

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.06.006

平面结构的铂配合物激发态性质

杨宝珠¹, 黄 双², 罗士平¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 微电子与控制工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:采用密度泛函理论研究了一系列平面结构的铂配合物分子。对其基态分子结构、吸收光谱、激发态分子结构、发射光谱及电子传输性能进行了理论研究,分析并总结出取代基在配合物结构、前线轨道、光谱性质等方面的影响。计算结果表明,配合物中的最低能吸收和发射波长都是由最高占据轨道到最低空轨道的跃迁,配体给电子能力强的分子适合做电子传输材料,而配体给电子能力差的分子适合做空穴传输材料。

关键词:密度泛函;激发态;基态;铂配合物;光谱性质

中图分类号:O 641

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)06-0037-05

A Theoretical Study on the Excited State Properties of Planar Platinum Complexes

YANG Baozhu¹, HUANG Shuang², LUO Shiping¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Microelectronics and Control Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of planar platinum complexes were studied by density functional theory. The ground state equilibrium geometry, absorption properties, excited state geometry, emission properties and charge transfer properties have been investigated, so as to summarize the substituent impact on the structure, frontier orbitals, spectral properties. The calculation results show that the lowest energy absorptions and emissions were composed of HOMO→LUMO transitions. The molecules with strong conjugation effect were suitable for the charge transport material, while the molecules with weak conjugation effect were suitable for the hole transport material.

Key words: density functional theory; excited state; ground state; platinum complex; spectra

近十年来,有机电致发光(OLED)材料在功能材料研究领域取得了较大的进展^[1]。电致发光材料

收稿日期:2020-06-07。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11404041)。

作者简介:杨宝珠(1981—),男,吉林舒兰人,博士,讲师。通信联系人:黄双(1984—),E-mail:huangs@cczu.edu.cn

引用本文:杨宝珠,黄双,罗士平.平面结构的铂配合物激发态性质[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(6):37-41.

是一种在电场激发下产生发光现象的物质,它可以将电能转变成光能^[2]。在电场作用下,电子和空穴分别从阴,阳两极注入,被注入的电子和空穴在有机层内传输,并在发光层内复合,从而激发发光层分子产生单态激子,单态激子经由辐射衰减回到基态而发光^[3]。

过渡金属配合物一直是有机电致发光材料领域的研究热点。由于过渡金属具有较强的旋轨耦合效应,在有机化合物中加入一定量的过渡金属就可以提高分子的单重态到三重态的系间窜越速率,从而提高磷光的辐射寿命和量子效率^[4]。本文报道了一系列的平面铂配合物,通过对配合物的结构、前线轨道、光谱性质等方面的计算分析,总结出分子结构对激发态性质的影响。

1 理论方法

在 Gaussian09 程序中^[5],选用 M062X 杂化泛函^[6],金属铂采用 SDD 赝势基组^[7],其余原子采用 6-31G(d,p)基组^[8],对铂配合物分子的基态和激发态几何结构进行优化,继而采用含时密度泛函理论^[9],在 SMD 溶剂模型^[10]下计算了分子的吸收光谱和发射光谱。另外,通过计算分子的电离势和电子亲和势,分析比较了不同分子的空穴和电子传输性能。

2 结果与讨论

2.1 分子结构和几何优化

图 1 为优化后的铂配合物基态的结构图。由图 1 可知,4 种配合物分子基本呈平面构型,铂原子位于配合物的中心,2 个二齿配体与铂原子配位形成平面四配位结构。配合物 2 在配合物 1 的基础上引入了推电子基团—C(CH₃)₃,配合物 3 在配合物 2 的结构上引入了共轭效应较强的苯基,配合物 4 在配合物 1 的结构上引入了 2 个推电子基团—C(CH₃)₃,因此配合物 4 的配体给电子能力是最强的。在优化好的基态分子结构基础上,分析了中心原子周围的重要的几何结构参数,具体数据,见表 1。

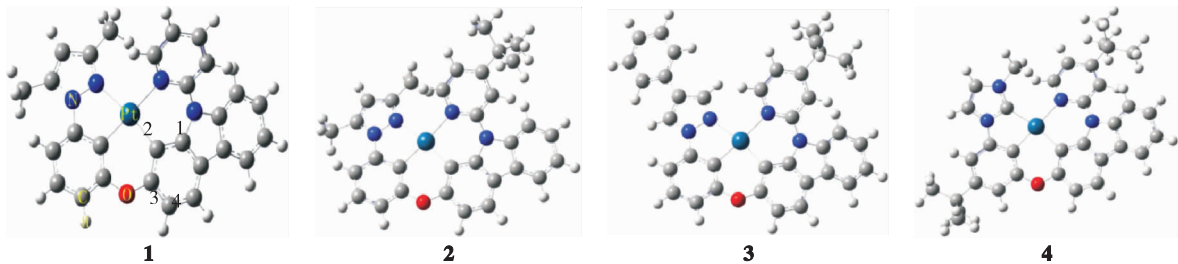


图 1 分子的基态优化几何构型

Fig.1 Optimized geometries of the platinum complexes in the ground state

表 1 配合物分子在基态的几何参数

Table 1 Geometry structures of complexes on the ground state

配合物	Pt-N1/nm	Pt-N2/nm	Pt-C3/nm	Pt-C4/nm	Pt-N2-C3-C4/(°)
1	0.215 91	0.214 92	0.199 31	0.199 86	92.323 7
2	0.215 72	0.214 83	0.199 32	0.199 90	92.352 7
3	0.215 16	0.213 01	0.199 52	0.199 96	83.483 0
4	0.214 04	0.204 10	0.197 62	0.201 15	96.170 5

从表 1 中可知,4 种配合物的 Pt-N1 键和 Pt-N2 键的键长顺序由大到小为 1,2,3,4,这说明随着配体给电子能力的增强,铂原子与含氮配体的相互作用增强,Pt-N1 键和 Pt-N2 的键能逐渐增强;与之相

反,配合物的 Pt-C3 和 Pt-C4 键的键长顺序由大到小为 **4,3,2,1**,说明随着给电子能力的增强,铂原子与含碳配体的相互作用相应逐渐减弱。

2.2 吸收光谱

运用 Gaussian09 软件中的含时密度泛函方法,对配合物在二氯甲烷溶液中的吸收光谱进行了模拟计算。表 2 列出了配合物的吸收光谱的跃迁组态、垂直激发能、波长、振子强度以及跃迁性质。轨道间跃迁产生的激发态可以描述为不同类型的电荷跃迁激发态(CT)。例如,金属到配体的跃迁(Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT),配体到配体的跃迁(Ligand-to-Ligand Charge Transfer, LLCT),配体到金属的跃迁(Ligand-to-Metal Charge Transfer, LMCT),以及在同一个配体上由 π 占据轨道跃迁到 π 空轨道上的配体内部跃迁(Intra-Ligand-Charge Transfer, ILCT)。

表 2 配合物的吸收光谱数据

Table 2 Absorption spectra data of the four complexes

配合物	激发能/eV	波长/nm	振子强度	跃迁组态	跃迁性质
1	3.923 3	316.02	0.181 1	H \rightarrow L	MLCT/ILCT
	4.020 2	308.41	0.152 5	H \rightarrow L+1	MLCT/ILCT
	4.425 6	280.15	0.251 9	H-1 \rightarrow L	LLCT
	4.561 9	271.78	0.071 2	H-1 \rightarrow L+1	ILCT
	4.593 4	269.92	0.380 7	H \rightarrow L+2	MLCT/LLCT
2	3.985 3	311.10	0.152 2	H \rightarrow L	MLCT/ILCT
	4.040 4	306.86	0.183 6	H \rightarrow L+1	MLCT/ILCT
	4.436 5	279.47	0.255 5	H-1 \rightarrow L	LLCT
	4.559 1	271.95	0.273 0	H-2 \rightarrow L	ILCT
	4.612 1	268.82	0.244 6	H-1 \rightarrow L+1	MLCT/LLCT
3	4.043 0	306.66	0.281 4	H \rightarrow L	MLCT/ILCT
	4.386 6	282.64	0.335 8	H \rightarrow L+1	MLCT/ILCT
	4.490 1	276.13	0.245 6	H-1 \rightarrow L+1	LLCT
	4.624 7	268.09	0.319 9	H-1 \rightarrow L+1	ILCT
	4.758 7	260.54	0.293 6	H-2 \rightarrow L+1	LLCT
4	4.077 7	304.05	0.286 3	H \rightarrow L	MLCT/ILCT
	4.400 8	281.73	0.395 7	H \rightarrow L+1	MLCT/ILCT
	4.521 6	274.21	0.134 3	H-1 \rightarrow L	LLCT
	4.694 9	264.08	0.173 3	H-1 \rightarrow L+1	ILCT
	4.921 8	251.91	0.126 1	H-1 \rightarrow L+1	MLCT/LLCT

在表 2 中,配合物的最低能吸收分别位于 316.02,311.10,306.66,304.05 nm,所有的最低能吸收都是由 HOMO \rightarrow LUMO 的跃迁组成,并且最低能吸收都具有 MLCT 和 ILCT 混合跃迁性质。随着推电子取代基的引入,配合物的最低能吸收波长逐渐发生蓝移,这表明吸电子取代基会增大 HOMO-LUMO 能隙,从而增大垂直激发能。

2.3 激发态几何结构及发射光谱

为了获得准确的磷光发射能,首先优化了配合物的激发态结构,在优化好的激发态结构基础上采用含时密度泛函方法,在 M062X 泛函下计算了配合物在二氯甲烷溶液中的发射光谱,并分析了激发态的轨道成份。从表 3 中可以看出,铂原子在最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)

中占有的成分是比较大的,这说明这类分子可以提供较强的金属到配体的跃迁,从而引入较强的旋轨耦合作用。随着配体的改变,HOMO 中的铂原子成分在逐渐减少,这说明推电子基会增加配体在 HOMO 中的成分。在最低空轨道中(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO),铂原子所占的比例都比较小。

从表 4 中可以看出配合物的最低能发射波长分别位于 423,419,499,422 nm,与实验测得的数值差距很小。从表 4 中可以看出,配合物 **1**、**2** 和 **4** 的最低能发射波长比较接近,并且都具有 MLCT³/ILCT³ 混合跃迁性质,而配合物 **3** 的最低能发射波长远大于其他 3 种配合物。从跃迁性质可以看到,这是由于配合物 **3** 的跃迁为 MLCT³/LLCT³ 混合跃迁性质,而配体间的跃迁能级比较低,导致了发射波长的红移。

表 4 配合物的发射光谱数据

Table 4 The emission data of the complexes

配合物	激发能/eV	波长/nm	实验值/nm	跃迁组态	跃迁性质
1	2.931 9	423	448	HOMO → LUMO	MLCT ³ /ILCT ³
2	2.957 8	419	440	HOMO → LUMO	MLCT ³ /ILCT ³
3	2.480 6	499	478	HOMO → LUMO	MLCT ³ /LLCT ³
4	2.935 3	422	446	HOMO → LUMO	MLCT ³ /ILCT ³

2.4 电子、空穴传输性能

发光材料的电子传输能力和空穴传输能力对发光性能有着非常重要的影响。在计算中,可以通过电离势,电子亲和势和重组能对配合物的电子、空穴传输性能进行比较^[11]。电离势越小表明产生空穴更容易,适合做空穴传输层。而电子亲和势越大表明电子的传递更容易,适合做电子传输层^[12]。

从表 5 中可以看出,配合物的电离势顺序由大到小为 **4**、**3**、**2**、**1**,这表明随着取代基推电子能力的增强,配合物的空穴传输能力逐渐减弱,配合物 **1** 是最适合做空穴传输层。而电子亲和势顺序由配合物 **1** 到配合物 **4** 逐渐增大,这表明配合物的电子传输能力逐渐增强,配合物 **4** 最适合做电子传输层。从重组能的角度比较来看,亲和重组能比电离重组能要大,这说明这类配合物的电子传输过程稳定性要弱于空穴传输过程。

表 5 配合物的垂直电离势、电子亲和势和重组能

Table 5 The ionization potential, electron affinity and reorganization energy

配合物	电离势	电离重组能	电子亲和势	亲和重组能
1	6.745 7	0.776 7	0.576 1	1.024 8
2	6.766 1	0.779 4	0.617 8	0.999 2
3	6.900 3	0.813 7	0.626 5	1.003 9
4	6.986 1	0.773 6	0.773 9	1.132 4

3 结 论

采用量子化学计算软件对平面铂配合物的激发态性质进行了计算,对基态和激发态几何构型、吸收和发射光谱、电子和空穴传输性能进行了比较。结果表明:随着配体给电子能力的增强,铂原子与含氮配体的相互作用增强。相反,铂原子与含碳配体的相互作用逐渐减弱。配合物的空穴传输能力逐渐减弱,配合物的电子传输能力逐渐增强。随着推电子取代基的引入,配合物的最低能吸收波长逐渐发生蓝移,这表明吸电子取代基会增大 HOMO-LUMO 能隙,从而增大了垂直激发能。

参考文献:

- [1] CHOU P T, CHI Y, CHUNG M W, et al. Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 2011, 255(7): 2653-2665.
- [2] AGRON H, BARYSHNIKOV G. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(11): 6500-6537.
- [3] LAM W H, LAM E S H, YAM V W W. Computational studies on the excited states of luminescent platinum (II) alkynyl systems of tridentate pincer ligands in radiative and nonradiative processes[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(18): 15135-15143.
- [4] ESCUDERO D. Quantitative prediction of photoluminescence quantum yields of phosphors from first principles[J]. *Chem Sci*, 2016, 7(3): 1262-1267.
- [5] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revisions A.02 and B.01, Gaussian, Inc[Z]. Wallingford: CT, 2009.
- [6] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theor Chem Acc*, 2008, 120(5): 215-241.
- [7] BECKER A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(6): 5648-5652.
- [8] ANGRAE D, HAUSERMANN U, DOLG M, et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements[J]. *Theor Chim Acta*, 1990, 77(14): 123-141.
- [9] BAUERNSCHMITT R, AHLRICHS R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 256(8): 454-464.
- [10] TOMASI J, MENNUCCI B, CAMMI R. Quantum mechanical continuum solvation models[J]. *Chem Rev*, 2005, 105(12): 2999-3093.
- [11] YANG B Z, HUANG S, WANG J H. How do ligands influence the quantum yields of cyclometalated platinum(II) complexes, a theoretical research study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(12): 23454-23460.
- [12] TO W P, ZHOU D L, TONG G S M. Highly luminescent pincer gold(III) aryl emitters: thermally activated delayed fluorescence and solution-processed OLEDs[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(10): 14036-14041.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)