

3,9-咔唑聚合物基态和激发态性质的理论研究

薄冬生¹, 任爱民¹, 封继康^{1,2}, 杨 丽¹

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 2. 吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 用密度泛函 B3LYP 方法对 3,9-咔唑低聚物[(3,9-carbazole)_n (n = 1, 2, 3, 4, 6, 8)]体系进行了全优化, 计算得到电离能、电子亲合势、空穴抽取能及电子抽取能等相关能量, 用 ZINDO 和 TD-DFT 方法计算得到吸收光谱; 分析了各种能量的变化及光谱规律. 用外推法由低聚物分子的各种性质与聚合度 *n* 相联系得到高聚物的性质, 将所得结果与 2,7-咔唑(2,7-carbazole) 及类似聚合物进行了比较分析. 结果表明, 3,9 位聚合的咔唑整体共轭程度降低, 光谱蓝移, 其 IP 值和聚芴相近, 可以作为空穴接受材料应用于多层电子荧光器件的空穴传输层. 用 CIS 方法进行优化得到部分分子的 S₁ 激发态结构, 用 ZINDO 和 TD-DFT 方法得到对应的发射光谱.

关键词 咔唑; 密度泛函; 吸收光谱; 发光性质

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0955-05

自 1987 年 Tang 等^[1]成功地利用真空蒸镀成膜制备出高效有机发光二极管(OLED)以来, 有机空穴传输材料就被广泛地应用于电子照相发光接受器、显示器、电池以及折射材料. 带有咔唑基团的聚合物具有良好的空穴传输及发光性质, 因而经常以其为原料试制成各种不同的多层电子荧光装置. 通常咔唑是在 2,7 或 3,6 位聚合, 并且 3,9 位咔唑聚合物也已被合成出来^[2], 这种咔唑聚合物具有 HOMO 能级高、耐高温、玻璃化转变温度高等特点. 最近, 对于 2,7-咔唑均聚物及含有咔唑的共聚物的理论研究已有报道^[3], 现有的实验和理论研究已经证实了低聚物的许多性质与链长的倒数呈线性关系^[4~7], 本文采用低聚物外推法^[8~11]研究了 3,9-咔唑聚合物的光学性质.

1 计算方法

运用 Gaussian 03 量子化学程序, 采用密度泛函 DFT/B3LYP 方法, 在 6-31G 基组下对咔唑分子的单体和低聚物(聚合度 *n* = 1, 2, 3, 4, 6, 8) 的分子和离子的几何构型进行全优化, 并计算得到各种电离能、电子亲合势. 在基态平衡几何构型的基础上, 用 ZINDO 和 TD-DFT/6-31G 方法计算得到吸收光谱. 用 *ab initio* CIS/6-31G 对低聚物的最低激发单重态 S₁ 的构型进行优化; 用得到的激发态几何构型进行 ZINDO 和 TD-DFT 计算, 得到荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 基态几何构型优化

用密度泛函 DFT/B3LYP 方法 6-31G 基组对分子单体及低聚物结构进行基态几何优化^[11~13], 得到的单体和低聚物分子的平衡几何的部分参数列于表 1, 原子标号见图 1.

对比单体和各低聚物的键长及键角, 可以发现苯环上的键长几乎没有变化, 键角也比较稳定, 但在五元环上由于分子的聚合, 使得单体和多聚体间的键长有些差别. 所有的分子几何计算结果都表明, 3,9-carbazole 聚合时相邻咔唑具有很大的二面角, 随着 *n* 的增大, 两单元间二面角 $\varphi(2', 3', 9, 13)$ 的变化呈逐渐递增趋势, 并最终达到稳定角度($\sim 64^\circ$); 与 2,7-咔唑聚合物的二面角($\sim 38^\circ$)相比角度

收稿日期: 2006-04-28.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2002CB613406)和国家自然科学基金(批准号: 20673045)资助.

联系人简介: 任爱民(1969 年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: aimin_ren@email.jlu.edu.cn;

封继康(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: Jikangf@yahoo.com

增大约 26° , 这是因为在 N 上虽有孤对电子存在, 但单体间的连接键(3',9)依然有单键性质(Wiberg 键序为 0.9634), 可旋转, 空间位阻效应使得咔唑分子聚合时交错式排列, 呈现螺旋结构, 这种结构的扭曲在很大程度上破坏了分子的整体共轭性^[12].

Table 1 Optimized geometry parameters of poly(3,9-carbazole) [bond length/nm, bond angle/($^\circ$)]

Parameter	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$	$n=8$
$r(1,2)$	0.1397	0.1397	0.1396	0.1397	0.1397	0.1397
$r(2,3)$	0.1409	0.1410	0.1411	0.1410	0.1410	0.1410
$r(3,4)$	0.1397	0.1396	0.1399	0.1396	0.1396	0.1396
$r(4,11)$	0.1402	0.1402	0.1401	0.1402	0.1402	0.1402
$r(1,10)$	0.1398	0.1398	0.1399	0.1399	0.1399	0.1397
$r(9,10)$	0.1396	0.1407	0.1406	0.1407	0.1407	0.1407
$r(10,11)$	0.1426	0.1425	0.1425	0.1424	0.1424	0.1424
$r(11,12)$	0.1455	0.1454	0.1453	0.1452	0.1451	0.1451
$r(3',9)$	—	0.1430	0.1431	0.1432	0.1432	0.1433
$\theta(4,11,12)$	133.87	130.02	130.00	129.61	129.55	129.55
$\theta(1,10,9)$	129.84	129.51	129.50	129.46	129.40	129.42
$\theta(10,9,3')$	—	125.76	125.76	125.76	125.75	125.78
$\varphi(2',3',9,13)$	—	61.77	62.06	62.65	63.33	63.94

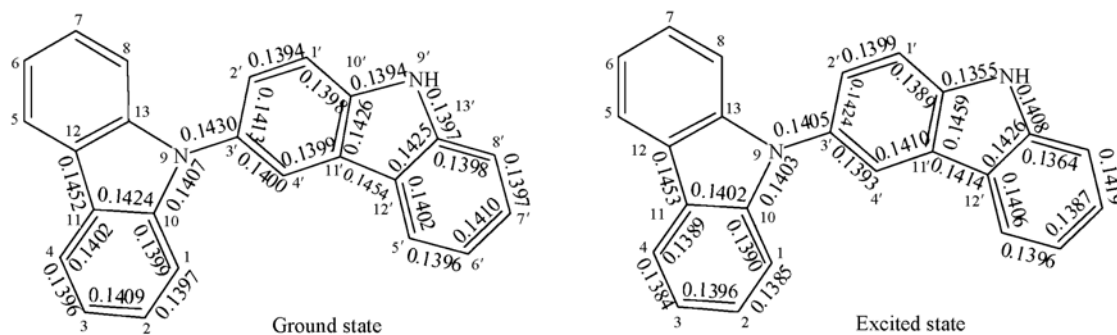


Fig. 1 Structures and atom numbers of the ground and excited states for dimer of 3,9-carbazole

Bond length was in nm.

2.2 前线分子轨道

图 2 是在 B3LYP/6-31G 水平下计算得到的单体、二体以及六体的前线分子轨道图. 在咔唑单体的 HOMO 轨道上, 整个分子共轭效应较强, 主要是苯环上的 π 轨道与 N 原子的 p 轨道形成了 $p-\pi$ 共轭轨道; (11,12)之间存在弱的成键作用. LUMO 轨道则主要表现为反键作用, 且 N 的 p 电子不再参与共轭; 与苯环相连的桥原子(11,12)的成键作用加强. 而聚合时, 该系列聚合物的 HOMO 轨道上的电子云主要集中在分子的第一个片段上, 整体上表现出成键作用; 相邻的单元之间, 桥键(3',9)存在反键作用. LUMO 轨道上电子云分布发生了大的变化, 无论是多少个单元聚合, 电子云总是集中在分子的最后一个片段上, 且表现为反键作用. 通过分析 HOMO 和 LUMO 的变化即由成键和反键的转变可以预测到键长的变化, 这一点在基态和激发态几何结构的数据比较中得到了证实.

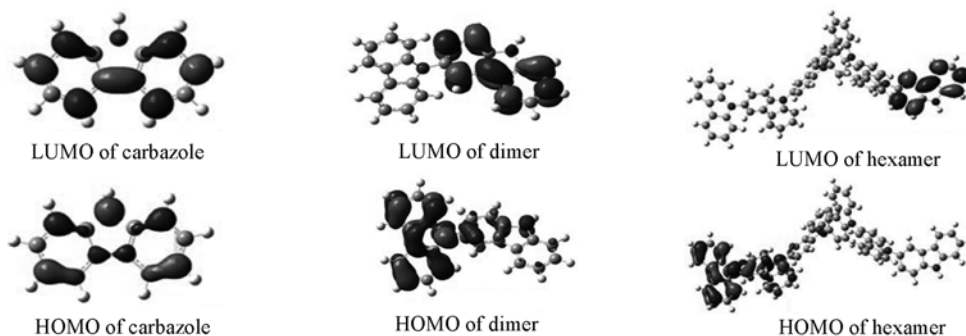


Fig. 2 Diagrams of the frontier molecular orbitals of monomer, dimer and hexamer

化合物的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差(即能隙)是反映物质导电性质和发光性质的一个重要参数^[4,5,13].

表2为采用B3LYP/6-31G方法优化得到的各个分子基态的前线分子轨道能以及HOMO与LUMO的能隙.

Table 2 Energy gaps(eV) of frontier molecular orbitals

Energy	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$	$n=8$
E_{LUMO+1}	0.26	-0.52	-0.82	-0.93	-1.00	-1.04
E_{LUMO}	-0.63	-0.93	-1.05	-1.11	-1.16	-1.18
E_{HOMO}	-5.48	-5.18	-5.08	-5.03	-4.98	-4.97
E_{HOMO-1}	-5.77	-5.66	-5.52	-5.38	-5.27	-5.22
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	4.85	4.24	4.03	3.92	3.82	3.79

由表2可以看到,随着 n 的增大,最高占据轨道能量逐渐升高,而最低空轨道能量则逐渐降低,其能隙逐渐减小.与2,7-呋唑聚合物^[3]相比,相同聚合度的3,9-呋唑聚合物的HOMO能量、LUMO能量均略高,但能隙变宽.用表2中的各种能量参数和 $1/n$ 作图,得到这些能量和聚合度 n 的关系(图3).图3中的能量与 $1/n$ 成很好的线性关系,当 n 趋向于 ∞ 时,得到呋唑高聚物的HOMO能量(-4.89 eV)、LUMO能量(-1.27 eV)以及能隙(3.62 eV).将上述结果与对2,7-呋唑聚合物的计算结果($\Delta E_{HOMO-LUMO}=3.42$ eV)相比较,发现3,9-呋唑聚合物比2,7-呋唑聚合物能隙增加了0.2 eV.这种保留局部共轭的聚合方式加宽了能隙,有助于克服某些蓝色荧光材料如聚茚因在长波区($\lambda > 500$ nm)也有荧光而引起的颜色不稳定的缺点.

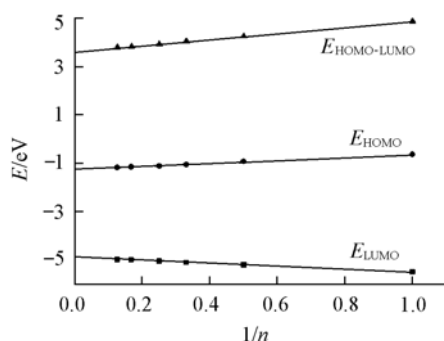


Fig. 3 E_{HOMO} , E_{LUMO} and $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ as a function of reciprocal chain length n

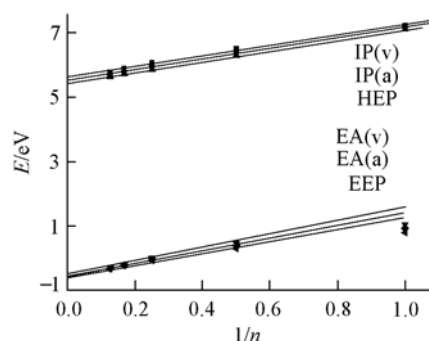


Fig. 4 IP(v,a), HEP, EA(v,a) and EEP of the system as a function of $1/n$

2.3 电离势和电子亲合势

通过考察分子的电离势(IP)和电子亲合势(EA)可以获取分子得失空穴或者电子行为的相关信息^[14,15].表3给出在用B3LYP/6-31G优化的分子和离子几何构型的基础上计算所得到的各种能量值.用表3中能量对 $1/n$ 作图,得到能量和聚合度的倒数之间的关系(图4).

Table 3 Ionization potential(IP) and electron affinity(EA/eV)

Polymer degree	IP(v)	IP(a)	HEP	EA(v)	EA(a)	EEP
$n=1$	7.22	7.16	7.11	1.06	0.93	0.80
$n=2$	6.52	6.39	6.29	0.48	0.40	0.31
$n=3$	6.24	6.10	5.99	0.20	0.14	0.07
$n=4$	6.07	5.95	5.86	0.02	-0.02	-0.07
$n=6$	5.89	5.79	5.71	-0.18	-0.21	-0.22
$n=8$	5.77	5.69	5.63	-0.28	-0.32	-0.33

由图4可知,所研究体系的电离势随聚合度 n 的增大而减小,即添加空穴或者抽取电子所需吸收能量减小,这表明聚合使得分子更容易失去电子或接受空穴;电子亲合势的负号表示结合电子时释放能量,随着 n 的增大由原来的正值即吸收能量到释放能量越来越多,同样可以看到聚合可以使得分子更容易得到电子或失去空穴;这两者表明聚合对得失电子都有利.

由图4还可知, $n \rightarrow \infty$ 时的各个能量值分别是垂直电离势 $IP(v) = 5.64$ eV, 绝热电离势 $IP(a) =$

5.52 eV, HEP = 5.43 eV, 垂直电子亲合势 $EA(v) = -0.53$ eV, 绝热电子亲合势 $EA(a) = -0.55$ eV, EEP = -0.56 eV. 而实验测得的 3,9-咪唑聚合物的 IP 为 5.45 eV^[2], 计算结果与实验结果基本符合; 这个结果与聚芴电离势(5.4 eV)^[4,5] 相比较差别并不大, 这是由于 N 杂原子的出现导致接受空穴的能力有一定程度的增强, 弥补了与聚芴共轭性的差别. 电离势值处在 4.8 ~ 5.8 eV 之间的材料可以被用作多层电子荧光器件的空穴传输层^[2], 所以 3,9-咪唑聚合物可以作为空穴接受/传输材料使用. 但和聚芴及 2,7-咪唑聚合物相比接受电子放热较少, 说明这种高聚物接受/传输电子的能力较差, 这与其共轭性被破坏有关.

2.4 吸收光谱

用 TD-DFT 和 ZINDO 方法在基态优化的平衡几何基础上, 对 3,9-咪唑聚合物系列分子进行计算^[16] 得到低聚物的吸收光谱, 吸收波长列于表 4, 并与实验结果相比较.

Table 4 Absorption wavelengths (nm) computed with ZINDO and TD-DFT methods

Method	$n = 1$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$	$n = \infty$	Exp. ^[2]
TD-DFT	230.08	259.47	269.94	275.18	277.17	281	270
	265.12	278.99	287.07	285.81	287.98	294	
ZINDO	247.10	254.67	269.39	268.63	272.21	276	302
	302.38	286.24	293.93	296.00	297.28	302	

由表 4 可知, 随着聚合度 n 的增大, 3,9-咪唑聚合物吸收波长向长波方向移动, 吸收峰位置变化的幅度不大, 一般只有十个纳米左右, 这种小幅度的红移比共轭性强的分子聚合物的波长变化小得多, 这是因为非共轭性使得分子聚合带来的变化更不明显; 而 2,7-咪唑聚合物及聚芴^[4,5] 的波长都比 3,9-咪唑高聚物的波长大多, 同样也是由于 3,9-咪唑聚合物结构的扭曲, 空间位阻效应使共轭性被破坏, 体系不能很好的共平面导致波长蓝移. 随着 n 的增大吸收波长逐渐变大的趋势与能隙随着 n 的递增逐渐增大一致, 用外推法得到的光谱也与实验结果基本相符^[2]. 而这种递变规律的符合也说明整个 3,9-咪唑聚合物体系仍是具有一定程度共轭的结构.

2.5 激发态结构和发射光谱

采用 CIS/6-31G 对单体及二体 3,9-咪唑聚合物的最低激发单重态(S_1) 的几何结构进行了优化. 为了进行系统对比, 对基态采用 HF/6-31G 方法进行了优化, 并将激发态几何结果与基态(S_0) 几何结构相比较(图 1).

S_1 成分主要是 HOMO 和 LUMO 组态. 通过 HOMO 和 LUMO 成键和反键性质可以预测 S_0 和 S_1 间的键长变化. 从二体 3,9-咪唑激发态的结构与基态的平衡几何构型比较中可以看出, 两者结构变化非常大. 将键长的变化与前线轨道电子云(图 2) 相对照, ($11', 12'$) 出现强的成键作用, 导致键长减少 0.0040 nm; 相反在($10', 11'$) 上有明显的反键作用, 导致键长增大 0.0023 nm; ($7', 8'$) 形成强反键, 键长增加 0.0022 nm. 当然从两种几何结构的变化也可以反过来分析分子的前线轨道, 如在咪唑聚合处($3', 9$) 的键长减小了 0.0025 nm, 表明两个原子间的反键成分减少; 激发态的二面角 $\varphi(2', 3', 9, 13)$ 为 51.17° , 比基态的二面角 61.77° 减小 9.4° , 说明激发后共面性增强, 即共轭程度加大.

表 5 给出了在 *ab initio* CIS 优化的咪唑单体及 3,9-二体聚合物的激发态结构的基础上, 用 TD-DFT 和 ZINDO 方法计算的发射光谱的波长. 表 5 中反映的发射波长的变化趋势与前面的吸收光谱的变化规律相同. ZINDO 和 TD-DFT 对二体的计算结果比实验值^[2] 分别小了 16 和 24 nm, 产生这种差别是由于计算是在气相条件下进行的, 而实验测得的是液相条件下的结果, 理论模拟未考虑分子间的相互作用. 与 2,7-二体聚合物(376.55 nm)^[3] 及二体聚芴(374.30 nm)^[4,5] 计算结果相比, 3,9-二体聚合物的发射波长有明显的蓝移; 这也与吸收光谱的变化相一致. 由于我们所得发射光谱的数据较少, 因此没有与实验中的高聚物发射波相比较, 但是这种随着聚合度 n 的增大而发射光谱红移的总体趋势与实验结果一致.

Table 5 Emission wavelengths (nm) computed with TD-DFT and ZINDO

Parameter	TD-DFT	ZINDO
$n = 1$	300.29	328.03
$n = 2$	353.71	345.98
Exp. of dimer	370	

3 结 论

由计算结果可知, 3,9-咔唑分子聚合物的 HOMO、LUMO、能隙以及光谱性质与聚合度 n 的倒数遵循线性规则. 由已知的简单低聚物的性质可以推测出高聚物的性质. 由于分子共轭性差, 导致随着分子聚合度 n 的增大而引起的从低聚物到高聚物的光谱性质变化并不明显; 与共轭性好的 2,7-咔唑聚合物及聚芴相比, 3,9-咔唑聚合物的共轭在很大程度上被破坏, 光谱发生蓝移; 3,9-咔唑聚合物可以作为空穴接受和传输材料应用于多层电子荧光器件的空穴传输层.

参 考 文 献

- [1] Tang C. W., VanSlyke S. A.. Appl. Phys. Lett. [J], 1987, **51**: 913—915
- [2] Grigalevicius S., Grazulevicius J. V., Gaidelis V., *et al.*. Polymer[J], 2002, **43**: 2603—2608
- [3] Yang Li, Feng Ji-kang, Ren Ai-Min, *et al.*. Polymer[J], 2006, **47**: 1397—1404
- [4] WANG Ji-Fen(王继芬), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(4): 676—680
- [5] Wang Ji-Fen, Feng Ji-Kang, Ren Ai-Min, *et al.*. Macromolecules[J], 2004,**37**: 3451—3458
- [6] Yang Li, Ren Ai-Min, Feng Ji-Kang, *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2004,**43**: 5961—5972
- [7] Hutchison G. R., Zhao Y. J., Delley B., *et al.*. Physical Review B[J], 2003, **68**: 035204—035216
- [8] Lahti P. M., Obrzut J., Karasz F. E.. Macromolecules[J], 1987, **20**: 2023—2026
- [9] Lee S. H., Nakamura T., Tsutsui T.. Organic Letters[J], 2001, **3**(13): 2005—2007
- [10] Wong K. T., Wang C. F., Chou C. H., *et al.*. Organic Letters[J], 2002, **4**: 4439—4442
- [11] Ma J., Li S. H., Jiang Y. S.. Macromolecules[J], 2002, **35**: 1109—1115
- [12] Wohlgenannt M., Kunj Tandon, Mazumdar S., *et al.*. Nature[J], 2001, **409**: 494—498
- [13] FU Wei(付伟), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(5): 616—619
- [14] Curioni A., Andreoni W.. IBM J. RES. & DEV. [J], 2001, **45**: 101—113
- [15] Curioni A., Mauro Boero, Andreoni W. *et al.*. Chemical Physics Letter[J], 1998, **294**: 263—271
- [16] Han Y. K., Sang Uck Lee.. Chem. Phys. Lett. [J], 2002, **366**: 9—16

Theoretical Studies on the Ground State and Excited State of Poly(3,9-carbazole)

BO Dong-Sheng¹, REN Ai-Min^{1*}, FENG Ji-Kang^{1,2*}, YANG Li¹

(1. State Key Lab of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University,
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract The geometries of the oligomers of (3,9-carbazole)_{*n*} (*n* = 1, 2, 3, 4, 6, 8) were fully optimized with the density functional theory/B3LYP. On the basis of the optimized geometries, we calculated the ionization potentials(IP), electron affinities(EA) and other related energies. And we also obtained the absorption spectra using time-dependent density functional theory (TD-DFT) and ZINDO. The properties of poly(3,9-carbazole) were extrapolated by the relationships between the properties of oligomers and the polymerizing chain length *n*. The results above are studied comparing to those of poly(2,7-carbazole) and similar polymers. The analysis results indicate that the conjugations of poly(3,9-carbazole) are destroyed partly and absorption spectra blue-shift. In addition, the IP value of poly(3,9-carbazole) was similar to that of polyfluorene and thus the poly(3,9-carbazole) can be used as hole transport materials in multilayer electroluminescent devices. Finally we calculated the excited geometries of carbazole and its dimmer by CIS/6-31G and the emission spectra by TD-DFT and ZINDO.

Keywords Carbazole; Density functional theory; Absorption spectrum; Fluorescence property

(Ed.: D, I)