

一类 $[\text{Os}(\text{II})(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{L})]$ ($\text{L}=\text{O}^{\wedge}\text{O}$, $\text{O}^{\wedge}\text{N}$, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$)配合物的结构和光谱特征

张建坡 周欣 白福全 张红星

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

摘要:

采用密度泛函理论以及B3LYP方法和单激发组态相互作用(CIS)方法分别优化了一系列 $[\text{Os}(\text{II})(\text{CO})_3(\text{tfa})(\text{L})]$ (tfa为三氟乙酸; $\text{L}=\text{O}^{\wedge}\text{O}$ (1), $\text{O}^{\wedge}\text{N}$ (2), $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (3), 其中 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ 为六氟乙酰丙酮, $\text{O}^{\wedge}\text{N}$ 为羟基喹啉, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 为3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)吡唑)配合物的基态和激发态结构. 利用含时密度泛函理论(TD-DFT)结合极化连续溶剂化模型(PCM)计算了配合物在 CH_2Cl_2 溶液中的吸收和发射光谱. 研究表明, 优化得到的几何结构参数和相应的实验值符合得非常好, 激发态几何构型相对基态变化较小, 这与实验上观察到的较小的斯托克斯频移现象一致. 配合物1-3的最低能吸收分别在342、431和329 nm, 其磷光发射分别在521、638和488 nm. 配合物1-3的最高占据分子轨道和最低空轨道主要表现为L配体的n和n*轨道特征, 所以它们的最低能吸收归属于n-n*电荷跃迁, 并混有少量的金属到配体的电荷跃迁(MLCT)和配体之间电荷跃迁(LLCT)微扰, 且其高能吸收也表现为配体内部(IL)和配体间(LL)的电荷跃迁. 此外, 它们的磷光发射和吸收有相似的跃迁特征.

关键词: 钌(II)配合物 激发态 含时密度泛函 光谱特征

收稿日期 2008-07-25 修回日期 2008-09-05 网络版发布日期 2008-10-22

通讯作者: 张红星 Email: zhanghx@jlu.edu.cn

本刊中的类似文章

Copyright © 物理化学学报

扩展功能

本文信息

PDF(431KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 钌(II)配合物

▶ 激发态

▶ 含时密度泛函

▶ 光谱特征

本文作者相关文章

▶ 张建坡

▶ 周欣

▶ 白福全

▶ 张红星