

$(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ 十羰基合三钷电子光谱的含时从头计算

曾荣英¹, 唐文清¹, 邝代治¹, 陈志敏¹, 陆松², 义祥辉²

1. 衡阳师范学院化学与材料科学系, 湖南 衡阳 421008
2. 广西师范大学化学系, 广西 桂林 541004

摘要 用从头计算(*ab initio*)方法, 在 HF/CEP-4G 水平上, 全优化计算了 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ [$\text{L1}, \text{L2}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] 簇合物的分子几何构型, 在此基础上对这些簇合物的前线轨道进行了讨论, 发现对于 $\text{M}-\text{M}$ 键, p 轨道虽有贡献, 但以 s, d 轨道的贡献为主, 同时从 $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$, 随着桥配体原子序的增大, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ 类簇合物的 HOMO 与 NHOMO 轨道能量依次升高, 而 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})$ 类簇合物只有 HOMO 轨道能量依次升高, 而 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ 类簇合物的 LUMO 与 HOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$ 及 LUMO 与 NHOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{\text{L-NH}}$ 都依次变小, 可以预示, 簇合物的电子光谱基谱带将红移。用 TDHF 计算了这些簇合物的电子吸收光谱。计算结构表明, 簇合物 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\text{I})$ 的跃迁主要为 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, 对于其他几个簇合物 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})$ [$\text{L}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ [$\text{L}=\text{Cl}, \text{Br}$], 电子吸收峰主要都发生在 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁。从 $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$, 随着桥配体原子序的增大, 簇合物的电子光谱基谱带红移, 且光谱线强度逐渐减弱。

关键词 $(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ 十羰基合三钷; 含时从头计算; 前线轨道; 电子光谱

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1271-05

过渡金属原子簇化合物结构新颖、奇特, 化学键类型丰富, 对过渡金属原子簇中金属-金属多重键及金属原子轨道的贡献一直被计算化学家关注^[1-16]。对 $\text{M}-\text{M}$ 键的贡献主要是来自 s, p 轨道还是 d 轨道, 是一个有争议的问题^[6]。以往的分析多注重于原子轨道间的重叠积分大小。Lauher^[17]用推广的休克尔分子轨道法(EHMO)对 Rh 金属原子簇进行计算, 发现 2 个 Rh 原子间的最大相互作用存在于 s 及 p 轨道间而不是在 $d-d$ 之间。为了了解三核钷羰基簇合物中 $\text{M}-\text{M}$ 键的贡献主要是来自 s, p 轨道还是来自 d 轨道, 我们对三核羰基簇合物 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\text{I})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})_2(\text{II})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Br})_2(\text{III})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-I})_2(\text{IV})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{V})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})(\text{VI})$ 进行了理论分析。由于簇合物的光谱学性质与分子轨道有密切关系, 因此本文用从头算的 HF 方法对标题化合物模型分子的分子轨道和电子吸收光谱进行了详细研究, 以期对这类化合物的性质有一个更为全面的了解。

1 计算方法

I, III, VI 簇合物的计算模型取自晶体结构^[18, 19]。为了

使计算所得的数据更为可靠, 所取模型都未做任何简化。I, III, VI 这几个分子采用 Amsterdam 密度泛函程序的 ADF 2.01 版本金属骨骼, 配体进行分别几何优化。然后再采用限制性从头计算方法在 CEP-4G 进行全优化。II, IV, V 分别采用 III, VI 在 RHF 优化所得结构进行优化。所有分

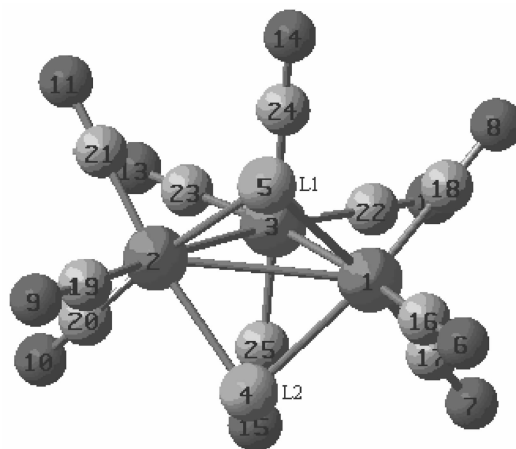


Fig. 1 The Geometry structure of $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$

收稿日期: 2006-03-06, 修订日期: 2006-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(29863001), 湖南省教育厅资助项目(02C136)及衡阳师范学院启动基金项目资助

作者简介: 曾荣英, 女, 1974 年生, 衡阳师范学院化学与材料科学系讲师 e-mail: zengrongying2003@yahoo.com.cn

子优化构型振动光谱中均未出现虚频^[20]。最后,在优化几何构型相同的计算水平上,应用含时的从头计算理论(TD-HF),计算了这几个簇合物的电子吸收光谱。

2 结果和讨论

文献[11]采用不同计算方法和基组对这几个簇合物进行

了结构优化,并对计算结果与实验值进行了比较。同时考虑到计算所耗 CPU 时间,认为在计算此类簇合物时,采用 HF/CEP-4G 可得到理想的结果。

2.1 簇合物的分子轨道

占据的前沿分子轨道能量与光电子能谱相联系,而前沿分子轨道的能量差与紫外-可见光谱相联系。计算得到的一些前沿分子轨道能量及有关的能量差如表 1 所示。

Table 1 The main atomic orbital population and energies of some frontier orbital energies in the clusters

Comp.	Orbitals	Energy /eV	Os/%			O/%		C/%		L/%		H/%
			<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
I	NHOMO	-10.52	37.1	19.6	22.7	0.1	13.5	3.0	4.0			0.0
	HOMO	-9.89	59.8	10.9	18.9	0.1	6.0	1.8	2.5			0.0
	LUMO	-0.96	0.0	26.8	26.5	0.7	21.4	0.6	24.0			0.0
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	8.93										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	9.56										
II	NHOMO	-10.49	45.1	25.1	23.4	0.1	11.3	4.6	5.7	0.0	8.2	
	HOMO	-10.16	10.8	23.6	36.7	0.2	12.9	4.8	5.6	0.0	5.4	
	LUMO	-0.20	0.0	8.5	15.4	0.7	24.3	1.3	37.8	3.7	8.3	
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	9.96										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	10.29										
III	NHOMO	-10.39	38.6	18.5	18.8	0.1	8.8	3.7	4.5	0.0	7.1	
	HOMO	-9.79	14.4	19.9	35.6	0.1	11.2	5.0	5.7	0.0	8.0	
	LUMO	-0.25	0.0	19.9	9.6	0.3	17.0	0.9	22.4	18.9	11.0	
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	9.54										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	10.14										
IV	NHOMO	-10.08	38.5	15.3	16.2	0.0	6.3	3.2	4.1	0.1	16.2	
	HOMO	-9.48	14.0	18.2	35.2	0.1	9.2	5.0	5.6	0.0	12.7	
	LUMO	-0.08	0.0	18.6	8.6	0.3	16.1	0.7	19.2	22.1	14.3	
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	9.40										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	10.00										
V	NHOMO	-10.49	41.2	18.2	19.9	0.0	10.1	3.3	4.1	0.0	3.1	0.0
	HOMO	-10.04	43.3	15.1	25.7	0.1	9.0	2.5	3.7	0.0	0.5	0.0
	LUMO	-0.54	15.4	19.9	21.6	0.4	14.8	1.0	23.9	0.0	3.0	0.0
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	9.50										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	9.95										
VI	NHOMO	-10.51	38.4	20.0	20.2	0.1	9.2	3.7	3.6	0.0	4.8	0.0
	HOMO	-9.90	37.5	16.4	28.4	0.1	9.7	2.9	4.0	0.0	1.0	0.0
	LUMO	-0.53	22.7	23.7	19.6	0.5	9.1	0.5	20.3	0.0	3.6	0.0
	$\Delta\epsilon_{L-H}$	9.37										
	$\Delta\epsilon_{L-NH}$	9.98										

表 1 表明, $O_33(CO)_{10}(\mu-H)_2$ 簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 *s* 轨道,由 O_s2-O_s3 的 *s* 轨道构成,具有 σ 对称性, LUMO 分子轨道不是纯的金属-金属间的反键分子轨道,而是由纯金属-金属键与 6 个羰基轨道相互作用形成,主要表现为 σ 对称性。 $O_33(CO)_{10}(\mu-Cl)_2$ 簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 *d* 轨道,由 3 个金属 *d* 轨道构成,主要表现为 σ 对称性, LUMO 分子轨道不是纯的金属-金属间的反键分子轨道,而是由纯金属-金属键与 6 个羰基轨道和氯配体轨道相互作用形成,主要表现为 π 对称性。 $O_33(CO)_{10}(\mu-Br)_2$ 簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是

金属原子的 *d* 轨道,主要由 3 个金属轨道构成,主要表现为 σ 对称性, LUMO 分子轨道也不是纯的金属-金属间的反键分子轨道,而是由纯金属-金属键与 6 个羰基轨道和 2 个溴配体轨道相互作用形成,主要表现为 π 对称性。 $O_33(CO)_{10}(\mu-I)_2$ 簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 *d* 轨道,主要由 3 个金属轨道构成,主要表现为 σ 对称性, LUMO 分子轨道由纯金属 *p* 轨道与 6 个羰基轨道和 2 个碘配体轨道相互作用形成,主要表现为 π 对称性。

$O_33(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-Cl)$ 簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 *s* 轨道,由 3 个金属原子轨道构成,具有 σ

对称性, LUMO 分子轨道是由纯金属-金属键与 7 个羰基轨道和氯配体轨道相互作用形成, 主要表现为 σ 对称性。O_s3(CO)₁₀(μ -H)(μ -Br)簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 s 轨道, 主要由 O_s2—O_s3 的 s 轨道和 O_s1 金属的 p 轨道构成, 主要表现为 σ 对称性, LUMO 分子轨道是由纯金属-金属键与 11 个碳原子的 p 轨道相互作用形成, 主要表现为 σ 对称性。

综上分析和表 1 可得, O_s3(CO)₁₀(μ -L)₂(L=Cl, Br, I)簇合物的 HOMO 轨道的主要成分是金属原子的 d 轨道, 而 O_s3(CO)₁₀(μ -H)(μ -L)(L=H, Cl, Br)的 HOMO 轨道的主要成分则为金属原子的 s 轨道, 所有簇合物的 NHOMO 轨道的主要成分是金属原子的 s 轨道; 簇合物的 LUMO 轨道的主要成分则为金属原子的 p 轨道和配体的 p 原子轨道。由于价轨道 s , p 的能级高于 d 轨道的能级, 可以推测, 占据轨道含 s , p 轨道成分越多, 空轨道含 s , p 轨道成分越少, 则该簇合物的 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 就越小, 簇合物的基态向较低激发态跃迁的电荷转移吸收光谱所需的能量就少。由表 1 可以发现簇合物前沿分子轨道能量及相应光谱的一些规律:

(1) 从 Cl→I, 随着桥配体原子序的增大, O_s3(CO)₁₀(μ -L)₂ 类簇合物的 HOMO 与 NHOMO 轨道能量依次升高, 而 O_s3(CO)₁₀(μ -H)(μ -L) 类簇合物只有 HOMO 轨道能量依次升高。

(2) 从 Cl→I, 随着桥配体原子序的增大, O_s3(CO)₁₀(μ -L)₂ 类簇合物的 LUMO 与 HOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 及 LUMO 与 NHOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{L-NH}$ 都依次变小, 可以预示, 簇合物的电子光谱基谱带将红移。

2.2 簇合物的电子吸收光谱

表 2 给出了在 HF/CEP-4G 水平下优化得到的几何结构的基础上, 采用 TD/HF/CEP-4G 方法计算得到的电子吸收光谱。由表 2 可见, 簇合物 I 的第一个吸收峰波长是 386.55 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.000 4, 由于振子强度与吸收峰强度有关, 振子强度为 0 或很小, 认为是禁阻跃迁, 所以此跃迁可认为是禁阻的; 第三个吸收峰的波长是 289.71 nm, 主要是 $\pi(\text{HOMO}-5)\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 和 $\sigma(\text{HOMO}-4)\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.011 8。簇合物 II 的第三个吸收峰的波长是 282.88 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO}+1)$, 跃迁的振子强度为 0.184 2。簇合物 III 的第二个吸收峰波长是 309.36 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO}+3)$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.001 2; 第三个吸收峰的波长是 290.17 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO}+1)$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.095 6。簇合物 IV 的第一个吸收峰波长是 325.56 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO}+1)$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.006 1; 第三个吸收峰的波长是 297.26 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO}+3)$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.068 8。簇合物 V 的第一个吸收峰波长是 322.09 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO})\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.021 4; 第二个吸收峰的波长是 292.99 nm, 主要是 $\pi(\text{HOMO}-1)\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.002 2; 第三个吸收峰的波长是 278.28 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO}-1)\rightarrow\sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.111 6。簇合物 VI 的第一个吸收峰波

Table 2 TD/HF/CEP-4G excitation energy (λ , nm), the corresponding oscillator strength (f) and composition for excited states of clusters

Clusters	State	λ/nm	f	Composition
I	1	386.55	0.000 4	0.108 6(70→77)-0.219 1(71→76)+0.605 0(71→76)-0.140 0(75→87)
	3	289.71	0.011 8	0.105 4(66→101)+0.105 7(66→101)+0.404 0(70→76)-0.166 1(70→97)+0.414 6(71→76)-0.153 2(71→97)
II	3	282.88	0.184 2	0.144 0(79→84)+0.241 1(80→84)+0.487 4(81→83)-0.123 5(81→92)-0.145 2(81→108)
III	2	309.36	0.001 2	-0.104 9(78→84)-0.173 3(72→82)+0.145 5(76→84)+0.187 5(80→83)+0.477 3(81→85)+0.165 8(81→102)
	3	290.17	0.095 6	-0.121 2(77→82)-0.117 6(79→85)-0.207 4(80→85)+0.498 5(81→83)-0.128 4(81→91)-0.137 8(81→108)
IV	1	325.56	0.006 1	-0.106 4(65→82)-0.146 2(70→83)-0.143 1(72→82)+0.171 0(80→82)+0.537 4(80→83)-0.148 9(81→102)
	3	297.26	0.068 8	0.101 2(74→84)+0.133 8(76→82)+0.258 6(80→84)+0.519 3(81→85)+0.127 5(81→108)
V	1	322.09	0.021 4	-0.140 7(73→79)-0.114 9(74→79)-0.122 2(77→80)+0.558 2(78→79)+0.131 7(78→81)-0.135 1(78→100)
	2	292.99	0.002 2	0.526 8(77→79)+0.130 1(77→81)-0.102 4(77→100)-0.248 1(78→80)
VI	3	278.28	0.111 6	0.110 0(65→81)+0.107 1(69→80)+0.115 5(71→80)-0.107 0(74→80)-0.120 9(76→79)-0.151 2(76→81)+0.325 1(77→79)+0.127 9(77→82)-0.101 5(77→104)
	1	333.30	0.027 7	0.125 8(73→79)+0.114 6(75→79)+0.102 9(77→80)+0.570 8(78→79)+0.118 7(78→81)+0.134 2(78→100)
	3	279.09	0.083 1	-0.109 5(65→81)-0.105 6(75→80)+0.161 6(76→79)+0.126 6(76→81)+0.432 0(77→79)-0.154 3(77→81)-0.288 8(78→80)-0.162 7(78→82)

长是 333.30 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO}) \rightarrow \sigma^*(\text{LUMO})$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.027 7; 第三个吸收峰的波长是 279.09 nm, 主要是 $\sigma(\text{HOMO}-1) \rightarrow \sigma^*(\text{LUMO})$ 和 $\sigma(\text{HOMO}) \rightarrow \sigma^*(\text{LUMO}+1)$ 的跃迁产生, 跃迁的振子强度为 0.083 1。

从上述分析可得, 簇合物 I 的跃迁主要为 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, 对于其他几个簇合物, 电子吸收峰主要都发生在 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁。同时, 从表中还可以得到: 从 Cl \rightarrow I, 随着桥配体原子序的增大, 簇合物的电子光谱基谱带红移, 且光谱线强度逐渐减弱。电子光谱的计算值与前沿轨道分析所得的结论相一致。

3 结 论

(1) 从 Cl \rightarrow I, 随着桥配体原子序的增大, $\text{O}_3\text{3}(\text{CO})_{10}$

($\mu\text{-L}$)₂类簇合物的 HOMO 与 NHOMO 轨道能量依次升高, 而 $\text{O}_3\text{3}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})$ 类簇合物只有 HOMO 轨道能量依次升高。

(2) 从 Cl \rightarrow I, 随着桥配体原子序的增大, $\text{O}_3\text{3}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ 类簇合物的 LUMO 与 HOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$ 及 LUMO 与 NHOMO 的能量差 $\Delta\epsilon_{\text{L-NH}}$ 都依次变小, 可以预示, 簇合物的电子光谱基谱带将红移。

(3) 从 Cl \rightarrow I, 随着桥配体原子序的增大, 簇合物的电子光谱基谱带红移, 且光谱线强度逐渐减弱。

(4) 从前线轨道分析, 对于 M—M 键, 我们所得的结论是 *p* 轨道虽有贡献, 但以 *s*, *d* 轨道的贡献为主。

参 考 文 献

- [1] XIANG Si-fen(项斯芬). Instruction for the Frontier of Inorganic Chemistry(无机化学新兴领域导论). Beijing: Peking University Press (北京: 北京大学出版社), 1988.
- [2] (a) ZENG Rong-ying, KUANG Dai-zhi, HOU Ruo-bing, et al(曾荣英, 邝代治, 侯若冰, 等). Journal of Heng Yang Normal University (衡阳师范学院学报), 2003, 24(3): 45.
(b) ZENG Rong-ying, KUANG Dai-zhi, YI Xiang-hui, et al(曾荣英, 邝代治, 义祥辉, 等). Journal of Heng Yang Normal University (衡阳师范学院学报), 2003, 24(6): 40.
- [3] Elke Hunstock, Carlo Mealli, Maria José Calhorda, et al. Inorg. Chem., 1999, 38(22): 5053.
- [4] KUANG Dai-zhi, FENG Yong-lan, XU Jin-sheng, et al(邝代治, 冯泳兰, 许金生, 等). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2003, 16(1): 59.
- [5] TANG Ao-qing, LI Qian-shu(唐敖庆, 李前树). The Structural Rule and Chemical Bond of Atomic Cluster(原子簇的结构规则和化学键). Ji'nan: Science and Technology Publishing Company of Shandong Province(济南: 山东科学技术出版社), 1998.
- [6] (a) LIN Meng-hai, ZHANG Qian-er(林梦海, 张乾二). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 55(2): 140.
(b) LIN Meng-hai, ZHANG Qian-er(林梦海, 张乾二). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 55(2): 147.
- [7] WEI Yong-qin, YI Xiang-hui, HOU Ruo-bing, et al(韦永勤, 义祥辉, 侯若冰, 等). Chinese J. Struct. Chem. (结构化学), 2002, 21(6): 655.
- [8] HONG Jia-sui, WANG Xian, TAN Kai, et al(洪家岁, 王 娴, 谭 凯, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, 64(10): 1063.
- [9] WANG Xian, LIN Meng-hai, TAN Kai, et al(王 娴, 林梦海, 谭 凯, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26(8): 1497.
- [10] LI Chun-sen, CAO Ze-xing, WU Wei, et al(李春森, 曹泽星, 吴 玮, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26(1): 116.
- [11] LIN Yu-chun, HUANG Bin, TAN Kai, et al(林玉春, 黄 斌, 谭 凯, 等). Journal of Xiamen University(Natural Science)(厦门大学学报·自然科学版), 2004, 43(6): 806.
- [12] WANG Xian, LIN Meng-hai, ZHANG Qian-er(王 娴, 林梦海, 张乾二). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(18): 1689.
- [13] WANG Xian, GU Yong-bing, TAN Kai, et al(王 娴, 顾勇冰, 谭 凯, 等). Journal of Xiamen University(Natural Science)(厦门大学学报·自然科学版), 2002, 41(6): 763.
- [14] WANG Yi-ping, DONG Kun-ming, TAN Kai, et al(王艺平, 董昆明, 谭 凯, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(3): 453.
- [15] DONG Kun-ming, WANG Yi-ping, LIN Meng-hai, et al(董昆明, 王艺平, 林梦海, 等). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2001, 14(2): 163.
- [16] CHEN Jian, TAN Kai, LIN Meng-hai, et al(陈 健, 谭 凯, 林梦海, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(21): 1957.
- [17] Lauher J W. J. A. Chem. Soc., 1978, 100(17): 5305.
- [18] Robert W Broach, Jack M Williams. Inorg. Chem., 1979, 18(2): 314.
- [19] Melvyn Rowen Churchill, Romana A Iashewycz. Inorg. Chem., 1979, 18(11): 3261.
- [20] ZENG Rong-ying, KUANG Dai-zhi, YI Xiang-hui, et al(曾荣英, 邝代治, 义祥辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 906.

TDHF Study of Electronic Absorption Spectrum of $(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ -Decacarbonyl Triosmium

ZENG Rong-ying¹, TANG Wen-qing¹, KUANG Dai-zhi¹, CHEN Zhi-min¹, LU Song², YI Xiang-hui²

1. Department of Chemistry Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China

2. Department of Chemistry Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract *Ab initio* method was used to optimize the molecular geometry for a series of clusters $(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ -decacarbonyltriosmium [L1, L2=H, Cl, Br, I] at HF/CEP-4G level. The related chemical properties of clusters, in particular, the regularities of the bridge halogen effects on spectroscopic properties and bonding properties were discussed. The calculation results of the frontier molecular orbital showed that M—M bonds were mainly composed of *s* and *d* atomic orbitals. From Cl to I, with the atom number of bridge ligand increasing, HOMO and NHOMO orbitals on the $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ clusters and HOMO on the $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})$ clusters become higher, while $\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$ and $\Delta\epsilon_{\text{L-NH}}$ energies become lower, so the authors predicted that the electronic absorption bands of clusters are shifted to infrared region. Excited states of clusters calculated with TDHF show that the transition of cluster $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2$ (I) is mainly $\pi \rightarrow \sigma^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$, while the electronic absorption of other clusters $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-L})$ [L=Cl, Br, I] and $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L})_2$ [L=Cl, Br] is mainly from $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition. From Cl to I, with the atom number of bridge ligand increasing, the electronic absorption band of cluster is shifted to infrared region, and also the absorption becomes weaker.

Keywords $(\mu\text{-L1})(\mu\text{-L2})$ -decacarbonyltriosmium; TDHF; Frontier molecular orbital; Electronic absorption spectra

(Received Mar. 6, 2006; accepted May 18, 2006)

敬告读者、作者

为了《光谱学与光谱分析》杂志实现电子数据化运作,《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)自 2006 年底开通以来,得到了广大作者和读者的广泛关注。截止 2007 年 6 月 20 日,在 190 天内网页浏览量达 21 435 人次,平均每日浏览量 112 人次。网站作为一个电子化平台,不仅提高了本刊在稿件接收、审稿、传递过程中的效率,而且进一步地扩大了《光谱学与光谱分析》与作者、读者的交流和互动。通过网上投稿、查询、检索、游览等功能实现更加方便、快捷。从而为《光谱学与光谱分析》逐步实现数字化期刊编辑迈出了可喜的一步。由于我们在网站建设、管理方面经验不足,欢迎广大作者和读者给我们提出建议,以便我们及时地改进和提高服务质量,我们大家共同努力把期刊办得更好!

网站开通后,我们还兼收从邮局和电子邮件投稿,算是过渡阶段。为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊在 2007 年 7 月 1 日以后,不再接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,只收网上在线投稿。要求作者在论文的内容上必须是光谱专业的;必须有创新,并注明有国家级和国家自然科学基金资助;中文摘要 300 个汉字及 2200 个印刷符号、相当于 300~350 个英文单词的英文摘要为宜;另请本刊编委或著名专家推荐您的文章。多谢爱护和关注本刊的广大作者、读者的理解与支持,并请相互转告。

光谱学与光谱分析期刊社

2007 年 6 月