



论文

系列金化合物[X- $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$]的结构、电子光谱和非线性光学性质

麻娜娜, 仇永清*, 孙世玲, 刘春光, 樊敏, 苏忠民

东北师范大学化学学院功能材料化学研究所, 长春 130024

*通讯作者, E-mail: qiuyq466@nenu.edu.cn

收稿日期: 2009-10-15; 接受日期: 2009-12-14

摘要 采用密度泛函理论(DFT) B3LYP 和 BhandHLYP 方法, 对 6 个不同金化合物 [X- $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$] 的几何结构、电子光谱以及极化率和三阶非线性光学(NLO)效应进行了计算分析. 本文采用的计算方法和基组适合所研究的对象, 并发现用 PMe_3 代替 PPh_3 对分子整体结构影响不大. 另外, 分子桥连部分的空间效应对极化率有明显影响, 对三阶极化率影响却不大. 关于 6 个分子的三阶 NLO 性质, 由于 X 部分的电子性质及共轭程度不同, 分子 **1a** 的三阶极化率 γ 值最小, 分子 **2a** 的 γ 值最大. 通过分析电子光谱和对应的分子轨道组成可知, Au 在分子 **1a** 中做电子给体, 而在分子 **2a~6a** 中做电子受体, 表明 Au 在此类化合物中对 NLO 性质的贡献不同.

关键词金化合物
电子光谱
三阶非线性光学性质
密度泛函理论

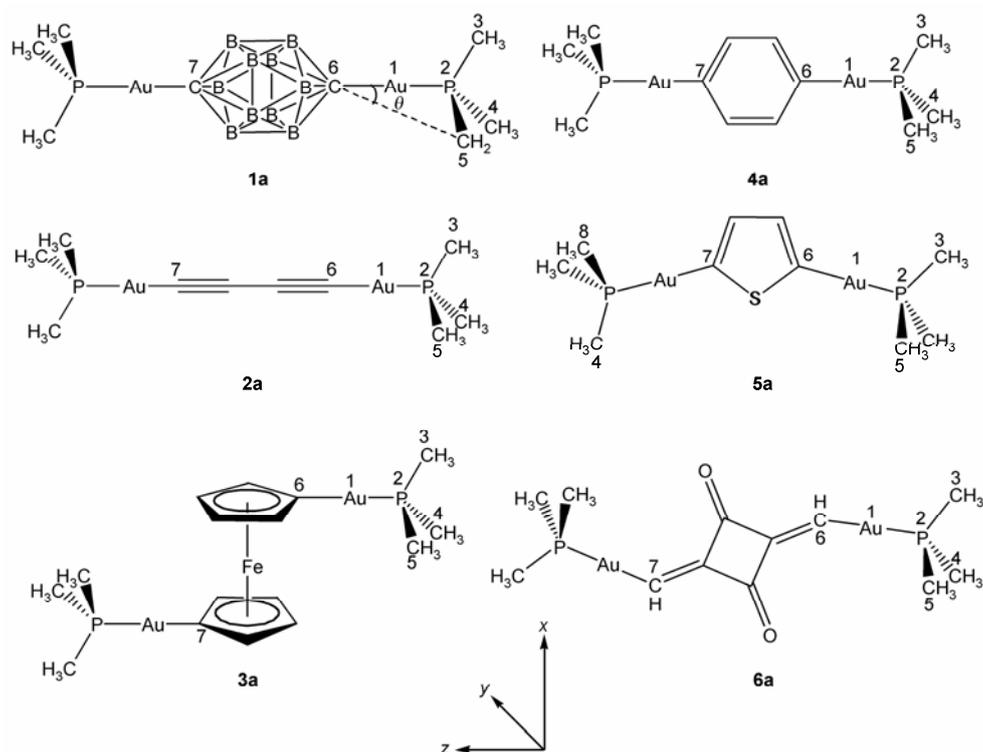
1 引言

近年来, 具有非线性光学(NLO)效应的分子材料由于对改变入射光束的性质起到很好的作用而受到关注, 并在现代激光技术、光学通信、数据存储和光信号处理方面得到广泛的应用^[1~4]. 非线性光学材料的种类繁多, 其中包括有机分子、无机分子、聚合物、液态晶体以及配合物等等.

近年来研究指出, 有机金属配合物由于具有很好的折射性、较低的跃迁能以及良好的电子转移特性, 从而表现出很好的非线性光学响应^[5~10]. 含有金属 Au 的化合物与其他过渡金属配合物相比有很好的透明性, 同时金化合物的非线性光学性质已被人们重视, 关于金化合物和含金原子簇的 NLO 性质的理论计算已有报道, 结果表明它们可表现出良好的 NLO 活性^[11~14]. 部分金化合物存在 Au...Au 之间的相互作用而使三阶非线性光学效应增强, 这对于研究含有金原子簇的非线性光学效应是非常有意义的. 具有

三阶 NLO 性质的金化合物早期已有大量报道, 其中结合炔基的金化合物和含硫配体的金化合物最为广泛, Humphrey 对具有 NLO 性质的金化合物进行了总结^[15]. 尽管如此, 对于具有三阶 NLO 性质的金化合物的探索还有很大的空间.

由于具有特殊的热稳定性和缺电子性质, 硼烷及其衍生物都受到了人们的关注. 关于硼烷的衍生物碳硼烷中 C 与 Au 形成 σ 键的分子的合成报道很多. Crespo 等^[16, 17]合成系列此类化合物, 最近他们又合成了分别由两个 AuPPh₃ 和两个 AuPMe₃ 取代碳硼烷中氢原子的配合物 [(1,*n*-C₂B₁₀H₁₂) $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2$] 和 [(1,*n*-C₂B₁₀H₁₂) $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$], 其中 *n* 代表 C 在碳硼烷中的不同位置, *n* = 2, 7, 12 分别代表邻位、间位和对位^[18]. 本文选取 [(1,12-C₂B₁₀H₁₂) $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$] 为研究对象, 并分别用丁二炔、二茂铁、苯、噻吩、方酸等化合物取代碳硼烷设计一系列类似的金化合物(如图 1 所示), 采用量子化学计算方法讨论这些体系的结构、电子光谱和 NLO 性质.

图1 系列金化合物[X-{Au(PMe₃)₂]₂的构型

2 计算模型和方法

采用密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法优化分子的几何构型, 分子 **1a**, **2a**, **3a**, **4a** 和 **6a** 为 C_2 对称性, **5a** 为 C_s 对称性. 由于 Au 原子的相对论效应显著, 因此要通过有效核势(ECP)方法对原子核附近的电子进行近似, 这一处理包含了相对论效应. ECP 方法中, Au 原子采用 SDD 赝势基组, 其他原子采用 6-31g* 基组. 由于含时密度泛函理论(TD-DFT)是量子化学中计算分子激发能比较精确的方法^[14], 本文采用 TD-DFT B3LYP 方法计算分子的电子光谱.

在得到分子稳定构型基础上, 所有分子应用 BhandHLYP 方法结合有限场(FF)方法^[19, 20], 采用与优化构型相同的基组, 计算它们的极化率和三阶 NLO 系数各分量, 在 x, y, z 坐标轴正负方向引入外电场, 其大小分别为 0.0010, 0.0020 和 0.0030 a.u.. 全部计算采用 Gaussian 03^[21] 程序包.

当外场作用在非导体和非磁性介质上时, 分子被极化, 其偶极矩 μ_i 可表示为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (1)$$

式中, α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} 分别是分子的极化率、二阶和三阶 NLO 系数. 通过计算一系列不同电场下体系的偶极矩, 得到一组方程, 联立求解得到 α_{ij} , β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 的数值. 极化率和三阶 NLO 系数的平均值分别由公式(2), (3)计算得到.

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (2)$$

$$\gamma = 1/5 \{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2[\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}] \} \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 分子几何构型和电荷分布

在 6 个分子中, X 部分的几何构型不同, 分子 **1a** 和 **3a** 的为立体结构, **4a**, **5a** 和 **6a** 的为平面型结构, 而 **2a** 的为线型结构, 但这些分子都是 X 部分两端的 C 分别与 Au 形成 σ 键. 与分子 **1a** 结构相近的分子 [(1,12-C₂B₁₀H₁₂){Au(PPh₃)₂]₂ (**1b**)已在实验中被合成^[16]. 为了验证本文选用的计算方法和基组的合理性, 对分子 **1a**~**6a** 和 **1b** 的几何结构进行优化, 表 1

表 1 分子 1a~6a 和 1b 的部分键长(nm)和键角(°)

分子	1a	(exp)	2a	3a	4a	5a	6a
C ₆ -Au ₁	0.2088	0.2089(0.2059)	0.1986	0.2042	0.2054	0.2035	0.2041
P ₂ -Au ₁	0.2344	0.2355(0.2274)	0.2335	0.2362	0.2372	0.2354	0.2363
θ	17.82	18.21(18.00)	18.26	17.86	17.77	17.92	17.78

表 2 分子 1a~6a 中各部分的电荷分布(e)

分子	1a	2a	3a	4a	5a	6a
X	-1.2224	-1.0738	-0.9734	-0.8862	-1.0016	-1.0192
Au	0.3054	0.2835	0.2404	0.1954	0.2454	0.2419
PMe ₃	0.3058	0.2534	0.2463	0.2477	0.2553	0.2677

给出了这些分子主要的结构参数. 通过与分子 1b 晶体结构比较发现, 优化得到的结构参数与实验值基本相符, 并且看出与 Au 相连的 PPh₃ 和 PMe₃ 基团对分子整体结构影响不大, 可以认为本文选用的计算方法和基组比较适合这类体系. 另外, 由表 1 数据可知, 这些分子的 C-Au 键长各不相同, 其中分子 1a 中 C-Au 键长最长, 2a 中 C-Au 键长最短, 这是由于碳硼烷是缺电子体系, 具有较强的吸电子能力, 使得分子 1a 中 C-Au 键发生极化, 因此 1a 的 C-Au 键较长. 分子 2a 中的 C-Au 的距离缩小, 是由于丁二炔部分与 Au 存在共轭效应. 与分子 2a 相同, 分子 3a、4a、5a 和 6a 中的 X 部分与 Au 也存在这种共轭效应, 它们的 C-Au 键长与分子 2a 接近; 但 P-Au 键长变化不明显, 说明连接两个 AuPMe₃ 分子的 X 部分的结构对 P-Au 键影响不大. 表 1 中 θ 为这些分子中原子 P2, C6 和 C5 所成的角(如图 1 所示), 可用来描述 X 部分对 PMe₃ 构型的影响. θ 值越小, 说明 X 部分对 PMe₃ 的影响越大. 根据 θ 值看出这些分子中 X 部分对 PMe₃ 的影响是很接近的.

表 2 给出了采用自然布居分析(NPA)法计算的原子电荷. 由表 2 中看出, 6 个分子的 X 部分不同, 所带的电荷多少也不相同, 这与 X 部分本身的性质有关. 由于 X 部分均带有较多的负电荷而表现出较强的吸电子能力, PMe₃ 基团和 Au 原子带有一定量的正电荷而体现一定的给电子能力, 这说明在这些分子中电荷转移将发生在 X 部分和 Au 原子或 PMe₃ 基团之间.

3.2 电子光谱分析

采用 TD-DFT B3LYP 方法计算得到分子的电子光谱, 其主要吸收谱线列于表 3 中. 由表可知, 分子 1a 的主要吸收波长为 252.4 nm, 2a~6a 分子的主要吸收波长均在 300 nm 以上, 可见分子 2a~6a 相对 1a 的

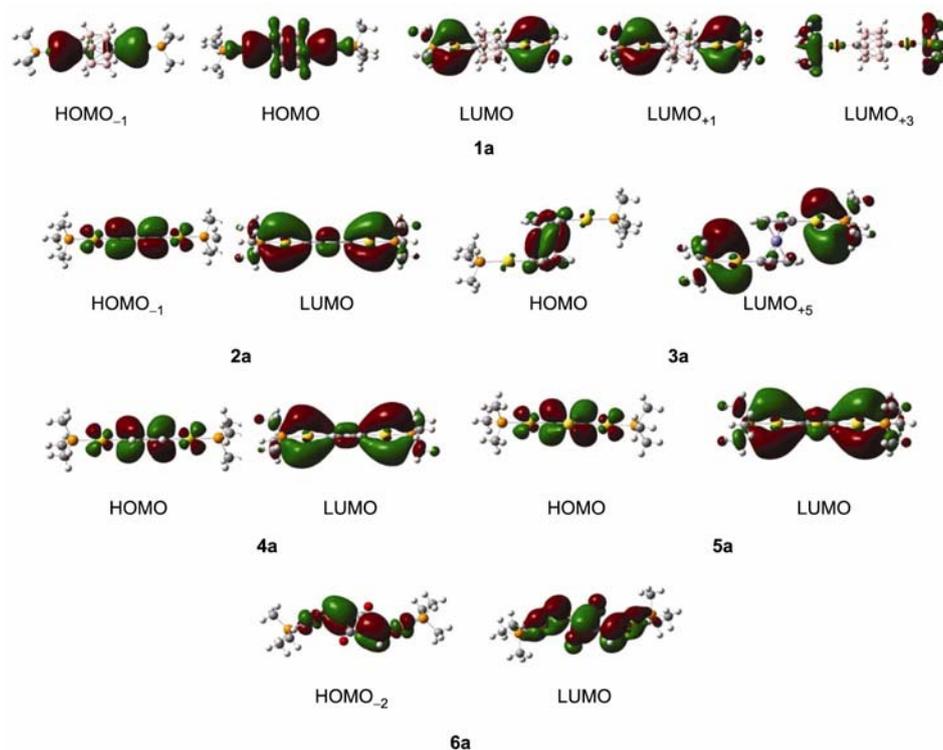
主要吸收波长有明显红移. 这是由于分子 2a~6a 中 X 部分具有一定的共轭性. 图 2 是与表 3 对应的发生电子跃迁的分子轨道组成图, 从图可以看出分子 1a 的这些跃迁伴随的电荷转移发生在 Au 本身的 s 和 p 轨道之间, 以及 Au 到 PMe₃ 部分的转移和 X 部分到 PMe₃ 部分的转移, 而分子 2a~6a 的电子跃迁则主要发生了 X 部分到 Au 的电荷转移, 可见分子 1a 的电荷转移形式与其他分子有明显不同.

表 3 分子 1a~6a 电子光谱的主要跃迁形式和振子强度

分子	λ (nm)	E_{ge} (eV)	Major contribution	f
1a	252.4	4.91	HOMO-LUMO ₊₃ (98%)	0.0458
	213.95	5.80	HOMO ₋₁ -LUMO (84%)	0.0489
	213.9	5.80	HOMO ₋₁ -LUMO ₊₁ (84%)	0.0488
2a	315.6	3.93	HOMO-LUMO ₊₁ (41%)	1.4283
			HOMO ₋₁ -LUMO (41%)	
3a	384.2	3.23	HOMO-LUMO ₊₅ (89%)	0.0613
			HOMO-LUMO ₊₄ (6%)	
4a	302.2	4.10	HOMO-LUMO (94%)	0.5376
5a	344.0	3.60	HOMO-LUMO (93%)	0.4658
6a	316.9	3.91	HOMO ₋₂ -LUMO (80%)	0.9526

3.3 极化率

由计算得到极化率的各个分量, 根据公式(2)可求得极化率的平均值. 表 4 中列出了六个分子的极化率分量 α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} 及平均值 α . 比较表 4 中数据发现, 除分子 3a 外其他分子的 α_{zz} 对 α 贡献最大, 这是由于分子 3a 的 X 部分除在 z 轴方向有分布外, 沿 x 轴方向也有明显分布, 而其他分子主要沿 z 轴方向分布, 说明 X 部分的构型不同对极化率分量的影响也不同. 另外, X 部分为立体构型的分子 1a 和 3a 的 α 值较大, X 部分为直线型的分子 2a 和 X 部分为平面型的分子 4a~6a 的 α 值稍小, 可见这些分子的空间构型对 α 值有明显影响, 即 X 部分空间分布越大分子的 α 值越大.

图2 分子 **1a-6a** 最大吸收对应的前线分子轨道组成图表4 分子 **1a-6a** 的极化率(10^{-23} esu)

分子	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α
1a	3.58	3.58	6.14	4.43
2a	2.43	2.43	6.80	3.89
3a	5.83	3.41	3.70	4.31
4a	3.02	2.59	5.97	3.86
5a	4.31	2.57	4.54	3.81
6a	4.03	2.57	5.39	4.00

3.4 三阶非线性光学性质

我们知道增强二阶非线性光学响应的方式很多, 其中设计成给体- π 共轭桥-受体(D- π -A)模型最为经典. 但二阶非线性光学效应仅在各向异性介质中出现, 而在本文中, 由于除 **5a** 分子外其他分子都有对称中心, 其二阶非线性系数均为零. 所以我们将讨论金属化合物 A-D-A 的结构和三阶非线性光学性质之间的关系. 对于有机金属材料可以将金属认为是受体和(或)给体, 或者被认为是具有极性的桥连组成部分^[22]. 这是因为金属化合物具有很强的、低能量的金属到配体之间的电荷转移, 配体到金属之间的电荷转移, 或者配体内的电荷转移.

文中分子的 γ 值根据公式(3)计算得到列于表5中. 由表中数据可知, 除 **3a** 之外其他分子的 γ 值主要成分是 γ_{zzzz} , 结合极化率进行比较发现极化率与三阶NLO系数都在 z 轴方向的分量较大. 分析 **1a-6a** 分子的 γ 值可知, X部分为线性共轭的 **2a** 分子的 γ 最大, 而X部分为多面体碳硼烷的 **1a** 分子的 γ 最小. X部分具有平面共轭性的分子 **3a-6a** 中, 分子 **5a** 的 γ 值稍大, 而含二茂铁分子 **3a** 的 γ 值偏小. 因此在设计具有三阶NLO效应的分子时, 考虑分子的共轭性是必要的; 另外可以说明, 分子桥连部分的空间效应对三阶NLO系数影响不大, 可见这些分子极化率和三阶NLO系数的影响因素是不相同的. 同时表5中所列的6个分子的三阶NLO系数均在 10^{-36} esu数量级, 与已报道的Au化合物三阶NLO系数接近^[15].

为了进一步了解电子跃迁时发生的电荷转移对三阶NLO性质的影响, 我们根据电子光谱得到的结果进行了分析. 从图2可以看出分子在发生电子跃迁时都伴随一定的电荷转移, 这些跃迁对分子的三阶NLO响应有较大的贡献. 在这些分子中X部分都作为电子给体, 不同的是在分子 **1a** 中Au也为电子给体,

表 5 分子 1a-6a 的三阶非线性光学系数(10⁻³⁶ esu)

分子	γ_{xxx}	γ_{yyy}	γ_{zzz}	γ_{xyy}	γ_{xzz}	γ_{yzz}	γ
1a	2.00	6.83	137.17	2.27	7.50	7.50	37.07
2a	16.07	19.66	538.04	5.94	20.18	22.45	143.18
3a	148.72	11.23	32.20	8.21	25.29	5.25	53.93
4a	10.44	19.28	264.85	4.99	8.53	17.64	71.38
5a	100.70	19.41	129.25	13.60	80.19	15.56	93.61
6a	43.85	13.49	115.84	5.25	50.44	9.90	60.87

而在分子 2a-6a 中 Au 却作为受体. 另外分子 1a 中 Au 作给体时电子主要集中在 s 轨道上, 而在分子 2a-6a 中 Au 作受体时电子主要集中在 p 轨道上, 这可能与碳硼烷的多面体构型以及缺电子性质有关. 从 1a 和 4a 的 γ 值来看, 多面体碳硼烷不适合做电子给体, 而是在共轭桥位置上对非线性光学性质有很大贡献^[23]. 分子 6a 电子跃迁时发生的电荷转移程度比分子 4a 和 5a 小, 对应的三阶 NLO 系数也较小. 而 3a 分子的电子跃迁主要是从金属 Fe 到 Au 的电荷转移, 由此说明金属之间的电荷转移相比于金属与配体之间的电荷转移对 NLO 性质的影响要小.

另外, 根据 TDDFT 的结果, 利用双能级公式^[24]可对三阶 NLO 系数给出比较合理的解释.

$$\gamma \propto f\mu_t^4/\Delta_t^3 \quad (4)$$

其中, Δ_t 为基态到激发态的跃迁能, μ_t 为基态到激发态的跃迁矩, f 为振子强度. 从双能级公式可以看出 γ 与 Δ_t^3 呈反比例关系, 与 f 和 μ_t 成正比关系. γ 值是跃迁能、跃迁矩、振子强度这三个参数平衡作用的结果, 而不能单独获得这三个参数的最佳值以增大 γ 值, 因此具有较大的 f 值和 μ_t 值以及较低 Δ_t 值的分子有利于获得较大的三阶 NLO 系数. 从表 3 中可以看出分子 1a 的振子强度最小, 跃迁能最大, 所以其 γ

值最小; 分子 2a 的振子强度最大, 跃迁能相对却较小, 所以其 γ 值最大; 分子 3a 的跃迁能虽小, 但是振子强度也很小, 因此其 γ 值不大. 分子 4a-6a 的三阶 NLO 系数存在 $\gamma_{5a} > \gamma_{4a} > \gamma_{6a}$ 的关系, 这是由于这 3 个分子中 5a 的跃迁能最小, 所以其 γ 值最大.

4 结论

采用 DFT 方法计算了系列具有 A-D-A 结构的金化合物[X-Au(PMe₃)₂]₂的几何结构、电子光谱和非线性光学性质. 分析计算结果发现此类分子中 PMe₃ 代替 PPh₃ 对分子整体结构影响不大, 由于 6 个分子桥连部分的空间结构不同, 对极化率有较大影响, 但极化率与三阶非线性光学系数没有明显的对应关系. 含多面体碳硼烷的分子 1a 的 γ 值比共轭性较强的 2a-6a 分子小很多, 说明多面体碳硼烷在非线光学材料合成方面不适合做电子给体, 而具有共轭性质的给电子基团对三阶 NLO 学效应的贡献较大. 另外, 电子跃迁时发生的电荷转移对 NLO 性质有较大的影响, 在此系列金化合物中, Au 既可以做给体也可以做受体, 因此 Au 在这些化合物中对 NLO 性质的贡献是不同的.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20873017)和“长江学者和创新团队发展计划”(IRT0714)项目资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Hari SN. Organometallic materials for nonlinear optics. *Appl Organomet Chem*, 1991, 5: 349—377
- Hari SN. Organic materials for third-order nonlinear optics. *Adv Mater*, 1993, 5: 341—358
- Taylor J, Caruso J, Newlon A, English U, Ruhlandt-Senge K, Spencer JT. Polyhedral-based nonlinear optical materials. 3.¹ Synthetic studies of cyclopentadiene- and cycloheptatriene-substituted polyhedral compounds: Synthesis of 1,12-[(C₇H₇)C₂B₁₀H₁₀(C₅H₅Me₂)] and related species. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3381-3388
- Zhao XX, Ma JP, Dong YB, Huang RQ. Construction of metal-organic frameworks (M=Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cu(II)) based on semirigid oxadiazole bridging ligands by solution and hydrothermal reactions. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 1058—1068

- 5 Kains DR, Ratner MA, Marks TJ. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chem Rev*, 1994, 94: 195—242
- 6 Whittall IR, Humphrey MG, Samoc M, Luther-Davies B, Hockless DCR. Organometallic complexes for non-linear optics XII. Syntheses and second-order susceptibilities of (neomenthyl)diphenylphosphine) gold σ -arylacetylides: X-ray crystal structure of Au(C \equiv CPh)(nmdpp) and Au((E)-4,4'-C \equiv CC₆H₄CH=CHC₆H₄NO₂)(nmdpp). *Organomet Chem*, 1997, 544: 189—196
- 7 Qin JG, Liu DY, Dai CY, Chen CT, Wu BC, Yang CL, Zhan CM. Influence of the molecular configuration on second-order nonlinear optical properties of coordination compounds. *Coord Chem Rev*, 1999, 188: 23—24
- 8 Barlow S, Marder SR. Electronic and optical properties of conjugated group 8 metallocene derivatives. *Chem Commun*, 2000, 17: 1555—1562
- 9 Di Bella S. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes. *Chem Soc Rev*, 2001, 30: 355—366
- 10 Coe BJ, Harris JA, Jones LA, Brunshwig BS, Song K, Clays K, Garin J, Orduna J, Coles SJ, Hursthouse MB. Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable cis-tetraammineruthenium(II) centers. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4845—4859
- 11 Wu KC, Li J, Lin CS. Remarkable second-order optical nonlinearity of nano-sized Au₂₀ cluster: A TDDFT study. *Chem Phys Lett*, 2004, 388: 353—357
- 12 Hurst SK, Cifuentes MP, McDonagh AM, Humphrey MG, Samoc M, Luther-Davies B, Asselberghs I, Persoons A. Organometallic complexes for nonlinear optics: Part 25. Quadratic and cubic hyperpolarizabilities of some dipolar and quadrupolar gold and ruthenium complexes. *J Organomet Chem*, 2002, 642: 259—267
- 13 Hurst SK, Lucas NT, Humphrey MG, Isoshima T, Wostyn K, Asselberghs I, Clays K, Persoons A, Samoc M, Luther-Davies B. Organometallic complexes for nonlinear optics. Part 29. Quadratic and cubic hyperpolarizabilities of stibenyethynyl-gold and -ruthenium complexes. *Inorg Chim Acta*, 2003, 350: 62—76
- 14 Sun SL, Qin CS, Qiu YQ, Yang GC, Su ZM. Theoretical investigation of structures, electronic spectra and nonlinear optical properties of gold-pentacene (Au₂C₂₂H₁₄) complexes. *J Organomet Chem*, 2009, 694: 1266—1272
- 15 Humphrey MG. Gold complexes for nonlinear optics. *Gold Bulletin*, 2000, 33: 97—102
- 16 Crespo O, Concepcion Gimeno M, Laguna A, Pena AM. Organometallic gold derivatives with the [1-Si^tBuMe₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀]-carboranyl ligand. Crystal structure of [1-{Au(PPh₃)}-2-Si^tBuMe₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀]. *Polyhedron*, 1998, 17: 4163—4167
- 17 Crespo O, Concepcion Gimeno M, Laguna A. Carboranyl C- σ -bonded and C-functionalized carboranes as ligands in gold and silver chemistry. *J Organomet Chem*, 2009, 694: 1588—1598
- 18 Crespo O, Concepcion Gimeno M, Laguna A, Ospino I, Aullon G, Oliva JM. Organometallic gold complexes of carborane. Theoretical comparative analysis of ortho, meta, and para derivatives and luminescence studies. *Dalton Trans*, 2009, 3807—3813
- 19 Qiu YQ, Liu XD, Sun SL, Fan M, Su ZM, Wang RS. DFT study on second-order nonlinear optical properties of the derivatives of 7-vertex cobalt-carborane metallocenyl. *J Mol Struct: THEOCHEM*, 2008, 863: 66—72
- 20 Liu CG, Qiu YQ, Sun SL, Chen H, Li N, Su ZM. DFT study on second-order nonlinear optical properties of a series of mono Schiff-base M(II) (M = Ni, Pd, Pt) complexes. *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 570—574
- 21 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala P Y, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004
- 22 Karakas A, Elmali A, Unver H. Linear optical transmission measurements and computational study of linear polarizabilities, first hyperpolarizabilities of a dinuclear iron(III) complex. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68: 567—572
- 23 Allis DG, Spencer JT. Polyhedral-based nonlinear optical materials. 2.¹ Theoretical investigation of some new high nonlinear optical response compounds involving polyhedral bridges with charged aromatic donors and acceptors. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3373—3380
- 24 Tran K, Scott GW, Funk DJ, Moore DS. Resonantly enhanced, Degenerate four-wave mixing measurement of the cubic molecular hyperpolarizability of squaraine dyes at 700 nm. *J Phys Chem*, 1996, 100: 11863—11869

Theoretical investigation on structures, electronic spectra and nonlinear optical properties of gold compounds [X- $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$]

MA NaNa, QIU YongQing, SUN ShiLing, LIU ChunGuang, FAN Min & SU ZhongMin

Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Abstract: The structures, electronic spectra, polarizability and third-order nonlinear optical properties of six gold compounds [X- $\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_2$] were investigated by density functional theory (DFT) B3LYP and BhandHLYP methods. It was found that the calculation methods and basis set are rational for the object of study, and molecular structures change slightly when PPh_3 is replaced by PMe_3 . The spatial effects of the bridging section have a significant influence on the polarizability, but indistinctive to the third-order nonlinear optical (NLO) coefficient. As a result of the conjugated effect in different compounds, the third-order polarizability of molecule **1a** is the smallest, while that of molecule **2a** is the largest. Au has donor ability in molecule **1a** but acceptor ability in molecules **2a–6a** by analyzing the electronic spectra and frontier molecular orbitals constitute maximal absorption, which indicates the contribution of Au to NLO properties in the six molecules is different.

Keywords: gold compounds, electronic spectra, third-order nonlinear optical (NLO), properties, density functional theory (DFT)