

学校编码: 10384
学号: 20520090153321

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

有机共轭分子电子振动光谱的理论研究

Theoretical Studies on Vibronic Spectra of Organic
Conjugated Molecules

指导教师姓名: 曹泽星 教授

申请学位级别: 理学博士

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2014年9月

论文答辩时间: 2014年9月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2014年9月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	1
Abstract	1
第一章 绪论.....	1
1.1 光谱学简介.....	1
1.2 电子光谱的模拟.....	2
1.3 本论文的研究目的.....	3
参考文献.....	6
第二章 光谱学概论和理论计算方法.....	13
2.1 光物理基本过程.....	13
2.2 电子光谱学.....	14
2.2.1 吸收光谱.....	14
2.2.2 Beer-Lambert 定律和振子强度.....	15
2.2.3 荧光光谱.....	16
2.2.4 Kasha 规则.....	16
2.2.5 磷光光谱.....	17
2.2.6 Franck-Condon 原理和跃迁定则.....	18
2.3 量子化学计算方法.....	19
2.3.1 密度泛函理论 (DFT).....	19
2.3.2 含时密度泛函理论 (TDDFT).....	22
2.3.3 多组态自洽场理论 (MCSCF).....	24
2.3.4 全活化空间二阶微扰理论 (CASPT2).....	25
2.4 电子振动光谱计算.....	26
2.4.1 FC 积分计算公式.....	26
2.4.2 Duschinsky 变换.....	28
参考文献.....	29
第三章 香豆素振动分辨电子吸收和发射光谱的理论研究.....	32
3.1 研究意义.....	32
3.2 计算细节.....	34
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 基态的几何构型和垂直激发能.....	35
3.3.2 S_1 和 S_3 激发态的几何构型及电子振动吸收光谱.....	36

3.3.3 S_1 的振动发射光谱	41
3.4 结论.....	45
参考文献.....	46
附录：电子振动跃迁重要的振动模式.....	50
第四章 吡喃香豆素振动分辨吸收、发射和磷光光谱的理论研究.....	52
4.1 前言.....	52
4.2 计算方法.....	53
4.2.1 量子化学计算.....	53
4.2.2 振动分辨电子光谱计算.....	54
4.3 结果和讨论.....	54
4.3.1 基态几何构型和垂直激发能.....	54
4.3.2 激发态几何构型和垂直发射能.....	59
4.3.3 电子振动吸收光谱.....	62
4.3.4 电子振动荧光光谱.....	67
4.3.5 电子振动磷光光谱.....	69
4.4 结论.....	72
参考文献.....	73
第五章 H-Pyrene⁺和 H-Coronene⁺电子振动吸收和发射光谱的理论研究 ...	76
5.1 研究背景及意义.....	76
5.2 计算方法.....	77
5.2.1 量子化学计算.....	77
5.2.2 振动分辨电子光谱计算.....	77
5.3 结果和讨论.....	78
5.3.1 基态几何构型和垂直激发能.....	78
5.3.2 激发态几何构型和垂直发射能.....	84
5.3.3 H-Coronene ⁺ 的电子振动吸收和发射光谱	85
5.3.4 H-Pyrene ⁺ 的电子振动吸收和发射光谱	88
5.4 结论.....	91
参考文献.....	92
发表论文	96
致谢	97

Contents

Abstract.....	1
Chapter 1 Introduction.....	1
1. 1 A brief of Spectrum.....	1
1. 2 Simulation of electronic Spectrum	2
1. 3 Objectives of this paper	3
References	6
Chapter 2 The principle of spectra and calculation approach.....	13
2. 1 Elementary processes of photophysis.....	13
2. 2 Electronic Spectra	14
2. 2. 1 Absorption spectra	14
2. 2. 2 Law of Beer-Lambert and objectives of this paper.....	15
2. 2. 3 Fluorescence spectra	16
2. 2. 4 Kasha's rule.....	16
2. 2. 5 Phosphorescence spectra.....	17
2. 2. 6 Franck-Condon principle and transition rule	17
2. 3 Computational Methods.....	19
2. 3. 1 Density Functional Theory(DFT)	19
2. 3. 2 Time-Dependent Density Functional Theory(TD-DFT).....	22
2. 3. 3 Multiconfiguration Self-Consistent Field Method(MCSCF).....	24
2. 3. 4 Second-Order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self Consistent Field Reference Function(CASPT2).....	25
2. 4 Computational approach of vibronic spectra.....	27
2. 4. 1 Calculation of FC Integral	27
2. 4. 2 Duschinsky transformation	28
References	30

Chapter 3 Theoretical studies of vibronic absorption and emission spectra of Coumarin	33
3. 1 Research significance.....	33
3. 2 Computational methods	35
3. 3 Results and discussion	36
3. 3. 1 Ground-state equilibrium structures and vertical excitation energies.	36
3. 3. 2 Geometries of S_1 and S_3 excited states and their vibronic spectra.....	37
3. 3. 3 Vibronic emission spectra of S_1	42
3. 4 Conclusions.....	46
References.....	47
Chapter 4 Theoretical studies of vibronic absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra of Coumarylpyrone in Solution	53
4. 1 Research background and significance.....	54
4. 2 Computational methods	54
4. 2. 1 Quantum Chemistry calculation	54
4. 2. 2 Vibronic Spectra simulation	55
4. 3 Results and discussion	55
4. 3. 1 Ground-state equilibrium structures and vertical excitation energies.	60
4. 3. 2 Geometries of xcited states and vertical emission energies.....	63
4. 3. 3 Vibronic absorption spectra	63
4. 3. 3 Vibronic fluorescence spectra	68
4. 3. 3 Vibronic phosphorescence spectra	70
4. 4 Conclusions.....	73
References.....	74
Chapter 5 Theoretical studies of vibronic absorption and emission spectra of H-Pyrene+ and H-Coronene+	77
5. 1 Research background and significance.....	77
5. 2 Computational methods	78

5. 2. 1 Quantum Chemistry calculation	78
5. 2. 2 Vibronic Spectra simulation	78
5. 3 Results and discussion	79
5. 3. 1 Ground-state equilibrium structures and vertical excitation energies.	79
5. 3. 2 Geometries of excited states and vertical emission energies	85
5. 3. 3 Vibronic absorption and fluorescence spectra of H-Coronene+	87
5. 3. 3 Vibronic absorption and fluorescence spectra of H-Pyrene+	89
5. 4 Conclusions.....	92
References	93
List of Publications	97
Acknowledgements	98

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

分子电子光谱（包括吸收、荧光、磷光、共振拉曼等）是研究分子光物理和光化学性质最重要的实验手段。分子激发态的性质正是通过研究分子的电子光谱、特别是精细电子光谱得以确定。现代量子化学理论和计算方法的发展，使我们能够从理论角度预测相对较大分子体系的电子光谱峰形，理解电子光谱特征，揭示电子光谱中隐藏的分子激发态的重要信息。通过对分子激发态的量子化学计算，可以获得激发态的几何构型、振动频率、垂直和绝热激发能、跃迁偶极矩等在内的一系列信息。振动分辨模拟电子光谱和对应实验光谱的比较，可以验证激发态性质理论计算预测的正确性。分子电子振动跃迁的深入理论研究，不仅有助于合理地解释分子电子光谱的复杂峰形，而且对分子激发态动力学的初始驱动力有更加直观的认识，为理解分子激发态动态过程提供了重要参考。

本论文选择了一系列在染料化学和星际化学中有重要意义的分子，对其电子振动分辨光谱进行了理论研究并与实验光谱做了对比。我们应用高精度从头算和密度泛函方法，模拟了分子的电子吸收，荧光和磷光光谱，合理地解释了分子中电子光谱振动峰的形成原因，探明了激发态早期动力学中重要的核运动过程。

本论文获得的主要结果如下：

1. 应用含时密度泛函理论(TD-DFT)和全活化空间自洽场方法(CASSCF)，确定了香豆素的基态和一些单重激发态的几何构型和振动频率。通过 TD-B3LYP 和 CASSCF/CASPT2 计算，确定了激发态 S_1 、 S_2 、 S_3 的垂直激发能和绝热激发能。计算表明，偶极允许跃迁激发态 S_1 和 S_3 具有 $^1(\pi\pi^*)$ 特征，偶极禁阻的 S_2 态具有 $^1(n\pi^*)$ 特征。在 Franck-Condon 近似下，利用 TD-B3LYP 和 CASSCF 方法模拟了香豆素的电子振动吸收和发射光谱。预测的电子振动吸收和发射光谱与实验观测光谱一致，理论上解释了 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_3$ 吸收光谱和 $S_0 \leftarrow S_1$ 发射光谱。基于计算结果，详细地讨论了分子电子振动跃迁的强度，谱密度和光物理活性，及其对实验光谱轮廓的贡献。

2. 在极化溶剂模型下，对吡喃香豆素的基态、若干单重激发态和三重激发

态的性质进行了理论研究。为了解释实验测定吡喃香豆素的电子吸收光谱、荧光和磷光光谱，我们利用 Franck-Condon 近似模拟了吡喃香豆素的振动分辨电子光谱。计算结果表明，实验上观测到的两个强的吸收峰是由 $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ 和 $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ 跃迁引起，对应的激发态都具有 $^1(\pi\pi^*)$ 特征。理论模拟的振动分辨吸收光谱与实验谱图符合的很好，对两个强吸收谱带的电子振动峰进行了合理的归属，一些低频振动及其合频是吡喃香豆素电子振动吸收峰形成的主要原因。理论模拟电子振动荧光光谱主峰的位置与实验谱图相似，但峰的强度与实验谱图有一定差距。模拟得到的磷光光谱重现了实验谱图中重要的谱峰，基于计算，讨论了实验磷光光谱中谱峰的形成机制。

3. H-Pyrene⁺和 H-Coronene⁺是星际漫射带载体的主要候选物。为了解释在基质隔离条件下测定的 H-Pyrene⁺和 H-Coronene⁺的精细电子吸收和发射光谱，我们利用密度泛函理论和 Franck-Condon 近似原理，模拟了分子的电子振动分辨光谱。计算结果表明，对于 H-Coronene⁺，理论模拟的吸收和发射光谱与实验光谱的复杂峰形符合的非常好，重现了大部分实验光谱中的电子振动峰，因此我们对主要电子振动峰的形成原因做了详细解释。对于 H-Pyrene⁺，计算得到的垂直吸收、垂直发射和基谱带能量值与实验值符合的很好；对于振动分辨的理论吸收和发射光谱，基谱带附近强的吸收峰和发射峰与实验结果一致；对于远离基谱带弱的吸收峰和发射峰，我们模拟的精细光谱的形状和位置则与实验光谱有一些偏差，这说明还要有更多的效应需要被考虑。

关键词：香豆素；吡喃香豆素；H-Pyrene⁺；H-Coronene⁺；电子光谱；理论模拟

Abstract

Molecular electronic spectra (including absorption, fluorescence, phosphorescence, resonance Raman, etc.) are the basic experimental technology for the study of molecular photophysical and photochemical processes. The vibronic electronic spectra can be utilized to explore the nature of molecular excited states. The rapid development of theoretical chemistry and computational technology makes it possible to reproduce the electronic spectrum peak shape of large-sized molecular systems. The features of molecular electronic spectra can be explored accordingly, based on extensive calculations. The geometries, vibrational frequencies of the ground and excited states, the vertical excitation energies and adiabatic excitation energies, oscillator strengths can be obtained from the theoretical calculations. The comparison of simulated and experimental vibronic spectra can verify our theoretical models of molecule excited states. The theoretical study of molecular vibronic spectra not only makes us have a reasonable explanation of complex electronic spectrum shape of molecules, but also have a more intuitive understanding about the original driving force of molecular excited state dynamics. Some important molecules in dye chemistry and interstellar chemistry have been chosen, and a series of theoretical calculations on the electronic spectra have been performed by *ab initio* wave function and density functional methods. The molecular electronic spectra have been assigned reasonably, and the importance of nuclear movement in early excited-state dynamics of molecule has been pointed out.

The main results of the present work are summarized as follows:

1. Time-dependent density-functional theory (TD-DFT) and complete active space multiconfiguration self-consistent field (CASSCF) calculations have been used to determine equilibrium structures and vibrational frequencies of the ground state and several singlet low-lying excited states of coumarin. Vertical and adiabatic transition

energies of S_1 , S_2 , and S_3 have been estimated by TD-B3LYP and CASSCF/CASPT2. Calculations predict that the dipole-allowed S_1 and S_3 states have a character of $^1(\pi\pi^*)$, while the dipole-forbidden $^1(n\pi^*)$ state is responsible for S_2 . The vibronic absorption and emission spectra of coumarin have been simulated by TD-B3LYP and CASSCF calculations within the Franck-Condon approximation, respectively. The simulated vibronic spectra show good agreement with the experimental observations available, which allow us to reasonably interpret vibronic features in the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow S_3$ absorption and the $S_0 \leftarrow S_1$ emission spectra. Based on the calculated results, activity, intensity, and density of the vibronic transitions and their contribution to the experimental spectrum profile have been discussed.

2. The ground and low-lying singlet and triplet excited state properties of coumarylpyrone have been explored by using the PCM model. To have an insight into the experimental vibronic absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of coumarylpyrone, the Franck-Condon approximation has been used to simulate the vibronic spectra. The present computational results reveal that the observed two strong absorptions arise from the dipole-allowed $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ and $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ transitions, which have a character of $^1(\pi\pi^*)$. The simulated vibration-resolved absorption spectra are in good agreement with experimental spectra, and the vibronic peaks of two strong absorptions have been characterized theoretically. Single and combinational transitions arising from the low energy modes are responsible for the strong vibronic absorption peaks. The positions of the simulated and experimental vibronic fluorescence spectrum peaks are similar, but the spectrum intensities of the experimental spectra peaks are different with the simulated peaks. The simulated phosphorescence spectra reproduce the important experimental spectrum peaks very well. It also allows us to assign the important peaks of phosphorescence spectra of coumarylpyrone.

3. H-Pyrene⁺ and H-Coronene⁺ are the main candidates for the carrier of diffuse interstellar band. In order to assign the experimental absorption and emission spectra

of H-Pyrene⁺ and H-Coronene⁺, which have been observed in neon matrix, the (TD-)DFT method and Franck-Condon principle approximation have been used to simulate the vibrational resolved electronic spectra. For H-Coronene⁺, the predicted vibrationally resolved electronic absorption and emission spectra agree well with experimental spectra, and most of vibronic peaks have been reproduced very well. For H-Pyrene⁺, the calculated absorption, emission and 0-0 band energies are in good agreement with the experimental values. The strong absorption and emission vibronic peaks near the 0-0 band are in good agreement with experiment peaks. We also note that there is a deviation between experiment and theory for weak peaks beyond the origin band, indicating that more effects should be considered in calculation.

Keywords: coumarin; pyran coumarin; H-Pyrene⁺; H-Coronene⁺; vibronic spectra; theoretical calculations.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 光谱学简介

复色光经棱镜、光栅分光后，被色散开的单色光按波长（或频率）大小依次排列的图案称为光谱 [1]。人类最先在自然界中观察到的光谱无疑是天空中的彩虹和北极的极光。1666 年牛顿著名的色散实验是人类对可见光谱所作的首次科学研究。之后，英国科学家沃拉斯顿利用狭缝发现了太阳光谱中的 7 条暗线；德国物理学家夫琅和费在研究玻璃的折射率时发现了灯光光谱中的橙色双线；随后，夫琅和费利用自己制备的狭缝和光栅得到太阳光谱里 576 条暗的“夫琅和费线”。海德堡大学物理学教授基尔霍夫对夫琅和费线给出了合理的解释。他认为：“夫琅和费线”与各类元素的原子吸收谱线有相似的起源，这些暗线的产生都是由于太阳外层的原子吸收了太阳连续辐射中某些特定波长造成的。傅科 1849 年对吸收光谱和发射光谱关系的研究表明：碳极间的电弧光光谱中橙黄色部分的明亮双线与夫琅和费谱线中位置恰好一致。基尔霍夫与本生研究了多种火焰光谱和火花光谱并通过光谱分析方法发现了一批新的元素。从 19 世纪中叶起，氢原子光谱一直是光谱学研究的重要课题之一。尽管氢原子光谱线的波长的表示式十分简单，不过当时对其起因却茫然不知。在试图说明氢原子光谱的过程中，所得到的各项成就对量子力学法则的建立起了很大促进作用。1913 年，玻尔对它作出了明确的解释，但玻尔理论并不能解释所观测到的原子光谱的各种特征，即使对于氢原子光谱的(强度、宽度、偏振等)进一步的解释也遇到了困难，能够满意地解释光谱线的成因的是 20 世纪发展起来的量子力学。

基于原子光谱学的伟大成就以及量子力学研究的突破，分子光谱的研究发展迅速。特别是在最近几十年以来，分子光谱的实验研究与理论解释都有很大的进步。分子光谱学的研究是从最简单的同核异核双原子分子开始[2]，之后，多原子分子光谱研究也迅速发展[3]。同原子相比，分子具有电子谱、振动谱和转动谱以及它们的混合谱，分别由它们的电子、振动和转动跃迁引起。因此，研究分子光谱已成为研究分子结构的最重要的手段。从分子光谱可以直接导出分子的各个分立的能级。从光谱还可能得到分子中电子的运动和原子核的振动与转动的详

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库