

文章编号: 1000-7032(2009)05-0649-09

基于 α -肉桂酰环乙烯酮二硫缩酮的 一类新型 D-A 有机发光材料的理论

王晓峰, 李会学, 袁 焜, 董晓宁, 李晓东, 朱元成

(天水师范学院 生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741001)

摘要: 用密度泛函理论 B3LYP 方法对四种新型 D- π -A 分子(PKD, NKD, TKD 和 CKD)进行基态几何构型全优化, 计算分子的电离势 IP 和电子亲和势 EA 等相关能量。用含时密度泛函(TDDFT)方法计算吸收光谱, 用单组态相互作用方法(CIS)优化四种化合物分子的 S_1 激发态结构, 分析其能量与发射光谱的关系。根据化合物组成的不同恰当地选择泛函计算分子的发射光谱, 并与实验结果对照表明, 计算结果比较可靠。

关键词: D-A 分子; 光致发光; 电致发光; 含时密度泛函理论; HF 交换能比例

中图分类号: O621.13; O621.22; O482.31

PACS: 36.20.Kd

PACC: 3620K

文献标识码: A

1 引 言

有机电致发光器件(Organic light-emitting diodes, OLEDs)以其超薄、重量轻、低耗能、主动发光、视角宽、响应快、制备工艺简单和可制备弯曲柔屏等优点, 以及在大面积平板全色显示领域中的潜在应用, 已引起了科学家的广泛关注。围绕有机聚合物半导体材料的电致发光材料与器件的研究成为世界性热点领域^[1-8]。分子内电荷转移型荧光材料是一类主要的发光材料, 它是由电子给体(Donor, D)和电子受体(Acceptor, A)通过一个共轭桥(π 键)连接而成的共轭结构分子, 即 D- π -A。电子给体与受体之间发生电荷转移, 从而呈现出长波发射。电子给体和受体的种类繁多, 通过改变不同的电子给体与受体以及适当的化学修饰, 可以改变 D- π -A 分子的发光峰位, 因此, 这类 D- π -A 荧光分子已被设计合成, 并广泛地应用于光电器件中^[9-11]。最近 Peng 等^[12]报道了一类具有不对称结构的肉桂酰环乙烯酮二硫缩醛化合物, 该类化合物不仅制备方法简单、成本低、产率高、纯度好, 而且具有显著的分子间电荷传输能力, 其发射光谱显示该类化合物适合做发光材料。

本文从理论上研究了适合做发光材料的四种

化合物^[13][受体均为二硫缩烯酮(Ketene Dithioacetals), 给体分别为咔唑(Carbazole)、三苯胺(Triphenylamine)、吩噻嗪(Phenothiazine)和 N, N'-二甲基苯甲胺(N, N'-dimethylbenzenamine), 分别简称为 CKD, TKD, PKD 和 NKD]的发光特性以及溶剂化效应对化合物发光性质的影响。

2 计算方法

采用 Gaussian 03 量子化学程序包^[14], 以及密度泛函 DFT/B3LYP 方法在 6-31G(d) 基组下, 对四种化合物分子进行基态全优化, 并用含时密度泛函 TDDFT 分别计算气相和溶剂相的吸收光谱。用单组态相互作用方法 CIS 对最低激发态 S_1 的构型进行全优化, 在此基础上进行 TDDFT 计算荧光发射光谱, 即单线态的发光性质。由于荧光发射机制的复杂性使简单的 TDDFT 处理结果通常不尽如人意, 最近王溢磊等^[15,16]根据激发态电荷转移程度的大小, 在纯泛函(BLYP^[17,18]和 OLYP^[18,19])或混合泛函(B3LYP^[17,18,20,21])中进行正确的选择, 可达到约为 0.2 eV 的发射能预测平均精度。为全面地考察不同构成的 XC 泛函对发射能计算结果的影响, 每个化合物均在相同的 S_1 态平衡构型下采用两种纯泛函(OLYP 和 BLYP)和混合型泛函(B3LYP, 其中掺入的 HF 交换成分

收稿日期: 2008-12-23; 修订日期: 2009-05-07

基金项目: 甘肃省教育厅研究生导师科研基金(07-08-12)资助项目

作者简介: 王晓峰(1977-), 男, 甘肃天水人, 主要从事量子化学和功能材料的研究。

E-mail: tswangan@gmail.com, Tel: (0938)8365129

为 $x = 20\%$) 平行地进行了发射光谱的计算。对于用以上几种泛函得不到理想结果的化合物 PKD 和 CKD, 采用混合泛函 MPW1S^[22] 和 TPSSH^[23], 其中掺入的 HF 交换成分分别为 $x = 6\%, 10\%$, 平行地进行发光谱计算。

因文献中提供的荧光光谱数据是在有机溶剂甲苯, 四氢呋喃和二氯甲烷中测定的, 为了将理论

计算结果和实验值进行直接比较, 须在计算中考虑溶剂效应进行 IEFPCM 校正 (Gaussian 03 程序中的缺省方法)^[24-26]。证实对于非极性溶剂体系的发射光谱的计算, 溶剂效应校正正在 CIS 几何优化中可予以忽略而仅在最后的 TDDFT 计算中加入。本文的全部算例均按此方案进行校正。所有计算均采用 Gaussian 03 程序^[27] 完成。

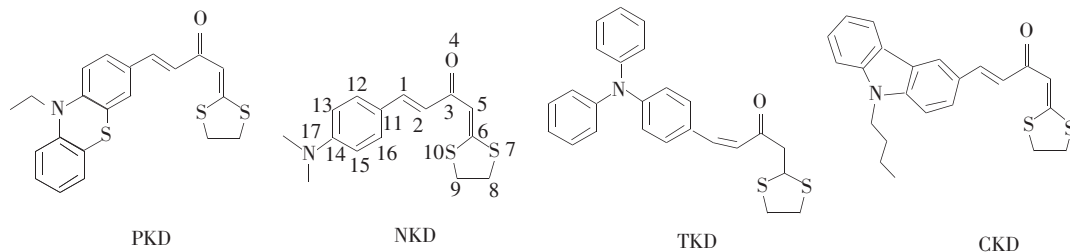


图 1 D- π -A 化合物 PKD、NKD、TKD、CKD 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of D- π -A compounds (CKD, TKD, PKD, NKD)

3 计算结果

3.1 基态几何构型优化

用 ab initio HF 及 DFT B3LYP 方法, 选用 6-31G(d) 基组, NKD、TKD、PKD、CKD 四种化合物进行优化计算。比较 ab initio HF 和 DFT B3LYP

两种方法在 6-31G(d) 基组上的计算结果, 可见它们的计算结果十分接近, 键长最大相差 0.003 nm, 键角最大相差 2° , 因此计算得到的分子几何构型可靠^[28]。由于四个化合物结构类似, 所以仅将所得到的化合物 NKD 的主要几何结构参数列于表 1。

表 1 化合物 NKD 基态 (S_0) 及第一单重激发态 (S_1) 主要几何结构参数 [键长单位 10^{-10} m, 键角、二面角单位 ($^\circ$)]

Table 1 Optimized parameters of ground state (S_0) and the lowest excited state (S_1) for NKD [bond lengths in 10^{-10} m, bond angles and dihedral angles in ($^\circ$)]

Bond parameter	HF	B3LYP	CIS	Bond parameter	HF	B3LYP	CIS
	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)		6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
R(1,2)	1.332 0	1.352 7	1.399 8	A(3,5,6)	130.199 7	131.218 0	130.202 2
R(1,11)	1.465 2	1.452 7	1.399 3	A(7,6,10)	112.889 7	113.237 8	112.927 0
R(2,3)	1.480 4	1.476 9	1.439 0	A(1,11,12)	119.373 6	119.419 4	120.586 0
R(3,4)	1.201 7	1.234 5	1.223 2	A(1,11,16)	123.983 2	123.986 2	123.716 4
R(3,5)	1.492 8	1.483 9	1.485 6	A(11,12,13)	122.339 2	122.354 6	122.467 1
R(5,6)	1.329 0	1.352 9	1.333 2	A(12,13,14)	120.857 3	120.774 8	121.2127
R(6,7)	1.777 4	1.784 4	1.779 6	A(13,14,15)	116.995 1	117.174 1	117.086 8
R(6,10)	1.779 3	1.787 6	1.776 4	A(13,14,17)	121.643 7	121.507 2	121.105 1
R(7,8)	1.816 1	1.836 7	1.819 1	A(14,15,16)	121.241 6	121.162 3	121.737 9
R(8,9)	1.521 3	1.523 8	1.522 3	A(15,16,11)	121.916 7	121.935 8	121.795 4
R(9,10)	1.811 5	1.831 4	1.811 2	D(1,2,3,4)	10.848 3	8.875 0	2.827 0
R(11,12)	1.395 5	1.407 8	1.434 6	D(2,3,4,5)	177.573 7	178.075 9	176.391 7
R(12,13)	1.375 8	1.386 6	1.354 5	D(4,3,5,6)	-150.197 7	-158.600 1	-148.178 1
R(13,14)	1.406 2	1.415 3	1.432 6	D(5,6,7,10)	177.795 3	177.844 3	178.309 9
R(14,17)	1.382 8	1.381 4	1.358 0	D(7,8,9,10)	47.218 0	47.680 8	46.939 8
R(14,15)	1.406 2	1.418 8	1.417 1	D(2,1,11,12)	178.030 1	179.325 8	178.585 9
R(15,16)	1.375 8	1.384 2	1.364 0	D(2,1,11,16)	-2.2139	-0.725 6	-1.757 2
R(16,11)	1.395 5	1.409 9	1.437 7	D(11,12,13,14)	0.280 2	0.199 3	-0.158 7
A(1,2,3)	119.998 7	120.179 8	119.944 8	D(13,14,15,17)	179.436 4	179.854 6	-179.957 5
A(2,3,4)	121.681 9	121.876 3	119.609 8	D(17,14,15,16)	-178.497 7	-179.147 0	-179.738 4
A(4,3,5)	117.473 9	117.509 9	118.331 8				

3.2 振动分析

判别分子是否稳定构型的一个重要方法是看它的振动光谱中是否出现虚频率^[29]。对NKD、TKD、PKD、CKD的优化构型进行了振动分析。在

其振动光谱中均未出现虚频率,说明优化构型合理^[30]。表2列出了每一种化合物三个最小振动的频率和强度。

表2 NKD、TKD、PKD、CKD的振动分析

Table 2 Vibrational analysis of NKD,TKD,PKD and CKD

Compound	Frequency/cm ⁻¹			Intensity/(km·mol ⁻¹)		
PKD	12.232 2	21.794 8	24.700 9	1.709 2	0.130 7	0.892 8
NKD	18.661 3	26.944 3	32.178 3	0.549 9	0.731 9	0.326 7
TKD	10.211 5	21.193 4	24.875 6	1.245 2	0.252	0.097 4
CKD	9.933 6	22.529 4	23.758 3	1.379 8	0.629 4	0.264 2

3.3 基态分子轨道分析

化合物的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差(能隙)是反映物质导电性质和发光性质的一个重要参数^[30,31]。表3为用B3LYP/6-31G(d)优化得到的各个化合物的前线轨道能以及HOMO-LUMO能隙。

图2中给出了由B3LYP/6-31G(d)计算所得各个分子前线轨道电子云的示意图。其分子轨道的能量列于表3。从图2中可以看出,化合物PKD的HOMO轨道上电子云主要集中在吩噻嗪上,且以S、N连线为轴呈蝴蝶形结构,只在1,3-二硫戊环的一个S原子上有分布。在激发态时电子沿肉桂酰环乙烯酮二硫缩醛的共轭碳链分散分布,化合物NKD、TKD、CKD的HOMO和LUMO轨道比

较类似:HOMO轨道上电子云集中分布在1,3-二硫戊环上,其它部分分布很少;LUMO轨道上电子云几乎沿共轭碳链均匀分布,遍及整个分子,造成这种差别的原因可能是随着电子给体咪唑、三苯胺、N,N'-二甲基苯甲胺和吩噻嗪供电能力的增加,吩噻嗪上电子过剩,分子轨道的能量列于表3。从表3可以看出,最高占据轨道HOMO的实验值和理论值较为接近,最大相对偏差为0.109,最小相对偏差为0.007,说明采用含时密度泛函方法(TD-DFT)对NKD、TKD、PKD、CKD的处理和计算是可靠的。最低空轨道LUMO的实验值和理论值偏差较大,这是因为采用循环-伏安法测试NKD、TKD、PKD、CKD的氧化-还原电位时,电子要受到电极、双电层、溶剂分子等的影响^[32]。

表3 B3LYP/6-31G(d)计算得到的前线分子轨道能以及能隙

Table 3 B3LYP/6-31G(d)-calculated frontier molecular orbits and energy gap

Orbital	Compound			
	PKD	NKD	TKD	CKD
LUMO + 4	-0.246	1.273	-0.298	0.003
LUMO + 3	-0.316	0.116	-0.403	-0.246
LUMO + 2	-0.384	-0.119	-0.471	-0.368
LUMO + 1	-0.535	-0.239	-0.546	-0.421
LUMO	-1.856(-2.701)	-1.575(-2.635)	-1.812(-2.755)	-1.605(-2.702)
HOMO	-5.169(-5.095)	-5.053(-5.089)	-5.043(-5.481)	-5.041(-5.657)
HOMO - 1	-5.899	-5.796	-5.917	-5.749
HOMO - 2	-6.068	-6.121	-6.250	-6.174
HOMO - 3	-6.369	-6.764	-6.412	-6.567
HOMO - 4	-6.517	-6.775	-6.826	-6.778
Energy gap(eV)	3.313(2.394) ^a	3.478(2.454)	3.230(2.726)	3.436(2.955)

^a The values in brackets are from experiment values^[12]

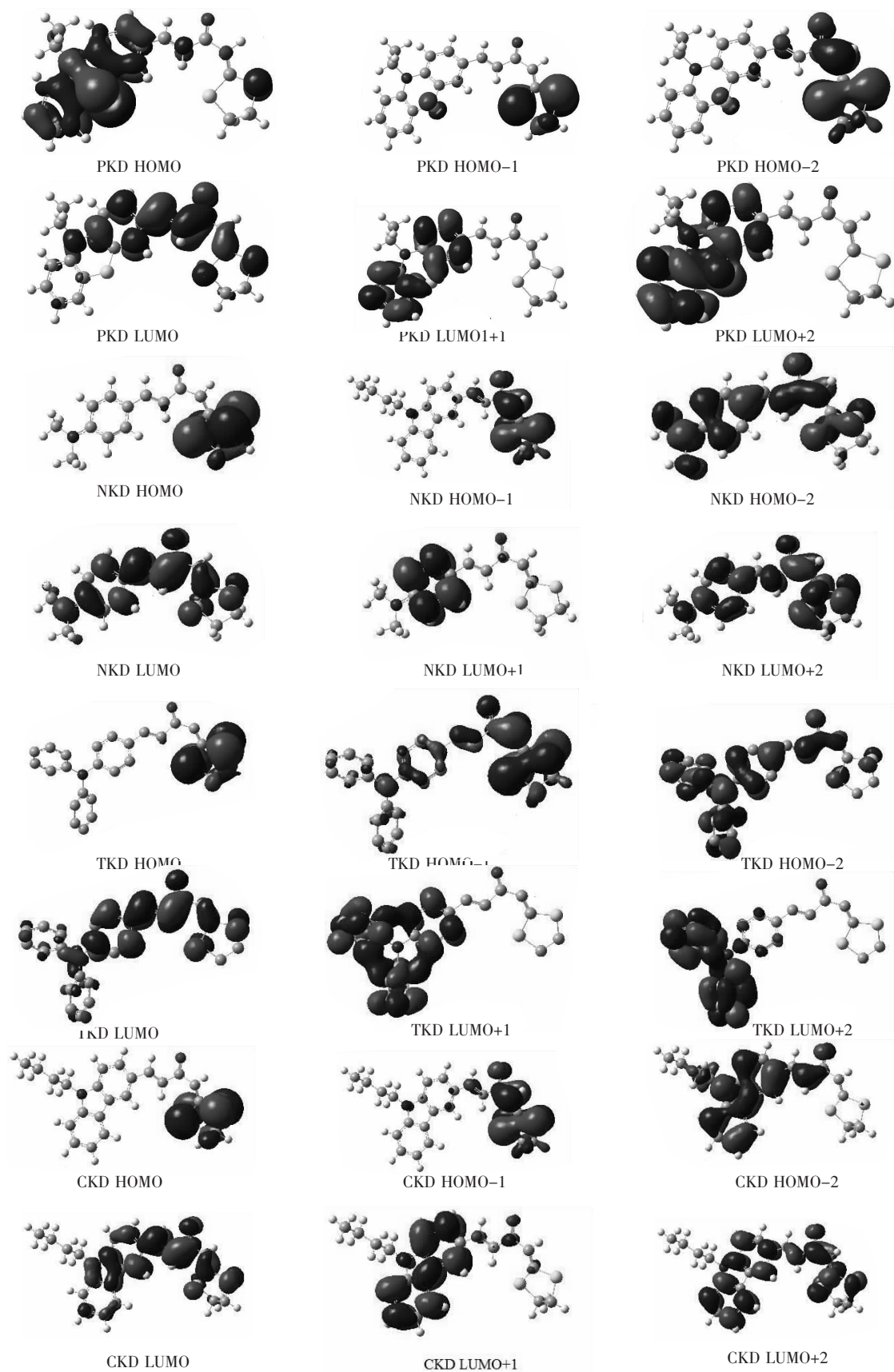


图 2 化合物 PKD、NKD、TKD、CKD 分子前线轨道电子云示意图

Fig. 2 The plot of the frontier molecular orbitals of PKD, NKD, TKD and CKD

3.4 电离势和电子亲和势

电离势可看作是分子失去电子的能量变化,电子亲和势可看作是在分子上得到的能量变化。通过考察分子的电离势和电子亲和势可获取分子得失电子行为的相关信息^[33]。在B3LYP/6-31G(d)水平优化的分子和离子几何构型的基础上计算得到了各种电离势和电子亲和势。

垂直电离势(VIP),即中性分子几何构型下阳离子和分子的能量差;绝热电离势(AIP),即对中性分子和阳离子几何结构分别进行优化后阳离子和分子的能量差;垂直电子亲和势(VEA),即中性分子几何构型下阴离子和分子的能量差;绝热电子亲和势(AEA),即分子和阴离子几何结构分别进行优化后得到的能量差。从表4中可见,表4 化合物PKD、NKD、TKD、CKD的电离势和电子亲和势

Table 4 Ionization potential (IP) and electron affinity (EA) for the compounds PKD, NKD, TKD, CKD

Compound	VIP	AIP	VEA	AEA
PKD	6.531 170	6.265 834	-0.475 27	-0.662 05
NKD	6.530 766	6.408 594	-0.136 29	-0.378 65
TKD	6.294 321	6.218 289	-0.48 198	-0.75 007
CKD	6.633 433	6.547 426	-0.31 489	-0.48 555

表5 化合物PKD、NKD、TKD、CKD的实验及计算的最大吸收峰数据的比较

Table 5 Comparison of calculated and experimental data of $\lambda_{\max}(\text{exp})/\lambda_{\max}(\text{cal})$ for the compounds PKD, NKD, TKD, CKD

Compound	Configuration	Exp. ^[8]		f	relative deviation	Transition feature
		$\lambda_{\max}(\text{exp})/\text{nm}$	Calcd. $\lambda_{\max}(\text{cal})/\text{nm}$			
PKD	HOMO→LUMO(67.3%)	422	452	0.45	0.066	$\pi\rightarrow\pi^*(S_0\rightarrow S_1)$
NKD	HOMO-1→LUMO(11.2%)	419	423	0.85	0.009	$\pi\rightarrow\pi^*(S_0\rightarrow S_1)$
	HOMO→LUMO(64.9%)					
TKD	HOMO→LUMO(66.1%)	422	447	0.68	0.056	$\pi\rightarrow\pi^*(S_0\rightarrow S_1)$
CKD	HOMO-2→LUMO(12.5%)	400	413	0.64	0.031	$\pi\rightarrow\pi^*(S_0\rightarrow S_1)$
	HOMO→LUMO(66.3%)					

3.6 发射光谱和溶剂对它的影响

表6列出了用多种纯泛函和混合泛函计算的PKD、NKD、TKD、CKD等化合物在不同溶剂中的发射光谱,并与实验值作了比较。显然在所有计算中,纯泛函OLYP和BLYP计算的发射光谱波长要比混合泛函B3LYP计算的长。在大多数情况下,实验值总是介于纯泛函和混合泛

四种化合物的垂直电离势和绝热电离势差别不大,电子亲和势与共轭程度有关,分子接纳电子能力越强,电子亲和势越负,而四种化合物中,TKD的共轭程度最大。

3.5 吸收光谱

在优化的基础上,计算了四个分子的吸收光谱。其与实验得到的最大波长相比吻合的较好。表5中列出用TD-DFT方法对B3LYP优化的基态结构进行计算得到的化合物PKD、NKD、TKD、CKD的吸收光谱。化合物PKD最大吸收光谱主要是HOMO→LUMO的跃迁,其跃迁成分占67.3%;化合物NKD最大吸收光谱主要是HOMO→LUMO的跃迁,其跃迁成分占64.9%,HOMO-1→LUMO部分占11.2%;化合物TKD最大吸收光谱主要是HOMO→LUMO的跃迁,其跃迁成分占66.1%;化合物CKD最大吸收光谱主要是HOMO→LUMO的跃迁,其跃迁成分占66.3%,HOMO-1→LUMO部分占12.5%。从轨道布局分析可知,这四个化合物的跃迁特点都是 $\pi\rightarrow\pi^*$ 。四个化合物的发射光谱计算值按照PKD>TKD>NKD>CKD的顺序依次减小,计算值的变化趋势与实验值的一致。对于共轭程度较小的NKD和CKD而言,他们的吸收光谱与其它两种化合物相比,发生较明显的红移。

函B3LYP的计算值之间。其中在非极性溶剂中NKD的实验值和与用纯泛函计算的发射光谱误差不到10 nm,而在极性溶剂中TKD的实验值和混合泛函的计算值非常接近。对于PKD和CKD,在非极性溶剂甲苯和四氢呋喃中,纯泛函和混合泛函的平均值与实验值相差仅为几个纳米。改用含HF交换能比例为10%的混合泛函

TPSSh,可使平均偏差降低到 20 nm 以内。如采用 HF 交换成分含量更低的泛函,可使计算精度进一步改善,其中 MPW1S 为 6%,数据见表 7。可见,为了准确得到发射光谱,就需要在泛函中掺杂适当比例的 HF 交换能^[34]。适用泛函的 HF 交换能比例取决于激发态的电荷转移 (Charge transfer, CT) 程度,归根结底是由密度泛函理论的物理模型自身的局域特性造成的^[35]。目前被广泛采用的“非局域近似”下的交换-相关泛函虽然考虑了电子密度分布的梯度校正,

但仍未能消除其局域的局限性。因为,能量泛函的自变量:单点坐标处的电子密度和梯度仍然是局域的属性。它们能够较好地描述电子近程的交换和相关作用,但不能正确反映它们的远程相互作用。虽然纯泛函 OLYP 和 BLYP 中采用的交换泛函不同,但两者的 α 值均为 0,结果是两者预测的发射光谱均在 10 nm 以内相互吻合。这表明在发射光谱计算中,选择适当泛函的 HF 交换能比例能够准确预测 PKD、NKD、TKD、CKD 四种化合物的发射光谱。

表 6 用不同的交换-相关泛函计算的化合物 PKD、NKD、TKD、CKD 的荧光发射光谱与实验值的比较

Table 6 Fluorescence-emitting spectrum (λ_{cal}) using different XC functional for PKD, NKD, TKD, CKD as compared with the experimental data (λ_{exp})^[12]

Compounds	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$											
	Toluene ^a				THF ^a				CH ₂ Cl ₂ ^a			
	λ_{exp}	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}$			λ_{exp}	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}$			λ_{exp}	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}$		
		OLYP	BLYP	B3LYP		OLYP	BLYP	B3LYP		OLYP	BLYP	B3LYP
PKD	547	593	602	494	560	606	613	504	599	606	613	506
NKD	472	478	484	428	488	479	479	433	521	478	486	434
TKD	481	537	544	471	496	548	556	479	533	550	558	481
CKD	460	496	502	428	468	494	499	434	474	495	500	435

a) The solvents in which the emitting spectra were measured; b) calculated at the TDDFT/6-31G(d)//CIS/6-31G(d) level.

表 7 用不同的交换-相关泛函计算的 PKD 和 CKD 的荧光发射光谱 (λ_{em}) 与实验值 (λ_{exp}) 的比较

Table 7 Fluorescence emission spectrum (λ_{em}) calculated using different XC functionals for PKD and CKD as compared with the experimental data (λ_{exp})^[12]

Compounds	λ_{em}											
	Toluene ^a						THF ^a					
	λ_{exp}	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}$					λ_{exp}	$\lambda_{\text{cal}}^{\text{b}}$				
		BLYP	OLYP	MPW1S	TPSSh	B3LYP		BLYP	OLYP	MPW1S	TPSSh	B3LYP
(0) ^c		(0)	(6%)	(10%)	(20%)	(0) ^c		(0)	(6%)	(10%)	(20%)	
PKD	547	602	593	564	525	494	560	613	606	574	535	504
CKD	460	502	496	474	448	428	468	499	494	478	454	434

a) The non-polar solvents in which the emitting spectra were measured; b) calculated at the TDDFT/6-31G(d)//CIS/6-31G(d) level; c) the numerals in parentheses denote the amount of HF exchange energy contained in the corresponding XC functional.

4 结 论

(1) 通过理论计算并比较发现,采用 DFT-B3LYP/6-31G(d) 和 TD-DFT/ B3LYP/6-31G(d) 方法研究 CKD, TKD, PKD 和 NKD 四种化合物可得到较好的几何构型和吸收光谱。

(2) 在构型优化的基础上计算了前线分子轨

道能级、电离势和亲和势,结果表明四种化合物均可望做电子传输材料。

(3) 根据化合物组成的不同恰当地选择泛函计算分子的发射光谱,并与实验结果对照。表明计算能较为准确的预测荧光有机化合物的发射光谱。因而,在发射能 TDDFT 计算中不能简单地按照衍生物分类来选择适用的 XC 泛函,而应同

时考虑取代基团效应以及激发态的结构特征。揭示化合物的组成和结构特征与适用HF交换能比例的关系,可望成为改进TDDFT发射能计算精度的有效途径。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [2] Chen C H, Shi J, Tang C W, *et al.* Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **363**(1-2):327-331.
- [3] Kulkarni A P, Tonzola C J, Babel A, *et al.* Electron transport materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(23):4556-4573.
- [4] Thomas K R J, Lin J T, Velusamy M, *et al.* Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(1):83-90.
- [5] Li Xiufang, Deng Zhenbo, Zhang Yuanyuan, *et al.* Emission mechanism in the Tb complex doped PVK system [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):39-43 (in Chinese).
- [6] Xu Maoliang, Li Wenlian, Li Mingtao, *et al.* A new iridium complex with trifluoromethyl-substituted 2-benzo [b] thio-phen-2-pyridine ligand and its application in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):433-436 (in English).
- [7] Li Yangzhou, Teng Feng, Lei Yueqing, *et al.* Light-emitting properties of electrochemical cell(LEC) based on emitting material doped with DCJTb [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):425-428 (in Chinese).
- [8] Ding Guiying, Wang Jian, Wang Guangde, *et al.* High-luminance organic light-emitting devices based on rubrene dopant [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2008, **23**(1):5-10 (in Chinese).
- [9] Zhang X H, Chen B J, Lin X Q, *et al.* A new family of red dopants based on chromene-containing compounds for organic electroluminescent devices [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5):1565-1569.
- [10] Kulkarni A P, Wu P T, Kwon T W, *et al.* Phenothiazine-phenylquinoline donor-acceptor molecules: effects of structural isomerism on charge transfer photophysics and electroluminescence [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(42):19584-19594.
- [11] Sun X, Liu Y, Xu X, *et al.* Novel electroactive and photoactive molecular materials based on conjugated donor-acceptor structures for optoelectronic device [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(21):10786-10792.
- [12] Peng P, Sun S, Zhao Y Q, *et al.* Novel donor-acceptor materials for organic light-emitting diodes based on a-cinnamoyl cyclic ketene dithioacetals [J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(2):464-468.
- [13] Zhao Y X, Peng P, Zhou Y H, *et al.* Energy transfer and luminescent properties in PVK and novel donor-acceptor molecular blend system [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2007, **28**(7):1345-1349 (in Chinese).
- [14] Foresman J B, Frisch M J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [M]. Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 1998, 63-90.
- [15] Wang Y L, Wu G S. Electronic structure characteristics of ESIPT and TICT fluorescence emissions and calculations of emitting energies [J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2008, **24**(4):552-560 (in Chinese).
- [16] Wang Y L, Wu G S. Proper choice of XC functionals and calculations of fluorescence-emitting energies for coumarin derivatives [J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2007, **23**(12):1831-1838 (in Chinese).
- [17] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**(6):3098-3100.
- [18] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, 1988, **37**(2):785-789.
- [19] Handy N C, Cohen A. Left-right correlation energy [J]. *J. Molecular Phys.*, 2001, **99**(5):403-412.
- [20] Becke A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(2):1372-1377.
- [21] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7):5648-5652.

- [22] Lynch B J, Zhao Y, Truhlar D G. Effectiveness of diffuse basis functions for calculating relative energies by density functional theory [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(9):1384-1388.
- [23] Staroverov V N, Scuseria G E, Tao J, *et al.* Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(23):12129-12127.
- [24] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(8):3032-3035.
- [25] Mennucci B, Tomasi J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(12):5151-5155.
- [26] Mennucci B, Cancès E, Tomasi J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: Theoretical bases, computational implementation, and numerical applications [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(49):10506-10517.
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* *Gaussian 03* [M]. Revision B.05. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003, 172.
- [28] Li X B, Wang X Y, Yu X L, *et al.* TD-DFT study on electronic spectrum properties of zinc complex with 8-thiolquinoline anion and its derivatives [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2006, **64**(3):208-212 (in Chinese).
- [29] Hehre W J, Radom L, Pople J A. *Ab initio Molecular Orbital Theory* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986, 133-190.
- [30] Li Z F, Lu L L, Yuan K, *et al.* TD-DFT study on electronic spectrum properties of $ZnqCl_2$ and its derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):179-183 (in Chinese).
- [31] Wang J F, Feng J K, Ren A M, *et al.* Quantum chemical studies of absorption and emission spectroscopic properties for oligomeric fluorenes and its derivatives [J]. *J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2004, **25**(4):676-680 (in Chinese).
- [32] Wang J F, Feng J K, Ren A M, *et al.* Theoretical studies of the absorption and emission properties of the fluorene-based conjugated polymers [J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(7):3451-3458.
- [33] Agrawal A K, Jenekhe S A. Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines [J]. *Chem. Mater.*, 1996, **8**(2):579-589.
- [34] Curioni A, Boero M, Andreoni W. Alq_3 : ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**(4-5):263-271.
- [35] Dreuw A, Weisman J L, Head-Gordon M. Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(6):2943-2946.

Theoretical Investigation on Novel Donor-acceptor Materials with Organic Light-emitting Diodes Based on α -Cinnamoyl Cyclic Ketene Dithioacetals

WANG Xiao-feng, LI Hui-xue, YUAN Kun, DONG Xiao-ning, LI Xiao-dong, ZHU Yuan-cheng
(College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China)

Abstract: Donor-acceptor (D-A) organic molecule is one of the most important conjugated organic materials, which have attracted much academic and technological research interests. In these compounds the electron-donating and electron-accepting groups are connected through a conjugated linker. Tuning different donor moiety or acceptor moiety in a D-A molecule can modify its physical and chemical properties.

A novel family of α -cinnamoyl cyclic ketene dithioacetals (CCKDA) derivatives were synthesized with asymmetrical structure (D-A) in a simple and low-cost way by Claisen-Schmidt condensation reactions

between the donor-containing aldehydes and the electron-withdrawing by Peng, Sun, *et al.* Four novel donor-acceptor molecules: (E)-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-4-(10-ethyl-10H-phenothiazin-3-yl)but-3-en-2-one, (E)-4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)but-3-en-2-one, (E)-4-[4-(diphenylamino)phenyl]-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)but-3-en-2-one, (E)-4-(9-butyl-9H-carbazol-3-yl)-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)but-3-en-2-one were studied at the B3LYP/6-31G(d) level of density functional theory (DFT) and *ab initio*-HF. Adiabatic and vertical electron affinities, adiabatic and vertical ionizing potential were obtained. Absorption spectra were obtained by time-dependent density functional theory (TD-DFT). CIS/6-31G(d) method was used to calculate the first singlet excited state (S_1) of the four compounds and to analyze the relationship between their energies and emission spectra. The emission spectra were calculated in solvent and compared with experimental data. According to the different compounds the exchange-correlation (XC) functions were chosen properly, and the reliable emission spectra for PKD, NKD, TKD, CKD were obtained.

Key words: donor-acceptor molecules; photoluminescence; electroluminescence; time-dependent density functional theory; proportion of Hartree-Fock exchange energy

CLC number: O621.13; O621.22; O482.31

PACS: 36.20.Kd

PACC: 3620K

Document code: A

Received date: 2008-12-23

《发光学报》

——中文核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊, A4开本, 144页, 国内外公开发行。国内定价: 40元, 全年240元, 全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用, 踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org