0.001 8	0.134 9	0.132 0	0.002 9	0.133 9	0.130 8	0.003 1
C9≡C10				0.122 5	0.124 2	−0.001 7	0.123 4	0.125 4	−0.002 0
C10-C11					0.140 0	0.001 9	0.134 8	0.131 3	0.003 5
C11≡C12							0.122 5	0.124 8	−0.002 3
C12-C13							0.141 9	0.138 6	0.003 3
Pt-N1	0.205 9	0.204 8	0.001 1	0.206 0	0.205 2	0.000 8	0.206 0	0.205 0	0.001 0

$$\Delta = ^1A' - ^3A'.$$

料中列出了 $H(C\equiv C)_nPh$ ($n=1\sim 6$) 的键长数据。从两张表的对比数据可以看出, 基态时 $Pt(ppy)(C\equiv C)_nPh$ ($n=1\sim 6$) 中碳三键和单键键长与 $H(C\equiv C)_nPh$ 中相应的键长值差别不大, 但是计算结果显示 $H(C\equiv C)_nPh$ 的末端的 H-C 键没有像在 $Pt(ppy)(C\equiv C)_nPh$ 中的 Pt-C 键一样有明显收缩的趋势, 而是基本保持不变。这个结果从侧面说明了金属 Pt 的端位效应对 C_n^{2-} 链的影响是非常明显的。为了进一步探究 Pt 的引入引起的端位效应, 我们用自然键轨道(NBO)分析了配合物 1~6 的自然电荷分布情况, 并将结果列

在了表 2 中。从计算结果我们可以看到, 随着炔基数目的增加 ($n=1\sim 6$), 越来越多的正电荷聚集在 Pt 原子上(0.624~0.687), 而碳原子上的负电荷则逐渐增加 (-0.438~-0.616), 这符合前面分析过的键长变化规律。另外, 从表 2 中我们可以看到一个有趣的现象, C_n^{2-} 链上的负电荷主要是集中在了靠近金属 Pt 的端位 C1≡C2 上, 它占据了 C_n^{2-} 链中全部负电荷相当大的比例(例如: $n=3, 85\%$, $n=5, 75\%$)。因为负电荷过剩, 所以 C1≡C2 键长自然要比其他 C≡C 三键键长要长。

表 2 配合物 1~6 的自然电荷分布

Table 2 Natural charges on 1~6

	1	2	3	4	5	6
Pt	0.624	0.630	0.632	0.634	0.635	0.687
C1	-0.273	-0.230	-0.208	-0.194	-0.185	-0.207
C2	-0.165	-0.222	-0.232	-0.236	-0.238	-0.217
C3		-0.024	0.020	0.034	0.044	0.038
C4		-0.008	-0.073	-0.082	-0.085	-0.083
C5			-0.051	-0.009	0.006	0.009
C6			0.025	-0.042	-0.05	-0.054
C7				-0.060	-0.018	-0.006
C8				0.045	-0.024	-0.036
C9					-0.065	-0.023
C10					0.058	-0.013
C11						-0.067
C12						0.052
Total C _n chain charge	-0.438	-0.484	-0.519	-0.544	-0.557	-0.616

我们用开壳层的 UBP86 密度泛函方法得到该系列配合物的最低能三态激发态结构并将几何参数列在了表 1 中。电子激发后,1~6 的激发态几何构型相对于基态时有一定的改变。Pt-N1 及 Pt-C1 键长相对于基态都相应减小,但是 1~3 键长缩短要比 4~6 的程度大(大约 0.001~0.002 nm),较短的键长说明在激发态分子退激时,1~3 中有更多的电子从配体跃迁到 Pt 的 *d* 轨道上,这也和实验中观察到的该配合物在 $n=1\sim 3$ 时具有强烈的 ³LMCT 发光性质是一致的。另外,总体来说 C≡C 键长比基态时要长,而 C-C 键长比基态时短。这是因为激发后炔基上的 π 键被打开,相邻 C 原子会两两重新组合形成新的离域 π 键,因此激发态和基态相比键长更加平均化。还有一点值得注意,随着 C_n²⁻的增长,基态和激发态的 C≡C 和 C-C 键长的差值在 $n=1\sim 3$ 时随着 C_n²⁻链的增加都是递减的,对于 $n=4\sim 6$,却没有发现一个规律的变化,而在 H(C≡C)_nPh 中键长之间的变化则呈现一致性。这样的几何变化也预示了 1~3 的激发态性质可能和 4~6 有差别。

2.2 发光性质

为了得到配合物 1~6 发光性质,使用 TDDFT 方法结合 COSMOR 模型计算了它们在可见光区的磷光发射光谱。计算得到该系列配合物的最低能磷光发射波长分别为 582,571,559,612,667 和 695 nm。表 3 中列出了发射的计算值和相应的实验数据,可以看到我们的计算值和实验值符合的比较好。当 $n=1\sim 3$ 时,随着 C_n²⁻链的增加,发射波长是逐

渐蓝移的,但是 $n=4\sim 6$ 时,共轭 C_n²⁻的增加却导致了发射波长相对于配合物 1~3 向红光区域有明显的移动,而且配合物 5 相对于 4 的波长红移要比配合物 6 相对于 5 的红移要大一些。这些发光性质的变化对应前面分析的键长变化,说明在 $n=4\sim 6$ 时,发射很有可能主要是来自 C_n²⁻链内部的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。为了充分的了解发光变化的本质,我们分析了 1~6 激发态的波函数。从中可以清晰地看到, $n=1\sim 3$ 时,HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)轨道是由 Pt 的 *d* 轨道,C_n²⁻和 Ph 的 π 轨道组成的,C_n²⁻的成份随着 *n* 的增大而逐渐增加(33% $\rightarrow$ 61%),而 Pt (27% $\rightarrow$ 17%)和 Ph(31% $\rightarrow$ 17%)的成份则逐渐减少,LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)轨道则大部分离域在 ppy 配体上(将近 90%)。当 $n=4\sim 6$ 的时候,HOMO 轨道的占据变化和 $n=1\sim 3$ 时相差不多,C_n²⁻成份占有的比重仍然是随着 *n* 的增大而增加(69% $\rightarrow$ 80%),而 Pt 和 Ph 的成份相对减小,但是 LUMO 轨道发生了很大的变化。离域在(C≡C)_nPh 部分的 π^* 反键轨道的成份增加到了大约 70%左右,而 ppy 配体则显著减小了将近一半。因此,对于 1~3,磷光发射主要是从 $\pi^*(\text{ppy}) \rightarrow [5d(\text{Pt}) \text{ 和 } \pi^*((\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Ph})]$ 的混合电荷转移跃迁(³LMCT/³LLCT)。通过波函数的分析和我们已知的结论^[21],我们知道 Pt 的 *d* 轨道的能级是影响 HOMO 能量的主要原因,通过改变 Pt 上的取代基团,HOMO-LUMO 能隙可以有很大的改变。这个思想可以用于我们合理的解释该系列配合物的发光性质。对于 1~3,随着 C_n²⁻链的增

长, π 轨道上共轭电子离域程度增大,由于 Pt 上的电子部分转移到了 C_n^{2-} 上使得主要由 Pt 的 d 轨道占据的 HOMO 能级变得稳定, HOMO-LUMO 能隙也相应增加。因此当 $n=1\sim 3$ 时,发射波长随着炔基链的增加而减小。其实这里面存在着一个跃迁竞争的问题,炔基本身也会有 $(C\equiv C)_n$ 内部的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(${}^3\text{ILCT}$),只是当炔基共轭程度不大时主要是 ppy 内广延的共轭 π 键起到了稳定 LUMO 能级的作用,这时 $(C\equiv C)_n$ 内的 ${}^3\text{ILCT}$ 跃迁的几率要小于 ${}^3\text{LLCT}$ 的跃迁几率。但是当炔基链长度进一步增加时 ($n=4\sim 6$),同样具有广延性质的 $(C\equiv C)_n$ 共轭 π^* 键能量会下降很快,而且 $(C\equiv C)_n$ 的 ILCT 跃迁在对称性选择上要比 LLCT 的跃迁相对容易,因此这时对于 4~

6 来说,除了原有的 LLCT 跃迁外,还有相当多的 $(C\equiv C)_n$ 内 ILCT 跃迁。可以总结出当 $n=1\sim 3$ 时,配合物的发射光谱归因为 ${}^3\text{LMCT}$ 和 ${}^3\text{LLCT}$ 的混合三重激发态电荷转移跃迁,而当 $n=4\sim 6$ 时,归结为 ${}^3\text{LLCT}$ 和 ${}^3\text{ILCT}$ 混合跃迁。图 2 中我们绘出了 $n=1\sim 6$ 时配合物的激发态前线轨道密度图,可以清楚的看到 1~3 与 4~6 的 LUMO 有着明显的不同,4~6 的 LUMO 轨道中已经有相当大的比例是由 $(C\equiv C)_n\text{Ph}$ 上的 π^* 轨道占据着。从以上得出的趋势我们可以看到,随着 n 的增加 $(C\equiv C)_n$ 上的 π 轨道共轭越来越大,最终 HOMO 和 LUMO 轨道将完全由 $(C\equiv C)_n$ 上的 π 轨道组成,这时发射性质将和 H $(C\equiv C)_n\text{Ph}$ 完全相同。

表 3 配合物 1~6 的发射数据

Table 3 Emission data for 1~6

	Transition	Configuration proportion / %	Character	λ / nm	Exp ^a
1	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$17a'' \rightarrow 16a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow \text{Pt}, \text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}$	582	570
2	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$18a'' \rightarrow 17a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow \text{Pt}, \text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}$	571	561
3	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$19a'' \rightarrow 18a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow \text{Pt}, \text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}$	559	557
4	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$20a'' \rightarrow 19a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}, \pi \rightarrow \pi^* (C_n^{2-})$	612	589
5	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$21a'' \rightarrow 20a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}, \pi \rightarrow \pi^* (C_n^{2-})$	667	
6	${}^3A' \rightarrow {}^1A'$	$22a'' \rightarrow 21a''$ (99%)	$\text{ppy} \rightarrow C_n^{2-}, \pi \rightarrow \pi^* (C_n^{2-})$	695	

^aData from ref [20].

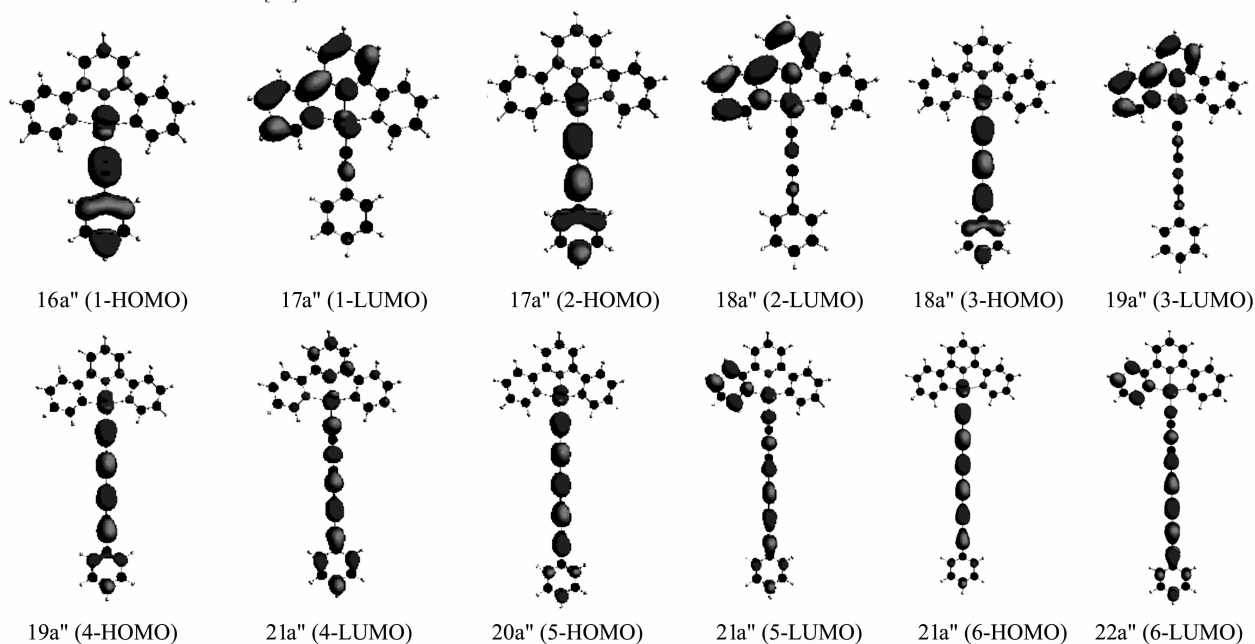


图 2 配合物 1~6 的激发态前线轨道电子密度图

Fig.2 Single electrons density diagrams related to the excited state of 1~6

3 结 论

用 DFT 和 TDDFT 方法分析了具有共轭 π 键体

系 $\text{Pt}(\text{ppy})(C\equiv C)_n\text{Ph}(n=1\sim 6)$ 的电子结构和发光性质。研究表明由于金属 Pt(II) 的加入产生了明显的端位效应,使得 $\text{Pt}(\text{ppy})(C\equiv C)_n\text{Ph}$ 和 $(C\equiv C)_n\text{Ph}$ 的键长有

着明显的不同尤其是 $C1 \equiv C2$ 和 $Pt(H)-C1$, 并且这种变化和 NBO 分析的电荷变化一致。通过激发态的计算, 详细的分析了随着 C_n^{2-} 链增长, 在 $n=4$ 时该系列配合物发光性质和发射波长发生了明显的变化。这种变化可以认为是 C_n^{2-} 链上的 π 共轭轨道稳定了 LUMO 轨道的能量。并且可以预测, 当共轭 π 轨道继续增加时, 最终发射将完全来自于 $(C \equiv C)_nPh$ 内的 $^3\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

参考文献:

- [1] (a) Miskowski V M, Houlding V H. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**:4446~4452
(b) Miskowski V M, Houlding V H. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**:1529~1533
- [2] (a) McGarrach J E, Kim Y J, Hissler M, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:4510~4511
(b) Wadas T J, Flaschenreim C, Blanton T N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:16841~16849
- [3] (a) Kunkely H, Vogler A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**:5625~5627
(b) Wan K T, Che C M, Cho K C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, (4):1077~1080
- [4] (a) Wong E, Giomenico C M. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:2451~2466
(b) Arena G, Scolaro L M, Pasternack R F, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**:2994~3002
- [5] Bruce M I, Low P J. *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, **50**:179~444
- [6] Kim P J, Masai H, Sonogashira K, et al. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1970**, **6**:181~185
- [7] Lu W, Xiang H F, Zhu N Y, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:2343~2346
- [8] Peters T B, Bohling J C, Arif A M, et al. *Organometallics*, **1999**, **18**:3261~3263
- [9] Mohr W, Stahl J, Hampel F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**, **9**:3324~3340
- [10] Zhuravlev Fedor, Gladysz J A. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**:6510~6522
- [11] Dembinski R, Bartik T, Bartik B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:810~822
- [12] Antonova A B, Bruce M I, Ellis B G, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, (8):960~961
- [13] Amsterdam Density Functional (ADF) Package, Scientific Computing and Modelling NV (SCM), Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. Available via the Internet at <http://www.scm.com>
- [14] Becke A D. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**:3098~3100
- [15] Perdew J P. *Phys. Rev. B*, **1986**, **33**:8822~8824
- [16] Fonseca Guerra C, Snijders J G, te Velde G, et al. *J. Theor. Chem. Acc.*, **1998**, **99**:391~403
- [17] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**:4597~4610
- [18] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. *Comput. Phys. Commun.*, **1999**, **118**:119~138
- [19] Klamt A, Jones V. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**:9972~9981
- [20] Lu W, Mi B X, Chan C W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:4958~4971
- [21] (a) Zhou X, Zhang H X, Pan Q J, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**:8809~8818
(b) Zhou X, Pan Q J, Xia B H, et al. *J. Phys. Chem.*, **2007**, **111**:5465~5472