

文章编号: 1000-7032(2010)03-0416-05

8-羟基喹啉锂的光电性能和取代基效应的密度泛函理论

房晓红^{1,3}, 郝玉英^{2,3}, 许并社^{3*}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 理学院, 山西 太原 030024;
3. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)较为系统地研究了给、吸电子取代基对 8-羟基喹啉锂(Liq) 光电性能的影响。研究表明:不同取代基与母体形成不同的共轭,取代基—CN、—OCH₃ 很好地参与了整个 π 体系共轭,对体系性质影响较大;吸电子基—CF₃、—CN、—Cl 在 5-位取代都使 Liq 的最高占据轨道(HOMO)、最低空轨道(LUMO)能级降低;给电子基—CH₃、—CH₂CH₂CH₂、—OCH₃ 在 5-位取代都使 Liq 的 LUMO、HOMO 升高,带隙减小,给电性越强,影响越显著;—CN 在 5-位取代,显著增加了 Liq 的电子亲和势,降低了电子重组能,使电子更易于注入和传输。与 Liq 及其它衍生物相比,5-CN-Liq 是一种更好的电子注入和传输材料。

关键词: 密度泛函理论; 8-羟基喹啉锂; 取代基效应; 光电性能

中图分类号: TN383.1; O641.121 **PACS:** 31.15.Ew; 78.60.Fi **PACC:** 3120J; 7860F **文献标识码:** A

1 引 言

自 1987 年 Tang C W 等^[1]报道了以三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)为发光层的高亮度和低工作电压的有机电致发光器件以来,8-羟基喹啉类金属配合物发光材料引起了人们极大的兴趣。迄今,已有大量的实验对此类配合物进行了系统研究。对它们的理论研究也在逐步展开,主要包括:Alq₃、Gaq₃、Znq₂ 等配合物的基态和激发态的几何结构、电子结构及电子光谱等的理论计算^[2~5]。关于取代基如甲基、氟基等对该类配合物光电性能影响的理论研究也有报道^[6],但缺乏系统性,特别是取代基对 Liq 光电性能影响的系统理论研究未见报道。

Liq 的合成工艺简单,热稳定性高,具有良好的成膜性和较高的电子迁移率,发光在蓝色区域,它不仅可用作电致发光材料,还可用作电子注入和电子传输材料^[7,8],将其放在电子传输层与阴极之间取代 LiF,可使金属铝电极和 Alq₃ 有机层间形成偶极层,使电子注入效率大幅度提高^[9]。

正是由于 Liq 这些优良的性能,使其成为有机电致发光领域中备受关注的材料。

为了进一步优化 Liq 的电子注入和电子传输性能,调节 Liq 的发光光谱,本文从分子设计的角度出发选用强弱不同的吸电子基和给电子基对 Liq 分子进行化学修饰,采用 DFT,对 Liq 及其衍生物的几何结构、电子结构进行理论分析,比较系统地探讨取代基的给、吸电子性质对 Liq 光电性能的影响,为 Liq 分子的优化设计和实验合成提供理论指导。

2 计算模型与方法

选择常见的修饰发光分子的吸电子基—CN、—Cl及—CF₃ 和给电子基—CH₃、—CH₂CH₂CH₂ 及—OCH₃,对 Liq 分子进行化学修饰,所得 Liq 及其衍生物的计算模型如图 1 所示。

计算使用以 DFT 为基础的量子力学程序 DMol3,基组选用 DND,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 形式,对配合物 Liq 及其衍生物进行几何结构优化,以基态几何优化得到

收稿日期: 2009-10-20; 修订日期: 2009-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(20671068,60976018); 教育部科学技术重点项目(207015); 山西省自然科学基金(2008011008)资助项目

作者简介: 房晓红(1965-),男,山西大同人,博士,主要从事有机电致发光材料的研究。

E-mail: fxhxhx@sina.com, Tel: (0351)6014470

*: 通讯联系人; E-mail: xubs@public.ty.sx.cn, Tel: (0351)6014852

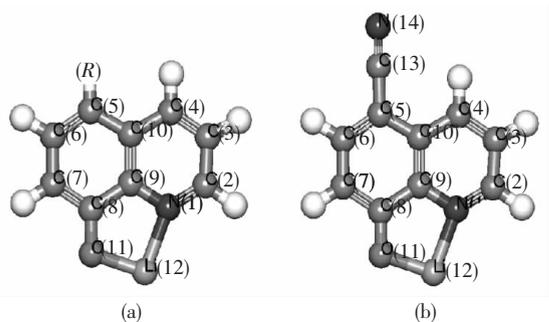


图1 Liq及其衍生物的计算模型, (a) $R=H, -CF_3, -Cl, -CH_3, -CH_2CH_2CH_2, -OCH_3$; (b) 5-CN-Liq。

Fig. 1 Calculation models of Liq and its derivatives, (a) $R=H, -CF_3, -Cl, -CH_3, -CH_2CH_2CH_2, -OCH_3$; (b) 5-CN-Liq.

的稳定构型为基础, 计算它们的前线分子轨道、能带结构、电子亲和势; 基于 Marcus 电子转移理论计算它们的电子重组能和电子迁移率。

3 结果与讨论

3.1 取代基对 Liq 分子几何结构的影响

如图 1(a) 所示, 分别在 Liq 的 2~7 位置上, 以氰基(-CN)取代 H, 得到六种 Liq 的衍生物, 进行几何结构优化。由能量计算结果(表 1)可知: 5-CN-Liq 的能量最低, 可见 5-CN-Liq [其结构见图 1(b)] 是最稳定的一种 -CN 取代 Liq 的衍生物, 表明 8-羟基喹啉的 5 位是反应活性位。

为了比较不同给、吸电子基对 Liq 分子结构

表 1 Liq 及其 -CN 取代衍生物的能量

Table 1 Energy of Liq and its derivatives substituted by -CN

Energy	Liq	2-CN-Liq	3-CN-Liq	4-CN-Liq	5-CN-Liq	6-CN-Liq	7-CN-Liq
Total	-484.143 4	-576.387 9	-576.386 7	-576.385 7	-576.395 1	-576.389 4	-576.392 8
Binding	-3.595 5	-3.936 5	-3.935 3	-3.934 29	-3.943 7	-3.938 0	-3.941 4

的影响, 用吸电子的三氟甲基(-CF₃)和氯基(-Cl)以及给电子的正丙基(-CH₂CH₂CH₂)、甲基(-CH₃)和甲氧基(-OCH₃)分别取代 Liq 的 5-位上的 H, 依次得到 5-CF₃-Liq、5-Cl-Liq、5-CH₂CH₂CH₂-Liq、5-CH₃-Liq 和 5-OCH₃-Liq 五种衍生物, 见图 1(a)。从优化的几何结构可知, 取代基都与喹啉环共面。

表 2 给出了 Liq 及其衍生物几个重要的键长数据, C5—OCH₃、C5—CN 键长介于苯环中各 C—C 单键和 C=C 双键键长之间, 表明它们与体系的

共轭作用较强, 对体系性质的影响较大, 而且 C5—CF₃、C5—Cl、C5—CH₂CH₂CH₃ 及 C5—CH₃ 键长均大于苯环中各 C—C 单键和 C=C 双键键长, 表明它们与体系的共轭作用较弱, 对体系性质的影响相对较小。

从表 2 可知, 给电子基取代, 减小了 N—Li、O—Li 的键长, 加强了 N 和 Li 共价性和 O 与 Li 的静电作用; 吸电子基取代, 增加了 N—Li、O—Li 的键长(-CF₃ 取代时的 N—Li 除外), 减弱了 N 和 Li 共价性和 O 与 Li 的静电作用。

表 2 Liq 及其衍生物的几个主要的键长

Table 2 The key bond length of Liq and its derivatives

Bond lengths	Liq	5-CN-Liq	5-Cl-Liq	5-CF ₃ -Liq	5-OCH ₃ -Liq	5-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Liq	5-CH ₃ -Liq
O11—Li12	0.178 0	0.179 0	0.179 1	0.178 4	0.177 2	0.177 7	0.177 4
N1—Li12	0.197 7	0.198 5	0.198 0	0.197 4	0.197 4	0.197 1	0.197 1
C5—Cl			0.175 8				
C5—OCH ₃					0.138 2		
C5—CH ₃							0.150 8
C5—CN		0.142 0					
C5—CF ₃				0.148 8			
C5—CH ₂ CH ₂ CH ₃						0.150 9	

3.2 取代基对 Liq 前线分子轨道的影响

3.2.1 吸电子基取代对 Liq 前线分子轨道的影响

为了比较不同强度的吸电子基对 Liq 前线分

子轨道的影响, -CN 以及吸电子诱导效应强于 -CN 的 -CF₃ 和弱于 -CN 的 -Cl 取代 Liq 衍生物 HOMO 和 LUMO 能级及带隙列于表 3。

表 3 Liq, 5-CN-Liq, 5-Cl-Liq 及 5-CF₃-Liq 的 LUMO, HOMO 能级及带隙

Table 3 LUMO, HOMO energy level and band gap for Liq, 5-CN-Liq, 5-Cl-Liq, 5-CF₃-Liq eV

	Liq	5-CN-Liq	5-Cl-Liq	5-CF ₃ -Liq
E_{HOMO}	-4.87	-5.65	-5.02	-5.54
E_{LUMO}	-2.33	-2.93	-2.57	-2.75
ΔE	2.54	2.72	2.45	2.79

$$(\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$$

由表 3 可以看出,所有的吸电子基都使 HOMO 和 LUMO 降低,但—CF₃ 和—Cl 对 Liq 的 HOMO、LUMO 能级值影响都小于—CN。—CN、—CF₃ 使带隙增大,电子光谱蓝移,其中—CF₃ 使带隙增加最多,而—Cl 却使带隙减小,电子光谱红移。在 5-位上引入吸电子基,HOMO、LUMO 降低,但并不是吸电性越强,影响越大。可见吸电子基对 HOMO、LUMO 及带隙的影响不具有规律性,这与实验得到的结果是一致的,例如 5-Cl 取 Alq₃ 发光红移^[10],而 5-CN 取代的发光蓝移^[11]。因为取代基的诱导效应、共轭效应都会影响前线分子轨道,它们的协同作用决定了 HOMO、LUMO 能级值的变化。—CN 和—CF₃ 具有吸电共轭效应(—C),与它们的诱导效应一致,而—Cl 具有给电共轭效应(+C),可使苯酚环的电子云密度增加,与它的诱导效应正好相反,因而使 5-Cl-Liq 的 LUMO 比 HOMO 降低更多,带隙减小。

从以上分析可知,吸电子基取代 Liq,都使其 LUMO 降低,电子亲和势增加,电子更易于注入,可用作电子注入材料,尤其 5-CN-Liq 的 LUMO 轨道能量降低最多,电子亲和势最大,应该是其中最好的电子注入材料。

3.2.2 给电子取代基对 Liq 前线分子轨道的影响

为了比较不同强度给电子基取代对 Liq 前线分子轨道的影响,—CH₃ 以及给电子诱导效应强于—CH₃ 的—CH₃CH₂CH₂ 和更强的—OCH₃ 取代

表 4 Liq, 5-CH₃-Liq, 5-CH₃CH₂CH₂-Liq 及 5-OCH₃-Liq 的 LUMO, HOMO 能级及带隙

Table 4 LUMO, HOMO energy level and band gap for Liq, 5-CH₃-Liq, 5-CH₃CH₂CH₂-Liq and 5-OCH₃-Liq eV

	Liq	5-CH ₃ -Liq	5-CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Liq	5-OCH ₃ -Liq
E_{HOMO}	-4.87	-4.72	-4.73	-4.39
E_{LUMO}	-2.33	-2.26	-2.30	-2.24
ΔE	2.54	2.46	2.43	2.15

$$(\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$$

Liq 衍生物的 LUMO、HOMO 能级及带隙见表 4。可以看出,在 5-位上引入给电子基—CH₃、—CH₃CH₂CH₂ 和—OCH₃ 都使得 LUMO、HOMO 升高,而且给电子性增强,影响更显著,—CH₃、—CH₃CH₂CH₂ 和—OCH₃ 都具有给电共轭效应,与其诱导效应作用是一致的。

3.3 电子亲和势和电子重组能

为了研究取代基对 Liq 电子注入和电子传输性能的影响,我们分别计算了 Liq 及其衍生物的电子亲和势和电子重组能。

电子亲和势(electron affinity, EA)可看作是在分子上添加电子或抽取空穴的能量变化。EA 包括垂直电子亲和势(EA_v)和绝热电子亲和势(EA_a),计算方法如图 2 所示,计算结果见表 5。

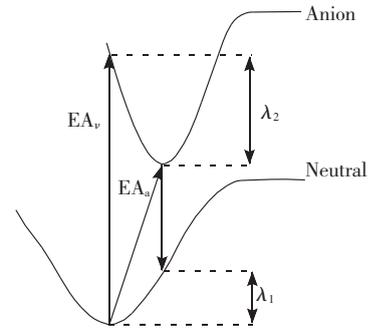


图 2 EA 和 $\lambda_{(e)}$ 的计算方法

Fig. 2 Calculation methods for EA and $\lambda_{(e)}$

表 5 Liq 及其衍生物的电子亲和势

Table 5 The calculated EA of Liq and its derivatives eV

	Liq	5-CN-Liq	5-Cl-Liq	5-CF ₃ -Liq	5-OCH ₃ -Liq	5-CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Liq	5-CH ₃ -Liq
EA _v	0.105	0.598	0.189	0.379	0.148	0.048	0.114
EA _a	0.257	0.928	0.551	0.778	0.243	0.304	0.239

由表5可以看出,5-CN-Liq的 EA_v 和 EA_a 最大,意味着5-CN-Liq的阴离子态与Liq以及其它衍生物阴离子态相比更稳定,所以5-CN-Liq更有利于电子传输。此外,5-CN-Liq的EA增大还表明5-CN-Liq用于发光器件中比Liq以及其它衍生物具有更小的电子注入能垒。

根据Marcus电子转移理论,电子的转移过程可描述为电子在两个相邻的分子间发生交换,电

子传输的速率 k_{et} ,可根据半经典模型求得。

$$k_{et} = A \exp \left[- \frac{\lambda_{(e)}}{4k_B T} \right], \quad (1)$$

其中, k_B 为Boltzmann常数, T 为绝对温度, A 为指前因子, $\lambda_{(e)}$ 为电子重组能。显然, $\lambda_{(e)}$ 越小, k_{et} 就越大,电子迁移率就越高, $\lambda_{(e)}$ 的计算方法见图2, $\lambda_{(e)} = \lambda_1 + \lambda_2$,计算结果列于表6。

由表6可以看出,5-CN-Liq的 $\lambda_{(e)}$ 最小,根据

表6 Liq及其衍生物的重组能

Table 6 The reorganization energies of Liq and its derivatives

eV

	Liq	5-CN-Liq	5-Cl-Liq	5-CF ₃ -Liq	5-OCH ₃ -Liq	5-CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Liq	5-CH ₃ -Liq
λ_1	0.182	0.168	0.183	0.205	0.199	0.179	0.180
λ_2	0.179	0.162	0.179	0.194	0.193	0.173	0.172
λ	0.361	0.330	0.362	0.399	0.392	0.352	0.353

公式(1),5-CN-Liq的 k_{et} 应为最大,电子迁移率最高,5-CN-Liq的电子传输性能优于Liq以及其它衍生物。

4 结 论

采用密度泛函理论对给、吸电子取代基对Liq光电性能的影响进行了模拟计算。计算结果表明,不同取代基与母体形成不同的共轭,取代基与母体的共轭程度越高,对体系的性质影响越大。取代基—CN、—OCH₃很好地参与了整个 π

体系共轭,对体系性质影响大。吸电子基—CF₃、—CN、—Cl在5-位取代都能使Liq的LUMO、HOMO降低,但吸电子基的诱导效应强弱对Liq的LUMO、HOMO及带隙的影响不具有规律性,还需要考虑取代基的共轭效应协同作用。给电子基—CH₃、—CH₃CH₂CH₂、—OCH₃在5-位取代都使Liq的LUMO、HOMO升高,带隙减小,给电子性增强,影响更显著。电子亲和势和电子重组能计算分析表明,与Liq及其它衍生物相比,5-CN-Liq是一种更好的电子注入和传输材料。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Van Slyk S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [2] Martin R L, Kress J D, Campbell I H, et al. Molecular and solid-state properties of tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(23):15804-15811.
- [3] Li Z F, Lu L L, Yuan K, et al. TD-DFT study on electronic spectrum properties of ZnqCl₂ and its derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):179-183 (in Chinese).
- [4] Gao H Z, Su Z M. Theoretical studies of ground and excited electronic states of OLED material bis(2-methyl-8-quinolinolato)gallium(III) chloride [J]. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2005, **722**(1-3):161-168.
- [5] Shen Lin, Xu Hao, Ye Danqin, et al. High efficiency and high color purify red organic electroluminescent devices using BAq as host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):51-55 (Chinese).
- [6] Shi M M, Lin J J, Shi Y W, et al. Achieving blue luminescence of Alq₃ through the pull-push effect of the electron-withdrawing and electron-donating substituents [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **115**(2-3):841-845.
- [7] Schmitz C, Schmidt H W, Thelakat M. Lithium-quinolate complexes as emitter and interface materials in organic light-emitting diodes [J]. *J. Chem. Mater.*, 2000, **12**(10):3012-3019.
- [8] Hao Y Y, Wang H, Hao H T, et al. Synthesis, characterization, and photoluminescent property of lithium complex with 8-hydroxyquinoline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(4):419-424 (in Chinese).
- [9] Zheng X Y, Wu Y Z, Sun R G, et al. Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolinato

lithium as an electron injection layer [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **478**(1-2):252-255.

- [10] Matsumura M, Akai T. Organic electroluminescent devices with derivatives of aluminum-hydroxy-quinoline complex as light emitting materials [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(10):5357-5360.
- [11] Pohl R, Anzenbacher P. Emission color tuning in Alq₃ complexes with extended conjugated chromophores [J]. *Org. Lett.*, 2003, **5**(16):2769-2772.

Theoretical Investigation on Photoelectric Properties and Substituent Effect of 8-hydroxyquinoline Lithium

FANG Xiao-hong^{1,3}, HAO Yu-ying^{2,3}, XU Bing-she³

(1. College of Mining, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In this paper, the influences of electron donating and withdrawing substituents on photoelectric properties of 8-hydroxyquinoline lithium (Liq) are systematically studied by density functional theory (DFT), several significant research results were achieved to provide theoretical guidance for further improving the performance of Liq. The research results showed that the different substituents form different conjugate with the parent population. The substituents of —CN, —OCH₃ participate in the π -conjugated system properly, and have a great influence on the properties of the system. While the substituents of —CF₃, —CH₃, —CH₃CH₂CH₂, —Cl have the weaker conjugated effects with the system, and relatively a little influence on the properties of the system is obtained. The electron donating substituents enhance O-Li electrostatic interaction and N-Li covalency, and the electron withdrawing substituents weaken O-Li electrostatic interaction and N-Li covalency. The electron withdrawing groups of —CF₃, —CN, —Cl, which is attached to 5-position of Liq, make LUMO and HOMO energy level lower, but the dependence of the LUMO, HOMO and band gap on their inductive effect strength lack regularity. The —CF₃, —CN broadens band gap of Liq, however the —Cl leads to band gap of Liq reducing. Here, the synergistic action of conjugated effects should be included. The electron donating groups of —CH₃, —CH₃CH₂CH₂, —OCH₃ which is attached to 5-position of Liq, make LUMO and HOMO energy level rise and band gap contract, the stronger interaction between the substituent and the molecular orbital, the more remarkable the influence on the frontier molecular orbital. The —CN substitution at 5-position of Liq make the electron affinity significant increase, the reorganization energy decrease, so that electron injection and transport become more easy. It can be concluded that 5-CN-Liq is a kind of better electron injection and transport materials than Liq and other derivatives of Liq.

Key words: density functional theory; 8-hydroxyquinoline lithium; substituent effect; photoelectric properties

CLC number: TN383.1; O641.121 **PACS:** 31.15. Ew; 78.60. Fi **PACC:** 3120J; 7860F **Document code:** A