

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 19120051403073

UDC _____

厦门大学理学博士学位论文

溶剂诱导的 D-σ-A 型窄带隙二对物及三对物分子内 电荷转移过程的理论研究

**Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer in D-σ-A
Dyads and Triads with Narrow HOMO-LUMO Gaps: A
Theoretical Investigation**

周玉花

指导教师: 吕 鑫 教 授

申请学位: 理 学 博 士

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 12 月

论文答辩日期: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

论文评阅人: _____

厦门大学化学系

2008 年 11 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	I
Abstract	III
第一章 绪 论	1
1.1 概述	1
1.2 以 TTF 为给体的 D- σ -A 型窄带隙分子	3
1.3 环境诱导的分子内电荷转移及态一态转换	5
1.3.1 各种低能电子态的计算方法	6
1.3.2 热、光、电、溶剂场等效应	7
1.3.3 溶剂效应及理论研究方法	8
1.3.3.1 氢键	9
1.3.3.2 常用的研究溶剂效应的理论模型	9
1.4 本文工作	14
第二章 溶剂极性诱导的 D- σ -A 型窄带隙化合物的分子内电荷转移	21
2.1 研究背景	21
2.2 计算方法	23
2.3 溶剂极性对具有柔性 σ 桥 TTF- σ -TCNQ 的分子内电荷转移程度的影响	25
2.3.1 TTF- σ -TCNQ 自由分子	25
2.3.2 溶剂效应对电子态能差及相关电子结构性质的影响	26
2.3.3 溶剂效应对双自由基特征的影响	27
2.3.4 溶剂效应对分子轨道及自旋密度分布的影响	28
2.3.5 温度对各电子态分布率的影响	31
2.3.6 溶剂效应对 TTF- σ -TCNQ 分子吸收光谱的影响	32
2.3.7 溶剂效应对电化学氧化还原性质的影响	35
2.3.8 溶剂效应对氰基振动频率的影响	36
2.3.9 小结	37
2.4 溶剂极性对刚性 σ 骨架 D- σ -A 型化合物 TTF- σ -TCNQ 的分子内电荷转移程度的影响	38
2.4.1 溶剂效应对电子结构的影响	39

2.4.2 溶剂效应对前线轨道分布的影响	40
2.4.3 溶剂效应对电子吸收谱的影响	42
2.4.4 比较 σ 骨架的刚性或柔性对分子内电荷转移程度的影响	43
2.4.5 小结	43
2.5 溶剂极性对含有 π 自由基的 EDT-TTF-Im-F ₄ TCNQ 化合物分子内电荷转移的影响	45
2.5.1 溶剂极性对电荷布居和自旋密度的影响	45
2.5.2 溶剂极性对溶质构型的影响	47
2.5.3 溶剂极性对前线轨道分布的影响	48
2.5.4 溶剂效应对电子吸收谱的影响	50
2.5.5 小结	51
2.6 本章总结	51
第三章 极性质子型溶剂诱导的 D- σ -A 型化合物分子内电荷转移	55
3.1 研究背景	55
3.2 计算方法	57
3.3 溶剂对 TTF-6OP 自由基二对物的电子态及相关性质的影响	58
3.3.2 溶质分子电子态及性质的变化: CPCM 溶剂模型与离散—连续介质模型的对比	58
3.3.2.1 CPCM 溶剂模型	58
3.3.2.2 离散—连续介质模型	60
3.3.2.3 简单质子模型	66
3.3.3 电子吸收光谱性质研究	67
3.3.4 电化学氧化还原势性质的分析	71
3.3.5 小结	72
3.4 溶剂诱导的刚性 D- σ -A 型化合物 TTF- σ -BQ 的分子内电荷转移	73
3.4.1 溶剂对 TTF- σ -BQ 分子电子态的影响: CPCM 溶剂模型与离散—连续介质模型的对比	73
3.4.1.1 使用 CPCM 溶剂模型	73
3.4.1.2. 离散—连续介质模型	74
3.4.1.3. 构型与电子结构性质分析	74

3.4.1.4. 光谱性质分析	77
3.4.3 小结	80
3.5 本章总结	81
第四章 极性非质子型溶剂诱导的 A- σ -D- σ -A 型三对物的分子内电荷转移	85
4.1 研究背景	85
4.2 计算方法	87
4.3 结果与讨论	88
4.3.1 A- σ -D- σ -A 分子在真空中的电子结构	88
4.3.2 CPCM 溶剂模型	89
4.3.3 组合的离散—连续介质溶剂模型—CH ₃ CN 溶剂	90
4.3.4 CH ₃ CN 溶剂分子与三对物相互作用的简单团簇模型	93
4.3.5 组合的离散—连续介质溶剂模型—CH ₂ Cl ₂ 溶剂	94
4.3.6 三对物分子在不同介质中的电子光谱	95
4.4 本章总结	98
第五章 溶剂诱导的 D- σ -A 型化合物分子内电荷转移的规律特征分析	104
5.1 电子给体基团 D 与受体基团 A 的离子化能与电子亲和能	105
5.2 偶极矩	106
5.3 HOMO-LUMO 间的能隙	107
5.4 本章总结	107
论文发表情况	109
致 谢	110
附录 I	111

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 TTF-based D- σ -A Molecules with Narrow HOMO-LUMO Gap.....	3
1.3 Environment-induced Intramolecular Charge Transfer (ICT)	5
1.3.1 Methods for the Electronic Structures with Low-Energy States	5
1.3.2 Effects from Heat, Light, Electricity, Solvent.....	7
1.3.3 Solvent Effects and Theoretical Models	8
1.3.3.1 Definition and Characterizations of Hydrogen-bonding.....	8
1.3.3.2 Theoretical Solvent Models	9
1.4 Objectives of the Doctorial Dissertation	14
Chapter 2 Polar Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer in D- σ -A Dyad Molecules	21
2.1 Background	21
2.2 Computational Methods	21
2.3 Effects of Polar Solvent on the Degree of ICT Behavior of TTF- σ -TCNQ Dyad Molecule with Flexible Bridge	23
2.3.1 TTF- σ -TCNQ Free Molecule.....	23
2.3.2 Solvent Effects on the Electronic Structures.....	26
2.3.3 Solvent Effects on the Index of Singlet Diradical Character 错误!未定义书签。	
2.3.4 Solvent Effects on the MOs and Spin Density Distribution.....	28
2.3.5 Temperature Effects on the Components of Low-energy States	31
2.3.6 Solvent Effects on the Electronic Adsorption Spectra	32
2.3.7 Solvent Effects on the Redox Potentials	35
2.3.8 Solvent Effects on Frequency	36
2.3.9 Conclusions	37
2.4 Effects of Polar Solvent on the Degree of ICT Behavior of TTF- σ -TCNQ	

Dyad Molecule with Rigid Bridge	38
2.4.1 Solvent Effects on the Electronic Structures.....	39
2.4.2 Solvent Effects on the MOs	40
2.4.3 Solvent Effects on the Electronic Adsorption Spectra.....	42
2.4.4 Different Effects on the Degree of ICT Interaction between Rigdid and Flexible σ Bridge	43
2.4.5 Conclusions	43
2.5 Effects of Polar Solvent on the Degree of ICT Behavior of π Radical Dyad Molecule EDT-TTF-Im-F ₄ TCNQ	45
2.5.1 Solvent Effects on the Charges and Spin Density Distribution.....	45
2.5.2 Solvent Effects on the Geometrical Structure	47
2.5.3 Solvent Effects on the MOs	48
2.5.4 Solvent Effects on the Elctronic Adsorption Spectra.....	50
2.5.5 Conclusions	51
2.6 Review.....	51
Chapter 3 Polar Protic Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer in D- σ -A Dyad Molecules	54
3.1 Background	55
3.2 Computational Methods	57
3.3 Polar Protic Solvent-induced Intramolecular Charge/Spin Transfer in Radical Dyad Molecule TTF-6OP.....	55
3.3.2 Solvent Effects on the Electronic Sturctures and the Properites: CPCM vs. Combined Discrete-continuum Method	58
3.3.2.1 CPCM Models.....	58
3.3.2.2 Combined Discrete-continuum Method	60
3.3.2.3 Simple Protic Solvent Model	66
3.3.3 Investigations on Spectral Properties	67
3.3.4 Investigations on Redox Potentials	71
3.3.5 Conclusions	72
3.4 Polar Protic Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer in Dyad	

Molecule TTF- σ -BQ with Rigid Bridge	73
3.4.1 Solvent effects on Molecular Structure and Electronic States of TTF- σ -BQ: CPCM vs. Combined Discrete-continuum Method	73
3.4.1.1 CPCM Method	73
3.4.1.2 Combined Discrete-continuum Method	74
3.4.1.3 Geometrical and Electronic Structures.....	74
3.4.1.4. Spectral Properties	77
3.4.2 Conclusions	80
3.5 Review.....	81
Chapter 4 Polar Aprotic Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer in Triad Molecule A- σ -D- σ -A	85
4.1 Background	85
4.2 Computational Methods.....	87
4.3 Results and Discussions	88
4.3.1 Electronic Structure in Vacuo.....	88
4.3.2 CPCM Method	89
4.3.3 Combined Discrete-continuum Solvent Model—CH ₃ CN solution	90
4.3.4 Cluster Model for including the interactions between CH ₃ CN and solute molecules	93
4.3.5 Combined Discrete-continuum Solvent Model—CH ₂ Cl ₂ solution....	94
4.3.6 Spectral Properties	95
4.4 Conclusions	99
Chapter 5 The Characterization of Solvent-induced Intramolecular Charge Transfer Interactions for D- σ -A Compound	104
5.1 IP of Electron Donor and EA of Electron Acceptor	105
5.2 Permanent Dipole Moment	106
5.3 HOMO-LUMO Gap.....	107
5.4 Conclusions	107
Publications During Ph.D Study	109
Acknowledgements	110

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

由强电子给体与强电子受体基团通过饱和 σ 桥键连而成的 D- σ -A 型二对物及 A- σ -D- σ -A 型三对物分子化合物，极易受环境因素的诱导发生分子内的电荷/电子转移（ICT），而表现出双稳态。该特性为分子水平上设计和制作多功能的有机分子材料提供了极大可能性，已成为新型分子器件的研究热点。

针对这类可能具有双稳态特性的桥连二对物与三对物分子，本文基于现有的理论溶剂模型，采用量子化学计算，系统地研究了一系列基于 TTF (TTF=trithiafulvalene) 为电子给体的 D- σ -A 型二对物及 A- σ -D- σ -A 型三对物分子的电子结构性质，以及溶剂对这类化合物电子态及相关性质的影响。具体结果总结如下：

一、对于强电子给体 (D= TTF 及其衍生物) 与强电子受体 (A= TCNQ: tetracyano-p-quinodimethane 及其衍生物) 组成的一系列 D- σ -A 型二对物，如自由基分子 EDT-TTF-Im-F₄TCNQ、TTF-TCNQ 分子，使用连续介质溶剂模型考察溶剂极性对他们的分子内电荷转移程度的影响，可以发现随着溶剂极性的增加，分子内电荷转移程度会增大，相应的电子基态表现出不同特征的吸收光谱。

二、对于强电子给体 (D= TTF 及其衍生物) 与较弱电子受体 (A= 6OP: 6-oxophenalenoxo 或 BQ: benzoquinone) 形成的 D- σ -A 型二对物 TTF-6OP、TTF-BQ 分子，我们发现由于 6OP 与 BQ 基团都是属于受电子能力较弱的受体，即使是在强极性的非质子溶剂中，溶剂场的极化作用仍不能诱导明显的分子内电荷转移，分子并非以电荷分离态的形式存在。在相近极性的质子溶剂中，由于存在溶质受体基团和溶剂分子间的近程化学作用—氢键，受体基团的接受电子能力得到加强，分子内电荷转移也明显增强，溶质分子以电荷分离态的形式存在。而在模拟质子溶剂的溶剂效应时，须慎重处理溶质—溶剂分子间可能存在的直接近程作用（如氢键）。简单的 CPCM 模型往往因忽略溶质—溶剂分子间直接近程作用（氢键）的微观细节而给出不合理的溶剂效应描述，而离散—连续介质模型因考虑了溶质—溶剂分子间近程氢键作用，可以很好的描述质子溶剂的溶剂效应。

三、对于三对物“S”型 TCNQ- σ -TTF- σ -TCNQ 分子使用连续介质模型、团

簇模型、组合的离散—连续介质模型分别考察了溶剂的体相静电场、近程溶剂—溶质间局域作用及二者结合时对“S”型 A- σ -D- σ -A 分子电子结构和性质的影响。结果发现，在使用离散—连续介质模型与简单的连续介质模型模拟弱极性的 CH₂Cl₂ 环境时，得到的结果较为接近，此时溶质分子基态为闭壳层单态，仅伴随有很少量的分子内电荷转移发生。故而可以认为，对于弱极性的二氯甲烷溶剂，由于溶质—溶剂间的局域偶极相互作用较弱，使用最简单的“平均场”连续介质溶剂模型就可以获得比较合理的溶剂效应描述。而对于强极性的溶剂 (CH₃CN)，使用简单的连续介质模型和离散—连续介质模型的结果存在明显差别，显然使用后者的溶剂模型与实验结果相符，此时溶质分子的分子内电荷转移程度大大增强，基态变为三重态，具有 EPR 活性。这就意味着对称三对物分子与强极性溶剂分子间的近程局域偶极相互作用是促使该三对物在溶液中发生分子内电荷转移的关键因素。而连续介质模型由于忽略了溶质—溶剂分子间直接近程作用的微观细节而无法合理描述强极性溶剂对这类对称分子的局域极化作用以及与之相关的分子内局域电荷转移。为了进一步明确这种局域偶极作用的影响，我们使用团簇模型来考查其影响程度，在该模型中溶质基态变为双自由基单态，电荷转移程度也得到明显提高，更接近离散—连续模型中的结果，进一步说明了对称三对物分子与强极性溶剂分子间的近程局域偶极相互作用是促使该三对物在溶液中发生分子内电荷转移的关键因素。因此我们在处理溶剂效应的时候，必须针对溶质分子的自身特征选取恰当的溶剂模型才能得到满意的结果。

关键词：D- σ -A 型二对物，A- σ -D- σ -A 三对物，溶剂效应，分子内电荷转移过程 (ICT)，

Abstract

The molecular D- σ -A dyads and A- σ -D- σ -A triads, containing a strong electron-donor (D) and an electron-acceptor (A) linked by a saturated covalent , have narrow HOMO-LUMO gaps and readily undergo intramolecular charge/ transfer (ICT) upon various external stimulations and exhibit bistability as well as fascinating phenomena, e.g., solvatochromism. Accordingly, they are promising building blocks of functional organic electronic devices and molecular devices (e.g., unimolecular rectifier).

By means of SCRF theory and supramolecular modeling, we have conducted a systematic investigation regarding solvent effects on the electronic structures and related properties of TTF-based (TTF= trathiafulvalene) D- σ -A dyad and A- σ -D- σ -A triad molecules with narrow HOMO-LUMO Gaps. The computational results are summarized as follows:

1. For some D- σ -A compounds containing a strong electron donor (D) and a strong electron acceptor (A), such as TTF- σ -TCNQ, TTF- σ -F₄TCNQ (TCNQ= tetracyano-p-quinodimethane) et al., solvent polarization effects (described by CPCM solvent model) promotes intramolecular D-to-A electron transfer (IET) and such solvent-promoted IET becomes more remarkable in more polar solvent, resulting in open-shell diradical and charge-separated ground state (D⁺- σ -A⁻) of these compounds in such polar solvent as CH₃CN, in sharp contrast to their close-shell singlet ground state in gas phase.
2. For D- σ -A compounds with a weaker electron-acceptor such as TTF-6OP (6OP= 6-oxophenalenoxyl) and TTF-BQ (BQ= benzoquinone), the solvent polarization effects of aprotic polar solvent (e.g. CH₃CN) are not strong enough to promote D-to-A IET, whereas in protic solvent (e.g. CF₃CF₂OH) with similar polarity the hydrogen-bonding interaction between the electron-acceptor moiety and nearby solvent molecules (described by supramolecular model), but not the solvent polarization effects (described by CPCM model), is a key factor to stimulate the

D-to-A IET, leading to charge-separated ground states of these dyads in protic solvent.

3. For A- σ -D- σ -A Triad such as TCNQ-TTF-TCNQ, the D-to-A IET leads to increase of local polarity, but has no effects on the overall polarity, of such symmetric molecule. Therefore, normal CPCM solvent model is not able to describe the solvent-promoted D-to-A IET of such compound in polar solvent, whereas supramolecular model that involves local polarization effects of nearby solvent molecules reproduces the solvent-promoted IET.

4. The absorption spectra of the aforementioned compounds in various solvents have been computed by means of TDDFT method and have been compared with the experimental data.

Keywords: D- σ -A dyads, A- σ -D- σ -A Triad, Solvent Effects, Intramolecular Charge Transfer.

第一章 绪论

1.1 概述

电子器件是 20 世纪的伟大发明之一，它的诞生给人类带来的巨大影响。信息的获得、放大、处理等几乎全部由电子器件完成，所以电子器件是电子学的“心脏”。随着社会和科技的发展，现代工业对材料和器件的要求越来越高，微制作技术的进步和电子线路的集成化，使得平均而言，电子元器件的尺度每两年就要减少一半。在 1965 年，因特尔（Intel）公司的莫尔（Gordon Moore）在一次演讲中就提出“集成电路基片上单位面积的晶体管数目每一次技术改进中（约 18 个月）将翻一番”。这个论点在后面持续至今的几十年的时间内证实是正确的，过去的半个多世纪以来，电子器件的发展经历了电子管、晶体管、集成电路、大规模集成电路、超大规模集成电路，也即是真空电子学、固体电子学和微电子学时期。这就是著名的“莫尔定律”，^[1]如图 1-1。微电子器件发展的规律，芯片上元件的集成度越来越高，其中元件的尺寸越来越小，不断发展的结果，不可避免的将要达到现有元件的极限尺寸，即量子效应将占据主导地位，电子器件的性能将发生根本性的变化。这必然将引起器件的革命，产生下一代的电子器件，即分子电子器件。

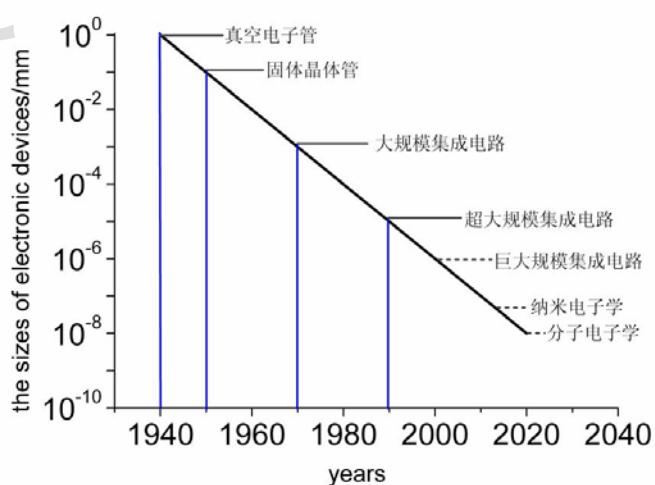


图 1-1 电子元件尺寸与年代的关系

分子电子器件是在分子水平上设计和制作的具有特定功能的超微型器件，能完成信息和能量的检测、转换、传输、存储与处理等功能的有机分子材料。它

的主要研究内容包括：分子导线^[2]、分子开关^[3]、分子整流器^[4]、分子存储器^[5]和分子计算机^[6]等。超大规模集成电路的发展已逼近物理极限和工艺极限，突破这种极限的出路之一是发展分子电子器件。诺贝尔奖得主 Richard P. Feynman 在 1959 年提出的关于“*There's plenty of room at the bottom*”的猜想^[7]被认为是分子电子学概念的来源，暗示着原子和分子尺度在信息存储中将会发挥非常重要的作用。

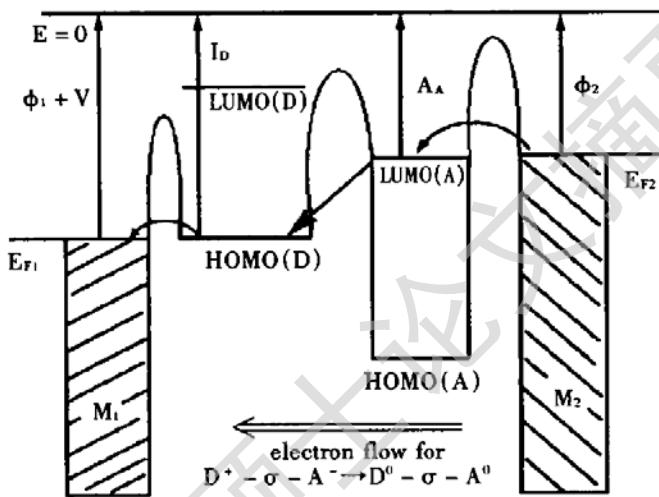


图 1-2 分子整流器模型。 Φ_1 , Φ_2 为两个金属电极 M_1 , M_2 的功函数; E_{F1} , E_{F2} 为他们的费米能级; I_D 为给体分子的电离能; A_A 为受体分子的亲和能; $HOMO(D)$ 和 $HOMO(A)$ 分别为给体和受体的最高占有分子轨道 ($HOMO$); $LUMO(D)$ 和 $LUMO(A)$ 分别为给体和受体的最低未占据分子轨道 ($LUMO$)。

早在 20 世纪 70 年代，科学家们就逐步提出分子器件的设想，进入 80 年代，一些先驱者已经开始了分子电子学的研究工作，并取得了一些初步的成果。严格意义上的分子电子学研究的开始应该以 1974 年 A. Aviram 和 M. Ratner 发表在 Chem. Phys. Lett. 上的题为“Molecular Rectifier”的文章为标志。文中提出了基于 $D-\sigma-A$ 型分子的单分子整流器模型，^[8] 其中 D 是分子给体部分， σ 是饱和的共价桥， A 是分子受体部分，如图 1-2 所示。在没有外部刺激（如外电场等）的条件下，电荷可以稳定地定域在某一碎片区域（给体），分子自身的热运动或电子隧道效应等均不易改变其电子定域态。只有外部条件才能将电荷从给体部分转移到受体部分。相应的这两种电子结构可以被视为二进制体系中的“0”或“1”。

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