

萤火虫烯醇式氧化荧光素衍生物作为高效蓝光材料的理论研究

闵春刚¹ 冷艳² 崔小英¹ 杨喜昆¹ 黄绍军¹ 王绍华¹ 任爱民³

¹昆明理工大学分析测试研究中心, 云南 昆明 650093

²昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650093

³吉林大学理论化学研究所理论化学计算国家重点实验室, 吉林 长春 130023

摘要 为了设计发光效率高,空穴传输能力好,同时电子和空穴传输平衡性好的蓝光材料,用吡咯、噻吩、呋喃、咪唑、噁唑代替烯醇式氧化荧光素中苯并噻唑部分的噻唑环,设计了一系列氧化荧光素相似物。用密度泛函理论和含时密度泛函理论方法对这些化合物进行了一系列光电性质的研究。计算结果表明,吡咯、噻吩、呋喃和咪唑基团的引入改善了这类物质的空穴传输能力。通过比较空穴和电子重组能发现,这些化合物的空穴和电子注入的平衡性很好。烯醇式吡咯基氧化荧光素(EIN)、烯醇式噻吩基氧化荧光素(ETH)、烯醇式呋喃基氧化荧光素(EFU)、烯醇式咪唑基氧化荧光素(EIM)、烯醇式噁唑基氧化荧光素(EOX)均可作为蓝光材料。

关键词 光谱学; 蓝光材料; 密度泛函理论; 电离能和电子亲和势; 重组能

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0530002

Theoretical Study on High Efficiency Blue Emitting Materials Based on Firefly Enol-Form Oxyluciferin Derivatives

Min Chungang¹ Leng Yan² Cui Xiaoying¹ Yang Xikun¹ Huang Shaojun¹
Wang Shaohua¹ Ren Aimin³

¹Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology,
Kunming, Yunnan 650093, China

²Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming, Yunnan 650093, China

³State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,
Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China

Abstract To obtain the blue light emitting materials which exhibit high emission efficiency, good balanced electron and hole injection and good hole transport ability, a set of firefly enol-form oxyluciferin analogs with pyrrole, thiophene, furan, imidazole, oxazole instead of thiazole ring in benzothiazole fragment of enol-form oxyluciferin is designed. A systematic investigation into them is carried out with the density functional theory and time-dependent density functional theory. The calculated ionization potentials show that introducing pyrrole, thiophene, furan and imidazole can largely enhance the hole transport ability. By analyzing the hole and electron reorganization energies, it is found that the balance between the hole-transfer and electron-transfer is good. Five novel firefly enol-form oxyluciferin analogues in which the benzothiazole ring is replaced with indole (EIN), benzothiophene (ETH), benzofuran (EFU), benzimidazole (EIM) and benzoxazole (EOX) can all be used as blue light-emitting materials.

收稿日期: 2014-11-04; 收到修改稿日期: 2014-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(21473071, 21173099, 21363012, 51363012, 51374117)、国家973计划(2013CB834801)、高校基础科学研究专项、云南省应用基础研究计划(2011FZ040)、昆明理工大学人才培养基金(KKSY201232040)、吉林大学理论化学计算国家重点实验室开放课题

作者简介: 闵春刚(1980—),男,博士,副教授,主要从事量子化学方面的研究。E-mail: minchungang@163.com

Key words spectroscopy; blue light emitting materials; density functional theory; ionization potential and electron affinity; reorganization energy

OCIS codes 300.1030; 300.2140; 300.6210

1 引 言

虽然蓝色有机发光材料已经在有机发光二极管(OLED)领域引起了人们的广泛关注,但由于稳定性差及电荷注入和传输不平衡等因素,这些蓝光材料的发展受到了限制^[1-9]。现在蓝光材料需要解决的问题包括改善发光效率、电荷注入和传输平衡、热稳定性等影响因素,最终达到合成多功能蓝光材料的目的。在自然界中,有很多生物如萤火虫、水母、海萤等都能发出明亮的光,并且发光效率很高,如萤火虫发光效率高(41.0±7.4)%^[10]。为了将具有如此高发光效率的生物发光底物应用于OLED领域,研究了它们的电子结构和光物理性质,计算结果表明,萤火虫氧化荧光素分子既可以作为蓝光材料也可以作为电子传输层材料^[11]。同时发现这些生物的空穴传输能力及电子传输和空穴传输平衡性比较差,需要对这类分子进行优化。很多文献已经证实,含有噻吩^[12]、咪唑^[13]、呋喃^[14]等芳香杂环的材料具有很好的空穴传输能力。基于以上想法,用吡咯、噻吩、呋喃、咪唑、噁唑取代已经得到晶体结构的萤火虫烯醇式氧化荧光素苯并噻唑环部分的噻唑环设计了一系列萤火虫氧化荧光素衍生物,包括烯醇式吡咯基氧化荧光素(EIN)、烯醇式噻吩基氧化荧光素(ETH)、烯醇式呋喃基氧化荧光素(EFU)、烯醇式咪唑基氧化荧光素(EIM)、烯醇式噁唑基氧化荧光素(EOX)。希望通过这些衍生物的设计达到改善空穴传输及电子和空穴传输平衡能力的同时保证高发光效率的目的。

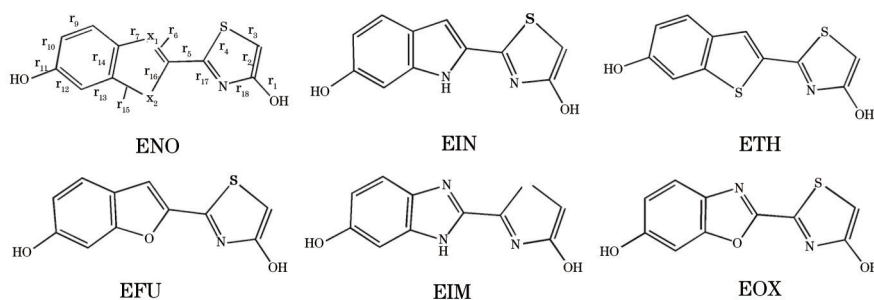


图1 萤火虫烯醇式氧化荧光素相似物的化学结构示意图及主要键长和原子标号

Fig.1 Chemical structures, main bonds and atom label schemes of firefly enol-form oxyluciferin derivatives

2 计算方法

近期研究表明 MPW3PBE^[15-16]泛函结合 6-31G 劈裂价键基组引入 d 型极化函数及弥散函数形成的 6-31+G(d) 基组能准确地预测萤火虫氧化荧光素的光电性质^[9, 11, 17]。同样采用 MPW3PBE/6-31+G(d) 方法优化烯醇式氧化荧光素相似物 EIN、ETH、EFU、EIM、EOX 的基态、阳离子态和阴离子态的几何结构。以优化的几何结构为基础,通过文献[18-19]中介绍的方法计算其电离能(IP)、电子亲和势(EA)、空穴抽取能(HEP)、电子抽取能(EEP)、重组能(λ)、最高占据轨道(HOMO)、最低非占据轨道(LUMO)能量及 HOMO、LUMO 轨道能隙(ΔE_{H-L})。所研究化合物的第一单重激发态几何通过 MPW3PBE/6-31+G(d)方法优化。在优化基态和激发态几何的基础上,采用 TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算了化合物的吸收和发射光谱。所有计算均采用 Gaussian09 程序包完成^[20]。

3 结果与讨论

3.1 基态和激发态几何结构

采用 MPW3PBE/6-31+G(d)方法优化所研究化合物的基态和激发态几何结构,获得的重要几何参数如表 1 和表 2 所示,参数含义如图 1 所示。由表 1 可见,相对于母体烯醇式氧化荧光素 ENO 而言,键长变化最大的是 r₆、r₇、r₁₅ 和 r₁₆,如 r₆ 在 EIN、ETH 和 EFU 中伸长了 0.007~0.008 nm; r₇ 伸长了 0.006 nm,这主要是因为 ENO 中的 N 原子被 EIN、ETH 和 EFU 中的 C 原子取代后,原子半径和电子结构发生了改变。而 EIM 和 EOX 中,由于 N 原子未被替换,r₆ 和 r₇ 键长变化很小。同样地,由于 ENO 中的 S 原子分别被 N(EIN 和 EIM)和 O(EFU 和 EOX)取代,使 r₁₅

和 r_{16} 键长缩短, 其中 r_{15} 缩短了 0.037~0.038 nm; r_{16} 缩短了 0.039~0.040 nm, 而 ETH 中由于 S 原子未被取代, r_{15} 和 r_{16} 键长没有变化。对于激发态, 反映了与基态相同的趋势, 即 EIN、ETH 和 EFU 中 r_6 和 r_7 键伸长, 而 EIN、EIM、EFU 和 EOX 的 r_{15} 和 r_{16} 键缩短。与表 1 中的基态数据比较, r_2 、 r_4 、 r_6 、 r_8 、 r_{12} 、 r_{14} 、 r_{15} 和 r_{17} 键长值都略有增大, 而 r_5 、 r_7 、 r_{13} 和 r_{18} 键长值减小。所有基态和激发态结构的中心二面角均接近 180° , 说明这些化合物的平面性很好。

表 1 MPW3PBE/6-31+G(d)方法得到的基态 ENO、EIN、ETH、EFU、EIM 和 EOX 的一些重要键长(nm)和二面角($^\circ$)

Table 1 Selected important bond lengths (nm) and dihedral angles ($^\circ$) of the ground state of ENO, EIN, ETH, EFU, EIM and EOX obtained by MPW3PBE /6-31+G(d) method

	ENO ^[11]	EIN	ETH	EFU	EIM	EOX
r_1	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135
r_2	0.138	0.137	0.137	0.137	0.137	0.138
r_3	0.172	0.173	0.173	0.173	0.173	0.172
r_4	0.174	0.174	0.175	0.175	0.173	0.174
r_5	0.145	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144
r_6	0.130	0.138	0.137	0.137	0.131	0.130
r_7	0.137	0.143	0.143	0.143	0.138	0.138
r_8	0.140	0.140	0.141	0.140	0.140	0.140
r_9	0.139	0.138	0.138	0.139	0.139	0.139
r_{10}	0.141	0.141	0.141	0.141	0.141	0.141
r_{11}	0.136	0.137	0.136	0.136	0.137	0.136
r_{12}	0.139	0.139	0.139	0.139	0.139	0.140
r_{13}	0.139	0.140	0.139	0.139	0.139	0.138
r_{14}	0.142	0.143	0.142	0.141	0.142	0.140
r_{15}	0.174	0.137	0.174	0.136	0.137	0.136
r_{16}	0.177	0.138	0.176	0.137	0.138	0.137
r_{17}	0.131	0.131	0.131	0.131	0.131	0.131
r_{18}	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136	0.136
$\langle X_iCCN$	179.95	179.97	179.99	179.99	180.00	179.95

表 2 MPW3PBE/6-31+G(d)方法得到的激发态 ENO、EIN、ETH、EFU、EIM 和 EOX 的一些重要键长(nm)和二面角($^\circ$)

Table 2 Selected important bond lengths (nm) and dihedral angles ($^\circ$) of the first excited state of ENO, EIN, ETH, EFU, EIM and EOX obtained by MPW3PBE /6-31+G(d) method

	ENO	EIN	ETH	EFU	EIM	EOX
r_1	0.134	0.135	0.134	0.135	0.135	0.135
r_2	0.140	0.140	0.140	0.141	0.140	0.140
r_3	0.172	0.173	0.172	0.172	0.173	0.172
r_4	0.180	0.177	0.181	0.181	0.177	0.180
r_5	0.140	0.141	0.140	0.140	0.140	0.140
r_6	0.135	0.142	0.142	0.141	0.136	0.134
r_7	0.135	0.141	0.141	0.141	0.136	0.136
r_8	0.142	0.141	0.142	0.141	0.141	0.141
r_9	0.138	0.139	0.138	0.139	0.139	0.139
r_{10}	0.141	0.140	0.141	0.141	0.141	0.141
r_{11}	0.136	0.136	0.136	0.136	0.135	0.135
r_{12}	0.140	0.141	0.140	0.141	0.141	0.141
r_{13}	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.137
r_{14}	0.143	0.143	0.143	0.142	0.143	0.142
r_{15}	0.175	0.138	0.176	0.136	0.138	0.136
r_{16}	0.177	0.137	0.176	0.137	0.138	0.138
r_{17}	0.133	0.135	0.134	0.134	0.135	0.134
r_{18}	0.134	0.133	0.134	0.133	0.133	0.133
$\leq X_iCCN$	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00

3.2 前线分子轨道

因为分子的空穴和电子传输性质与 HOMO 和 LUMO 轨道能量及电子云分布相关, 对分子的 HOMO、LUMO 轨道及 HOMO 和 LUMO 轨道间能隙 (ΔE_{H-L}) 的研究显得十分必要^[21]。图 2 给出了所研究分子前线分子

轨道三维透视图。表3给出了不同片段对HOMO和LUMO轨道的贡献。由图2和表3可见,与ENO相同,所有烯醇式氧化荧光素相似物的HOMO轨道电子云均匀分布在R基团和噻唑环上。对于LUMO轨道,相对于HOMO轨道,R基团对LUMO轨道的贡献减小,噻唑环的贡献增加,但幅度并不大,也就是说,从HOMO到LUMO轨道的跃迁过程中,仅有一小部分电子从R基团转移到噻唑环上。为了突出杂原子的作用,计算了杂原子X₁和X₂对HOMO和LUMO轨道的贡献。如表3所示,X₁原子为N原子时,其对HOMO轨道的贡献小于C原子对轨道的贡献,这可能是N原子的电负性大于C原子的缘故。而对于X₂,当X₁原子相同时,杂原子对HOMO轨道的贡献从小到大为O、N、S,同样地,O原子的电负性大于N和S。X₁和X₂对LUMO轨道的贡献反映了与HOMO轨道相同的趋势。

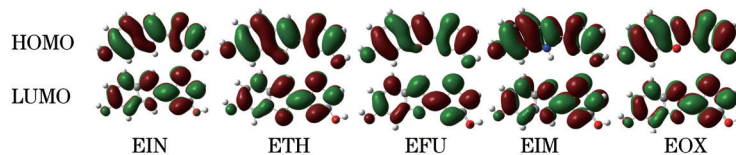


图2 所研究体系的HOMO和LUMO轨道电子云密度分布图

Fig.2 Electron density distribution of HOMO and LUMO orbitals of the studied systems

表3 所研究化合物中不同片段对HOMO和LUMO轨道贡献的百分比(%)

Table 3 Contribution of the studied compounds to electron density (%)

Compound	R group		Thiazoline ring		X ₁		X ₂	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
ENO ^[7]	56.50	49.61	43.50	50.39	5.78	10.40	0.06	7.77
EIN	69.01	33.53	30.99	66.47	10.78	10.44	2.37	3.00
ETH	59.66	49.04	40.34	50.96	9.33	13.70	2.92	6.05
EFU	59.59	39.31	40.41	60.69	9.28	12.73	0.69	2.75
EIM	68.00	31.48	32.00	68.52	6.23	7.45	0.08	3.96
EOX	59.71	35.96	40.29	64.04	6.35	9.34	0.01	3.59

所研究化合物的HOMO和LUMO轨道能量值及能隙(ΔE_{H-L})如表4所示。理论上讲,HOMO轨道能量越高,越容易失去电子产生空穴使分子具有好的空穴注入能力。相反,LUMO轨道能量越低,越容易接受电子使分子具有好的电子注入能力。如表4所示,在所研究的烯醇式氧化荧光素相似物中EIN的HOMO轨道能量最高(-5.43 eV),空穴注入能力最强,此值与多重功能的二均三甲基苯硼[对-4,4'-联苯-氮苯(1-萘)](BNPB)(-5.34 eV)^[22]接近,说明EIN可以作为空穴传输材料。相对地,由于ETH和EOX拥有比BNPB(-2.03 eV)^[22]低的LUMO轨道能量,因此可以作为电子注入层材料。以上研究说明,通过用吡咯、噻吩、呋喃、咪唑和噁唑取代苯并噻唑环部分的噻唑环可以调节这些衍生物的光电性质。

表4 所研究体系的HOMO、LUMO轨道能量及能隙

Table 4 HOMO, LUMO energies and HOMO-LUMO gaps of the studied compounds

	ENO ^[11]	EIN	ETH	EFU	EIM	EOX
E_{HOMO}/eV	-5.99	-5.43	-5.69	-5.67	-5.77	-6.00
E_{LUMO}/eV	-2.30	-1.79	-2.03	-1.98	-2.01	-2.25
$\Delta E_{H-L}/eV$	3.69	3.64	3.66	3.69	3.76	3.75

3.3 电离能、电子亲和势和重组能

为了评估空穴和电子注入的能垒,研究了IP和EA,电离能越小,空穴的注入越容易;而电子亲和势越大,电子的注入越容易。MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算的IP和EA值如表5所示,烯醇式相似物绝热电离能和绝热电子亲和势从小到大分别为EIN、ETH、EFU、EIM、ENO、EOX和EIN、EFU、EIM、ETH、EOX、ENO。除EOX外,所有化合物的IP(a)值均小于母体ENO,说明吡咯、噻吩、呋喃和咪唑基团的引入改善了此类物质的空穴传输能力,但它们的IP(a)值均大于好的多功能材料BNPB(6.37 eV)^[22],说明这些物质不能作为空穴传输材料。另外,与实验已证实的好的多功能材料BNPB比较(EA: 1.16 eV)^[22]发现,所有烯醇式化合物的电子传输性能都比BNPB差,说明这些化合物不能作为电子传输材料。

最后,为了定性地表示空穴和电子迁移速率的快慢,计算了空穴重组能(λ_{hole})和电子重组能($\lambda_{\text{electron}}$)^[23-24]。如表5所示,所有烯醇式化合物的 λ_{hole} 均小于 $\lambda_{\text{electron}}$,说明它们的空穴传输速率大于电子传输速率。此外,所有相似物 $\lambda_{\text{electron}}$ 和 λ_{hole} 之间的差都小于0.09,表明这些化合物的空穴和电子注入的平衡性很好。总之,通过调整取代基可以使空穴传输能力、空穴和电子注入的平衡性等性质得以改善。

表5 所研究化合物的电离能、电子亲和势、抽取能和重组能

Table 5 Ionization potentials, electron affinities, extraction potentials and reorganization energies for the studied compounds

	IP(v)	IP(a)	HEP	EA(v)	EA(a)	EEP	λ_{hole}	$\lambda_{\text{electron}}$
ENO ^[7]	7.50	7.31	7.12	0.77	0.98	1.18	0.38	0.41
EIN	6.96	6.79	6.63	0.28	0.47	0.65	0.33	0.37
ETH	7.19	7.02	6.85	0.54	0.72	0.91	0.34	0.37
EFU	7.20	7.03	6.85	0.45	0.65	0.85	0.35	0.40
EIM	7.31	7.13	6.94	0.45	0.67	0.88	0.37	0.43
EOX	7.55	7.37	7.18	0.67	0.90	1.13	0.37	0.46

3.4 电子吸收和发射光谱

表6列出了TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法在基态优化几何基础上得到的所研究化合物的吸收光谱、振子强度及主要跃迁组成。如表6所示,所有相似物最大吸收峰所对应的跃迁都是 $S_0 \rightarrow S_1$,最大吸收峰分别为363.11、362.11、356.12、353.07和352.96 nm。EIN和ETH与母体ENO相比分别红移了1.54 nm和0.54 nm。而EFU、EIM和EOX则分别蓝移了5.45、8.5和8.61 nm。烯醇式化合物最大吸收波长从小到大分别为EOX、EIM、EFU、ETH、EIN。

表6 TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算得到的吸收光谱、振子强度及主要跃迁组成

Table 6 Absorption spectra, oscillator strengths (f) and main configuration obtained by TD MPW3PBE/6-31+G(d) method for the studied molecules based on the optimized geometries

	Electronic transition	Wavelength /nm	f	Main configuration
EIN	S_1	363.11	0.5596	HOMO \rightarrow LUMO (98.6%)
	S_2	312.94	0.1299	HOMO-1 \rightarrow LUMO (94.3%)
ETH	S_1	362.11	0.5542	HOMO \rightarrow LUMO (98.5%)
	S_2	318.40	0.0603	HOMO-1 \rightarrow LUMO (91.4%)
EFU	S_1	356.12	0.6525	HOMO \rightarrow LUMO (99.3%)
	S_2	290.68	0.0092	HOMO-1 \rightarrow LUMO (75.1%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (14.0%)
EIM	S_1	353.07	0.5814	HOMO \rightarrow LUMO (98.8%)
	S_2	304.62	0.0790	HOMO-1 \rightarrow LUMO (94.2%)
EOX	S_1	352.96	0.6103	HOMO \rightarrow LUMO (99.3%)
	S_2	294.36	0.0125	HOMO-1 \rightarrow LUMO (88.8%)

基于优化的激发态几何,用TD MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算了所研究化合物的发射光谱。如表7所示,所有烯醇式相似物均可作为蓝光材料,其发射光谱对应的电子跃迁都是 $S_1 \rightarrow S_0$,这些跃迁主要是由贡献大于99.3%的HOMO轨道到LUMO轨道的跃迁组成的。它们的斯托克位移分别为41.51、53.30、50.92、42.87和50.86 nm。

表7 所研究化合物的发射波长、振子强度(f)及主要跃迁组成Table 7 Emission wavelength, oscillator strength (f), main configuration calculated for the studied compounds

Compound	Wavelength /nm	f	Main configuration
EIN	404.62	0.5596	HOMO \rightarrow LUMO (99.3%)
ETH	415.41	0.5612	HOMO \rightarrow LUMO (99.7%)
EFU	407.04	0.6326	HOMO \rightarrow LUMO (100.0%)
EIM	395.94	0.6006	HOMO \rightarrow LUMO (99.3%)
EOX	403.82	0.6199	HOMO \rightarrow LUMO (100.0%)

4 结 论

主要研究了吡咯、噻吩、呋喃、咪唑和噁唑基取代的萤火虫烯醇式氧化荧光素的结构和光电性质。从IP

和EA值来看,吡咯、噻吩、呋喃和咪唑基团的引入改善了这类物质的空穴传输能力,同时减弱了电子传输能力。从 λ_{hole} 和 $\lambda_{\text{electron}}$ 来看,所有化合物的空穴传输速率均大于电子传输速率。此外,所有相似物的 $\lambda_{\text{electron}}$ 和 λ_{hole} 之差都小于0.09,表明这些化合物的空穴和电子注入的平衡性很好。从发射光谱看,所有化合物都可作为蓝光材料。同时由于基态和激发态间几何结构的改变导致斯托克位移从41.5 nm增加到53.3 nm。

参 考 文 献

- 1 M S Gong, H S Lee, Y M Jeon. Highly efficient blue OLED based on 9-anthracene-spirobenzofluorene derivatives as host materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(47): 10735-10746.
- 2 J H Burroughes, D D C Bradley, A R Brown, *et al.*. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347: 539-541.
- 3 J Jayabharathi, R Sathishkumar, V Thanikachalam, *et al.*. High efficiency, blue emitting materials based on phenanthro[9, 10-d]imidazole derivatives[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 153: 343-349.
- 4 K P Klubek, C W Tang, L J Rothberg. Investigation of blue phosphorescent organic light-emitting diode host and dopant stability[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(7): 1312-1316.
- 5 Chen Yingcong, Wen Shangsheng, Wu Yuxiang. Thermal analysis for LED chip onboard package based on plastic radiator without substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0823005.
陈颖聪, 文尚胜, 吴玉香. 基于塑料散热器无基板板上芯片封装的LED热分析[J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0823005.
- 6 Yang Huishan. Fabrications of white organic light emitting device based on fluorescent sub-monolayer combine with phosphorescent doping layer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0323005.
杨惠山. 荧光亚单层结合磷光掺杂层制备白色有机发光器件[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0323005.
- 7 Zhang Chao, Guo Kunping, Lin Yang, *et al.*. Individually addressable color-tuning white organic light-emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(10): 1023002.
张朝, 郭坤平, 林洋, 等. 独立寻址的色温可调白光有机电致发光二极管[J]. *光学学报*, 2014, 34(10): 1023002.
- 8 Zhao Jiang, He Zhiqun, Zhang Jiao, *et al.*. Formation and suppression of multi-component exciplex in white organic light emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(8): 0823002.
赵江, 何志群, 张娇, 等. 白色有机电致发光器件中多组份电致激基复合物形成及抑制[J]. *光学学报*, 2014, 34(8): 0823002.
- 9 Min Chungang, Leng Yan, Yang Xikun, *et al.*. Theoretical investigation of electron transport properties for firefly keto-form oxyluciferin derivatives[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1230002.
闵春刚, 冷艳, 杨喜昆, 等. 萤火虫酮式氧化荧光素衍生物电子传输性质的理论研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(12): 1230002.
- 10 Y Ando, K Niwa, N Yamada, *et al.*. Firefly bioluminescence quantum yield and colour change by pH-sensitive green emission [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(1): 44-47.
- 11 Min Chungang, Leng Yan, Yang Xikun, *et al.*. Electronic, structures and photophysical properties of firefly oxyluciferin and derivatives[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(3): 564-569.
闵春刚, 冷艳, 杨喜昆, 等. 萤火虫氧化荧光素及其衍生物的电子结构和光物理性质[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(3): 564-569.
- 12 C Chitpakdee, S Namuangruk, P Khongpracha, *et al.*. Theoretical studies on electronic structures and photophysical properties of anthracene derivatives as hole-transporting materials for OLEDs[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 125: 36-45.
- 13 X Y Ren, Y Wu, L Wang, *et al.*. Theoretical characterization and design of highly efficient iridium (III) complexes bearing guanidinate ancillary ligand[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2014, 51: 149-157.
- 14 C C Wu, W Y Hung, T L Liu, *et al.*. Hole-transport properties of a furan-containing oligoarylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(9): 5465-5471.
- 15 C Adamo, V Barone. Implementation and validation of the Lacks-Gordon exchange functional in conventional density functional and adiabatic connection methods[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1998, 19(4): 418-429.
- 16 H Chermette. Chemical reactivity indexes in density functional theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1999, 20(1): 129-154.
- 17 C G Min, Y Leng, X K Yang, *et al.*. TD-DFT accuracy in determining excited-state structures and fluorescence spectra of firefly emitter[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(5): 982-985.

- 18 X F Ren, A M Ren, J K Feng, *et al.*. A density functional theory study on photophysical properties of red light-emitting materials: Meso-substituted porphyrins[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry*, 2009, 203(2-3): 92-99.
- 19 Y L Liu, J K Feng, A M Ren. Theoretical study on photophysical properties of bis-dipolar diphenylamino-endcapped oligoarylfluorenes as light-emitting materials[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(14): 3157-3164.
- 20 M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, *et al.*. Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian Inc. , Wallingford CT, 2009.
- 21 T Y Chu, M H Ho, J F Chen, *et al.*. *Ab initio* molecular orbital study of 1,3,5-triazine derivatives for phosphorescent organic light emitting devices[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 415(1-3): 137-140.
- 22 X Li, X Wang, J Gao, *et al.*. Theoretical study on a multifunctional electroluminescent molecule Mes,B[p-4,4'-biphenyl-Nph(1-naphthyl)]][J]. *Chemical Physics*, 2006, 326(2): 390-394.
- 23 S F Nelsen, F Blomgren. Estimation of electron transfer parameters from AM1 calculations[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(20): 6551-6559.
- 24 G R Hutchison, M A Ratner, T J Marks. Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effects[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2339-2350.

栏目编辑:吴秀娟