

研究论文

ESIPT和TICT荧光发射的电子结构特征及发射能计算

王溢磊; 吴国是

清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

摘要:

采用含时密度泛函理论(TDDFT)与单激发组态相互作用(CIS)相结合的计算方案对八种结构相似的水杨酰苯胺衍生物及其类似物第一激发单重态(S₁)进行考察, 证实它们的荧光发射分属分子内质子转移(ESIPT)和分子扭转-电荷转移(TICT)两种不同机制且结论与已知实验事实相符. ESIPT发光的化合物在电子跃迁前后无明显的电荷转移发生, 发射能计算的适用泛函是OLYP和BLYP等无Hartree-Fock(HF)交换成分的纯泛函; TICT发光的化合物在电子跃迁前后发生明显的电荷转移, 其适用泛函为含约37% HF交换成分的混合型泛函(例如mPW1B95和MPW1K). 按上述原则来选择适用泛函, 即可在TDDFT/6-31G(d)//CIS/3-21G(d)理论水平上正确预测水杨酰苯胺衍生物和类似物的发射能, 平均精度可达0.2 eV. 兼具质子转移与电荷转移双反应通道的化合物, 两者的竞争遵从能量最小原理, 结果使荧光发射仅选择其中一个通道进行. 泛函的选择只与实际发生的反应有关, 与并未实际发生的反应通道无关. 附加的八个算例进一步表明, 此成功的计算方案可望推广应用于其它类型的ESIPT和TICT荧光有机物.

关键词: 荧光发射能 含时密度泛函理论 Hartree-Fock交换成分 水杨酰苯胺 质子转移 电荷转移

收稿日期 2007-12-05 修回日期 2008-01-16 网络版发布日期 2008-03-03

通讯作者: 吴国是 Email: wugs@mail.tsinghua.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 王溢磊;吴国是. 香豆素衍生物的荧光发射能计算及XC泛函的合理选择[J]. 物理化学学报, 2007,23(12): 1831-1838

扩展功能

本文信息

PDF(645KB)

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

▶ 荧光发射能

▶ 含时密度泛函理论

▶ Hartree-Fock交换成分

▶ 水杨酰苯胺

▶ 质子转移

▶ 电荷转移

本文作者相关文章

▶ 王溢磊

▶ 吴国是