

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌及其衍生物的电子光谱性质的含时密度泛函理论研究

李志锋^{*,1} 吕玲玲¹ 袁焜¹ 康敬万²

(¹天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001)

(²西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 采用从头算(*ab initio*)和密度泛函理论(DFT B3LYP)方法。对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌($\text{Zn}(\text{qPh})_2$)及其衍生物的基态结构进行优化, 同时用 *ab initio* HF 单激发组态相互作用(CIS)法在 6-31G 基组上优化其最低激发单重态几何结构, 用含时密度泛函理论(TD-DFT/B3LYP)及 6-31G 基组计算吸收和发射光谱。计算表明, 该类物质电子在基态与激发态间的跃迁, 主要是电子云分布由定域化向离域化的转变。吸收及发射光谱的计算值与实验值基本符合。该类化合物的电子亲和能较大, 都是优良的电子传输材料, 改变中心金属原子对配合物光谱性质影响不大。而羟基氧被硫原子取代后, 化合物的吸收光谱产生明显红移。

关键词: 8-羟基喹啉锌衍生物; 电子光谱; 激发态; 含时密度泛函理论

中图分类号: O614.24⁺1; O641.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0659-05

TD-DFT Study on Electronic Spectrum Properties of Bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato)zinc and Its Derivatives

LI Zhi-Feng^{*,1} LU Ling-Ling¹ YUAN Kun¹ KANG Jing-Wan²

(¹College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001)

(²Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: The structures of bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato)zinc ($\text{Zn}(\text{qPh})_2$) and its derivatives were optimized in the ground states using *ab initio* HF and B3LYP methods. The molecular structure of the first singlet excited state for $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ and its derivatives were optimized by CIS/6-31G. The absorption and excite spectra based on the above structure were obtained by the time-dependent density functional theory (TD-DFT) by the B3LYP method with the 6-31G basis set. The calculated results of emission spectrum for $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ and its derivatives have good agreement with the experimental data. All compounds are excellent electrontransporting materials, luminescence wave bands of which can be tuned little by different metals on the ligand of 8-hydroxyquinolinato anion.

Key words: bis(8-hydroxyquinolinolato)zinc derivatives; electron spectrum; excited state; TDDFT

0 引言

电致发光器件是分子学领域近年来发展起来的一个新的研究热点, 具有广阔的应用前景, 其实

验和理论研究引起了人们的广泛关注^[1-4]。目前研究的小分子电致发光材料(ELM)以 8-羟基喹啉为主^[5]。研究发现, 8-羟基喹啉锌 Znq_2 具有较好的发光性能, 其发光亮度可达到 $16\,200\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[6]。因此, 人们

收稿日期: 2006-11-27。收修改稿日期: 2007-03-01。

天水师范学院科研基金(No.TSA0604)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: SciResli@163.com

第一作者: 李志锋, 男, 32 岁, 讲师; 研究方向: 量子化学及电化学。

期望 Znq_2 二配位金属有机配合物能成为新的电致发光材料。颜色的调制是发展全彩平板显示的关键,在 8-羟基喹啉配体上引入取代基和改变无机金属离子均可达到调制发射波长的目的。近年来,各种发光材料也在不断出现^[7-9]。和 8-羟基喹啉锌具有类似结构的 8-巯基喹啉锌不仅具有发光性质,而且是一种优良电子传输材料^[10,11]。最近,王崇侠等^[12]报道了一种新的二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌($\text{Zn}(\text{qPh})_2$)发光材料,和 Znq_2 相比,实现了发射光谱峰的明显红移。迄今为止,未见其有关发光性质的理论研究报道。量子化学计算方法是研究化合物电子光谱性质的一种有效手段。本文运用密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-31G 方法和量子化学 *ab initio* HF 单激发组态相互作用(CIS)法对 Znq_2 的基态及最低单重激发态进行优化计算,用含时密度泛函理论(TD-DFT/B3LYP) 计算吸收光谱和发射光谱,分析了二(2-苯基-8-羟基喹啉) 锌及其衍生物二(2-苯基-8-羟基喹啉)金属 $\text{M}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Be})$ 配合物 $\text{M}(\text{qPh})_2$ 和二(2-苯基-8-巯基喹啉)金属 Zn 配合物 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 结构与光谱性质间的联系,并与 Znq_2 进行了对比,为设计合成高效有机电致发光材料提供了理论依据。

1 计算方法

运用 Gaussian03 量子化学程序包,采用 HF/6-31G 及 B3LYP/6-31G 方法对 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 分子结构进行全优化计算,并以频率计算确认其稳定构型。用 B3LYP/6-31G 方法对其衍生物和阴阳离子进行构型优化。以 B3LYP/6-31G 的优化构型为基态构型,用 CIS/6-31G 优化其激发态构型。CIS 方法往往过高的估计了激发能^[13-15],而近来发展的含时密度泛函理论(TDDFT)^[16]极大的改善了结果。因此本文用

TD-DFT 计算配合物的基态(S_0)及第一单重激发态(S_1)的垂直跃迁能,探讨分子内基态与激发态间电子跃迁机理。电子亲和势可以定性的衡量金属配合物的电子传输能力^[10],本文根据 B3LYP/6-31G 方法计算中性分子与阴离子总能量之差得到电子亲和能。

2 结果与讨论

2.1 Znq_2 及其衍生物的稳定几何构型

用 *ab initio* HF 及 DFT B3LYP 方法,选用 6-31G 基组,对 Znq_2 及其衍生物结构进行优化,所有优化构型均具有 C_2 对称性,部分优化构型见图 1,对应部分参数列于表 1。从图 1 及表 1 可以看出, $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 与 Znq_2 的几何构型相似,含 Zn 的五元环与苯基取代羟基喹啉环接近于共平面。与基态相比, $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 激发态 Zn-O 键增长而 Zn-N 键变短,键角和二面角均未发生明显变化。自然电荷布居分析(NPA)^[17,18]表明,激发态配体中 N、O 原子的电子布居分别由 -0.664 03、-1.005 12 变化到 -0.681 71 和 -0.980 99, N 原子的电子布居增大而 O 原子的电子布居减小, Zn 原子的电子布居激发态为 1.741 91,而基态为 1.741 48,这和 Zn-O 键及 Zn-N 键的键长变化一致,表明激发后金属原子和 O 原子之间的作用减弱,而与 N 原子之间的作用加强。比较 *ab initio* HF 和 DFT B3LYP 两种方法在 6-31G 基组

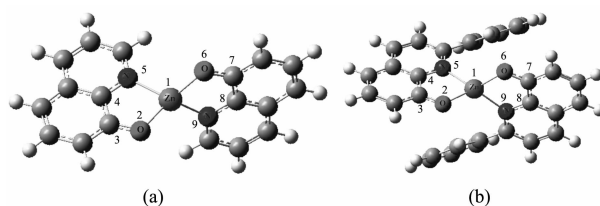


图 1 Znq_2 (a)及 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ (b)优化结构

Fig.1 Optimized geometry of (a) Znq_2 and (b) $\text{Zn}(\text{qPh})_2$

表 1 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 和 Znq_2 基态(S_0)及第一单重激发态(S_1)主要几何结构参数

Table 1 Optimized parameters of ground state (S_0) and the lowest excited state (S_1) for $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ and Znq_2 (bond length (nm), bond angles and dihedral angles ($^\circ$))

Parameters	S_0			S_1	
	$\text{Zn}(\text{qPh})_2$		Znq_2	$\text{Zn}(\text{qPh})_2$	Znq_2
	B3LYP	HF	B3LYP	CIS	
	6-31G			6-31G	
R12	0.194 5	0.192 3	0.193 9	0.196 8	0.196 8
R15	0.207 5	0.214 3	0.206 1	0.208 2	0.206 3
A215	85.26	82.75	85.11	82.53	82.48
A615	122.37	123.86	118.94	125.97	123.96
A519	125.81	122.91	121.93	127.17	121.96

Parameters	S_0			S_1	
	$\text{Zn}(\text{qPh})_2$		Znq_2	$\text{Zn}(\text{qPh})_2$	Znq_2
	B3LYP	HF	B3LYP	CIS	
	6-31G			6-31G	
A123	111.50	114.88	111.65	113.57	113.49
A154	107.02	106.71	107.69	108.50	109.21
D1234	1.28	2.08	0.73	0.27	1.17
D5198	127.62	127.31	122.09	128.67	126.58
D5123	-1.00	-1.89	-0.85	0.64	-1.19

表 2 $M(qPh)_2$, $Zn(tqPh)_2$ 及 Znq_2 的振动分析
Table 2 Vibrational analysis of $M(qPh)_2$, $Zn(tqPh)_2$ and Znq_2

Compound	Frequency / cm^{-1}			Intensity / $(km \cdot mol^{-1})$		
$Zn(qPh)_2$	18.65	25.31	26.39	0.046 7	0.489 3	0.327 2
$Be(qPh)_2$	18.11	24.20	29.70	0.005 7	0.508 1	0.618 0
$Mg(qPh)_2$	16.39	21.40	23.95	0.057 2	0.429 6	0.327 6
$Zn(tqPh)_2$	7.70	23.29	37.95	0.068 9	0.692 3	0.305 4
Znq_2	22.82	27.55	30.06	1.693 9	0.007 1	0.868 9

上的计算结果,可见它们的计算结果十分接近,因此计算得到的分子几何构型可靠。表 2 列出了 Znq_2 , $M(qPh)_2$ ($M=Zn, Mg, Be$)及 $Zn(tqPh)_2$ 的 3 个最小振动的频率和强度,从表可以看出,在其振动光谱中未出现虚频率,说明优化构型合理。

2.2 电子结构与分子轨道

配合物的光谱性质与分子电子结构密切相关。为探讨发光金属配合物 $M(qPh)_2$ 的电子跃迁实质,对 $M(qPh)_2$ 基态和激发态的电子结构进行系统分析。以 B3LYP/6-31G 优化得到的稳定几何构型为基准,用参与组合的各类原子或分子片的轨道系数的平方和的百分比表示该部分在某个分子轨道中的贡献,分析 $M(qPh)_2$ 基态结构中金属和配位体的前线分子轨道成份。将 $M(qPh)_2$ 的所有原子分为 4 部分:(1) 喹啉 M 五元环 C(I), 包括 1~9 号原子;(2) M 原子;(3)喹啉 C(II),不包括 1~9 号原子;(4)苯基取代基 Ph,结果见表 3。

从表 3 可以看出,前线分子轨道中金属原子 Zn, Mg, Be 的成分都很小,说明金属离子本身对发光的贡献小。在最高占据轨道 HOMO 上,C(I)的贡献占 81.16%,C(II)占 18.46%,而苯基取代基上未有电子云的分布,说明基态时 HOMO 中的电子云主要

分布在喹啉环上。在最低空轨道 LUMO 上,C(I)的贡献占 31.83%,C(II)的贡献占 50.02%,苯基占

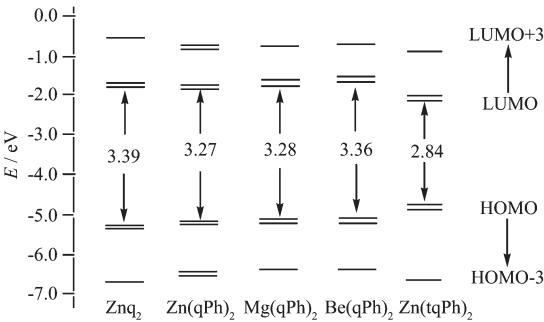


图 2 前线分子轨道能级示意图
Fig.2 Sketch map of the frontier molecular orbital energy level

表 3 $M(qPh)_2$ ($M=Zn, Mg, Be$)的分子轨道组成
Table 3 Molecular orbital components of $M(qPh)_2$ ($M=Zn, Mg, Be$)(%)

Orbital	$M(qPh)_2$			
	M	Ph	C(I)	C(II)
LUMO(131)	1.63 ^a 1.67 ^b 0.56 ^c	18.00 ^a	31.83 ^a	50.02 ^a
HOMO(130)	1.19 ^a 0.82 ^b 0.63 ^c	0.00 ^a	81.16 ^a	18.46 ^a

Superscript a, b and c denote the M is Zn, Mg and Be respectively.

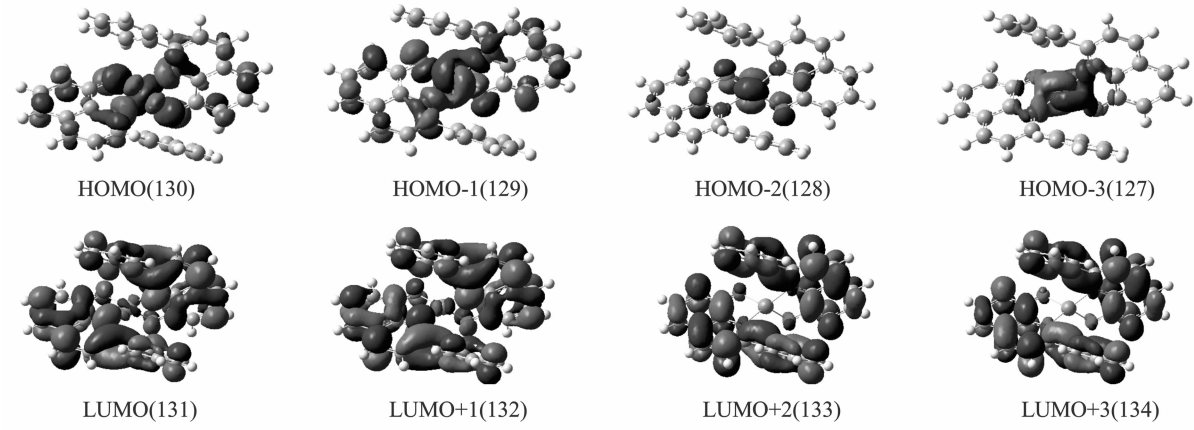


图 3 $Zn(qPh)_2$ 的前线分子轨道图
Fig.3 Frontier molecular orbital diagrams for $Zn(qPh)_2$

18.00%, 说明激发态时电子由 C(I)向 C(II)及苯基取代基 Ph 发生了转移。根据分子轨道成分分析可以看到,电子从基态跃迁到激发态时,电子转移导致电子云的分布更加离域化。从图 2 可以看出,与 Znq_2 相比, $\text{M}(\text{qPh})_2$ 及 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 的能隙减小,导电能力增强,预示着吸收波长将发生红移,而 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 的红移程度最大。通常,能隙主要取决于分子的有效共轭长度,共轭长度越长,能隙就越窄。羟基氧被硫原子取代后,其分子共轭长度增长,因而其能隙减小。从前线分子轨道电子云分布图 3 可以看出, HOMO-1 和 HOMO, HOMO-3 和 HOMO-2 及 LUMO 和 LUMO+1, LUMO+2 和 LUMO+3 是近简并轨道,图 3 表明了配合物 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 前线分子轨道的组成特征。

2.3 吸收光谱和发射光谱及电子亲和能

用 TD-B3LYP/6-31G 方法分别对 $\text{M}(\text{qPh})_2$ 基态和第一激发单重态的结构计算垂直跃迁能,得到吸收波长 λ_{cal} ,发射光谱波长 E_{L} ,电离势 I_{p} 及电子亲和能 E_{A} 。从表 4 可以看出,配合物 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 的最大吸收光谱峰波长为 464.22 nm,与实验值 465 nm^[12]仅有 0.017%的相对误差,其光谱较 Znq_2 发生红移,与以上讨论结果一致。 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 的最大吸收峰主要源

于基态到第一激发态分子中电子 HOMO $\rightarrow$ LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$)及 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 之间的跃迁,跃迁几率分别为 59%和 33%。发生跃迁后,电子的离域程度增大。

表 5 列出了配合物 Znq_2 及其衍生物的垂直电离势 I_{p} ,绝热电离势 I_{Pa} ,垂直电子亲和势 E_{Av} ,绝热电子亲和势 E_{A} 及发射光谱波长(E_{L})。从表可以看出, Znq_2 及其不同衍生物的电离势和电子亲和势差别较大,从 Znq_2 到化合物 $\text{Be}(\text{qPh})_2$, $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{qPh})_2$ 电离势依次减小,说明电子容易电离,失去电子的势垒减小;从 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 到 $\text{Mg}(\text{qPh})_2$, $\text{Be}(\text{qPh})_2$ 和 Znq_2 ,电子亲和势依次减小,即接受电子的势垒依次增加。总之,从电离势和电子亲和势的计算可见,从 $\text{Znq}_2 \rightarrow \text{Be}(\text{qPh})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{qPh})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{qPh})_2$,化合物愈来愈容易失去电子,越容易激发,跃迁能越来越小;与 Znq_2 相比, $\text{M}(\text{qPh})_2$ 的电子亲和能增加,且依 Zn, Mg, Be 的略有减小,它们的电子传输能力相当,是优良的电子传输材料。 Znq_2 的最大发射波长位于 484.35 nm,与实验值 495 nm^[12]基本一致。引入推电子基团苯基的 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 配合物最大发射波长红移至 497.49 nm,与实验值 521 nm^[12]相差不大,而随着金属原子序数减小,发射光谱峰蓝移,且蓝

表 4 TD-B3LYP/6-31G 计算 Znq_2 , $\text{M}(\text{qPh})_2$ 及 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 吸收光谱性质

Table 4 Absorption spectrum for Znq_2 , $\text{M}(\text{qPh})_2$ and $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ with TD-B3LYP/6-31G

State	$\lambda_{\text{cal}} / \text{nm}$		$E_{\text{cal}} / \text{eV}$	f	Excitation
1	464.22	440.96 ^a 461.05 ^b 449.70 ^c 536.94 ^d	2.670 8	0.050	129 $\rightarrow$ 132(33%) 130 $\rightarrow$ 131(59%)
2	458.51		2.704 1	0.012	129 $\rightarrow$ 131(61%) 130 $\rightarrow$ 132(27%)
3	445.26		2.784 6	0.002	129 $\rightarrow$ 132(60%) 130 $\rightarrow$ 131(36%)

λ_{cal} is wavelength, E_{cal} is excitation energy, f is oscillator strengths

Superscript a, b, c and d denote compound Znq_2 , $\text{Mg}(\text{qPh})_2$, $\text{Be}(\text{qPh})_2$ and $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ respectively.

表 5 $\text{M}(\text{qPh})_2$ 电离势 I_{p} ,电子亲和势 E_{A} 和发射光谱波长 E_{L} 的计算结果

Table 5 Calculated results of ionization potential I_{p} , electron affinities E_{A} and emission spectrum E_{L} for $\text{M}(\text{qPh})_2$

	Znq_2	$\text{Zn}(\text{qPh})_2$	$\text{Mg}(\text{qPh})_2$	$\text{Be}(\text{qPh})_2$
I_{p}	6.62	6.43	6.41	6.52
I_{Pa}	6.56	6.33	6.33	6.40
$E_{\text{Av}} / \text{eV}$	0.48	0.66	0.64	0.61
$E_{\text{Aa}} / \text{eV}$	0.56	0.77	0.75	0.70
E_{L} / nm	484.35	497.49	495.50	485.12
f^s	0.073 5	0.048 5	0.040 4	0.039 2

f^s is oscillator strengths.

移程度逐渐减小。

3 结 论

用含时密度泛函理论研究了二-(2-苯基-8-羟基喹啉)锌及其衍生物二-(2-苯基-8-羟基喹啉)金属 M (M=Mg, Be)和二-(2-苯基-8-巯基喹啉)锌 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 的光谱性质。理论计算 Znq_2 , $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 的最大发射光谱及 $\text{Zn}(\text{qPh})_2$ 的最大吸收光谱波长与实验值一致。该方法可以较为准确的预测该类化合物的电子光谱。电子亲和势计算表明, $\text{M}(\text{qPh})_2$ (M=Zn, Mg, Be)及 $\text{Zn}(\text{tqPh})_2$ 的电子亲和势较大, 均是优良的电子传输材料。

参考文献:

- [1] Hung L S, Chen C H. *Mater. Sci. Eng., R*, **2002**, **39**(5~6):143~222
- [2] TAN Ke(谭克), TENG Yue-Li(滕云雷), KAN Yu-He(阚玉和), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univ.), **2005**, **26**(1):84~87
- [3] Linda S S, Floerfida E B, Richard S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(21):6119~6125
- [4] Liao Y, Chen Y G, Su Z M, et al. *Synth. Met.*, **2003**, **137**(1~3):1093~1095
- [5] WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), HU Mei-Hua(胡美华), et al. *Huaxue Xuebao*(Acta Chim. Sin.), **2004**, **62**(15):1451~1454
- [6] ZHOU Ya-Dong(周亚东), ZENG He-Ping(曾和平), JING Hui-Lian(靖慧莲), et al. *Youji Huaxue*(Chin. J. Org. Chem.), **2006**, **26**(6):783~792
- [7] Liu S G, Zuo J L, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. Solid.*, **2005**, **66**(5):735~740
- [8] YUAN Guo-Zan(袁国赞), ZENG He-Ping(曾和平). *Huaxue Xuebao*(Acta Chim. Sin.), **2006**, **64**(1):37~41
- [9] OUYANG Jian-Ming(欧阳健明), BAI Yu(白钰), XIE Yu-Shan(谢瑜珊), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**, **20**(1):107~110
- [10] LI Xiao-Bing(李小兵), WANG Xue-Ye(王学业), YU Xin-Liang(禹新良), et al. *Huaxue Xuebao*(Acta Chim. Sin.), **2006**, **3**(3):208~212
- [11] ZHU Wei-Guo(朱卫国), LIU Yi(刘煜), LU Zhi-Yun(卢志云), et al. *Sichuan Daxue Xuebao*(J. Sichuan Univ.), **1999**, **36**(6):1151~1153
- [12] WANG Chong-Xia(王崇侠), YU Zhong-Qing(余忠清), LI Cun(李邨), et al. *Faguang Xuebao*(Chin. J. Lumin.), **2004**, **25**(4):414~418
- [13] LIAO Yi(廖奕), SU Zhong-Min(苏忠民), CHEN Ya-Guang(陈亚光), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univ.), **2003**, **24**(3):477~480
- [14] Gao H Z, Su Z M, Qin C S, et al. *Int. J. Quantum Chem.*, **2004**, **97**(6):992~1001
- [15] Halls M D, Schlegel H B. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(8):2632~2640
- [16] Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**(19):8218~8224
- [17] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**(2):735~746
- [18] Reed A E, Weinhold F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**(4):1736~1740