

经式 8-羟基喹啉铝的光谱与激发性质密度泛函*

彭婕 张嗣杰[†] 王苛 Dove Martin

(四川大学物理学院, 四川大学中英材料研究所, 成都 610065)

(2019 年 9 月 23 日收到; 2019 年 10 月 30 日收到修改稿)

经式 8-羟基喹啉铝 (mer-Alq₃) 是一种光电性能优良的小分子有机半导体发光材料. 本文采用密度泛函理论 (DFT)B3LYP/6-31G*方法和基组对其进行结构优化, 计算并研究了该分子的红外光谱、拉曼光谱和前线轨道. 计算得到的红外光谱、拉曼光谱均与实验相符. 前线轨道表明基态最高占据轨道 (HOMO) 的电子云主要集中在苯酚环, 最低未占据轨道 (LUMO) 的电子云主要集中在吡啶环. 用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 计算得到紫外-可见吸收光谱, 采用空穴-电子分析法研究了电子激发特征. 结果表明: 电子从基态到激发态的跃迁, 主要是 8-羟基喹啉环内或环间的电荷转移, 以 $\pi-\pi^*$ 跃迁为主, 包括局域激发和电荷转移激发两种类型. 本工作对 mer-Alq₃ 分子发光机理提出更深入的认识, 能为进一步提高该分子发光效率和调控分子的发光范围提供一定的理论指导.

关键词: 密度泛函理论, mer-Alq₃, 光谱特性, 激发性质

PACS: 31.15.ee, 31.15.vq, 33.15.-e, 33.20.-t

DOI: 10.7498/aps.69.20191453

1 引言

有机电致发光器件 (OLEDs) 具有效率高、亮度高、驱动电压低、响应速度快以及能实现大面积光电显示等优点, 被广泛用于平板显示和高效照明领域^[1]. OLED 器件性能的优劣与有机电致发光材料的选取密不可分, 其性质是决定器件性能的重要因素之一. 有机电致发光材料可分为: 有机小分子发光材料、有机高分子发光材料和有机金属配合物发光材料^[2]. 其中有机金属配合物既具备有机化合物荧光效率高的优点, 又具有无机化合物稳定性好的特点, 被认为是最具应用前景的一类发光材料^[3]. 8-羟基喹啉铝具有荧光量子效率高、稳定性好、成膜性好等优点, 在 OLED 中既作发光层, 又作电子传输层, 是最早应用于 OLED 的有机金属配合物^[4]. 其光物理、载流子传输特性与其分子构型也一直是

人们研究的热点^[5-7]. 有机金属配合物主要有金属离子微扰的配体发光、配体微扰的金属离子特征发光、电荷转移跃迁发光三种发光机制^[8]. 8-羟基喹啉铝属于金属离子微扰的配体发光, 金属离子不发光, 配体发微弱的荧光, 但形成配合物后, 发出强烈的荧光^[9]. Alq₃ 几乎满足了 OLED 对材料的所有要求, 是一种难得的有机电致发光材料, 因此人们对 Alq₃ 做了大量的研究来调控其发光波长和发光效率, 如 Xu 等^[10]用乙酰丙酮配体取代一个 8-羟基喹啉配体制备了 8-羟基喹啉铝络合物 (Alq₂A), 证明其不仅具有更高的电子迁移率, 而且具有更高的瞬态电致发光效率. Pérez-Bolívar 等^[11]研究发现, Alq₃ 上的推电子取代基 (C-4 位) 和拉电子取代基 (C-6 位) 的适当组合可以有效地控制最高占据轨道-最低未占据轨道 (HOMO-LUMO) 间隙, 同时将发光波长从绿色调至蓝色区域. 有关金属配合物发光材料的发光机制极为复杂, 虽然进

* 国家自然科学基金 (批准号: 61871451)、四川省青年科技基金 (批准号: 2017JQ0021) 和贵州师范学院国家科技部和国家自然科学基金项目奖励补助资金项目 (批准号: 黔科合平台人才 [2017]5790-03) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sijie.zhang@scu.edu.cn

行了一些工作^[12-14],但尚未形成可以定性和定量解释其发光过程的比较完善的理论体系^[15],而对 Alq₃ 的光谱性质的理论工作更少。

Alq₃ 有两种异构体^[16]. 本文选用 B3LYP/6-31G*方法和基组对 8-羟基喹啉铝的经式结构的基态分子进行优化,计算出该分子的红外与拉曼光谱,分析了分子轨道成分. 继而采用含时密度泛函理论(TD-DFT)方法研究了 mer-Alq₃ 分子的电子光谱和前 26 个激发态的激发特性,以此来分析该分子发光的电子跃迁机理,从而对提高该分子的发光效率,调控发光范围,以及实验合成提供一定的理论指导。

2 理论计算与方法

电子激发是分子发光机理的基本特征,可分为局域激发,电荷转移激发和里德伯激发. 此外,吸收光谱可反映出电子跃迁的难易程度和几率. 本文采用空穴-电子分析法研究电子激发特征^[17,18]. 其中以 D , S_r , H , t 参数来描述空穴-电子激发性质,具体表达式如下:

$$D_{\text{index}} = \sqrt{(D_X)^2 + (D_Y)^2 + (D_Z)^2}, \quad (1)$$

$$S_r(r) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(r)\rho^{\text{ele}}(r)}, \quad (2)$$

$$H = (|\sigma_{\text{ele}}| + |\sigma_{\text{hole}}|)/2, \quad (3)$$

$$t = D - H_{\text{CT}}, \quad (4)$$

(1) 式中, D 为空穴和电子质心距离, $D_X = |X_{\text{ele}} - X_{\text{hole}}|$, $D_Y = |Y_{\text{ele}} - Y_{\text{hole}}|$, $D_Z = |Z_{\text{ele}} - Z_{\text{hole}}|$, 空穴和电子质心的笛卡尔坐标用 X , Y , Z 表示. (2) 式中 ρ 为空穴或电子密度, S_r (值域为 $[0, 1]$) 表示空穴与电子分布之间重叠的函数,其值大小意味着空穴和电子重叠程度的高低. (3) 式中 H 是电子与空穴的总体平均分布广度, σ 为空穴或电子在 x , y , z 方向上分布的方均根偏差. (4) 式中 t 代表空穴和电子的分离程度, $t > 0$ 意味着电荷转移激发(charge transfer excitation, CT) 使得空穴和电子分离程度较大. H_{CT} 是衡量在 CT 方向上空穴和电子的平均延展程度。

从 (1) 式—(4) 式可知,可根据空穴与电子质心之间的距离、分布之间重叠的函数、总体平均分布广度、分离程度共同表征分子激发特征,判断激发类型,并进一步分析原子或片段对电子激发的

贡献。

本文采用 B3LYP 方法和 6-31G*基组对 mer-Alq₃ 的分子结构进行计算,考虑方法和基组带来的误差,将计算的频率乘以校正因子 0.9613^[19] 进行修正. 优化时收敛指标为默认值,相邻两次迭代的均方根密度矩阵元差值小于 10^{-8} ,迭代次数为 128,最大的相邻两次迭代的密度矩阵元绝对差值小于 10^{-6} ,相邻两次迭代的体系能量绝对差值小于 10^{-6} Hartree.

3 结果与讨论

3.1 基态几何结构

采用 B3LYP/6-31G*方法和基组对 mer-Alq₃ 分子进行优化,其振动频率无虚频,即为稳定构型,如图 1 所示. 结果还显示该分子对称性为 C_1 对称性,同文献^[20]一致. 并且优化后的结构与实验^[21]相符,主要键长列于表 1.

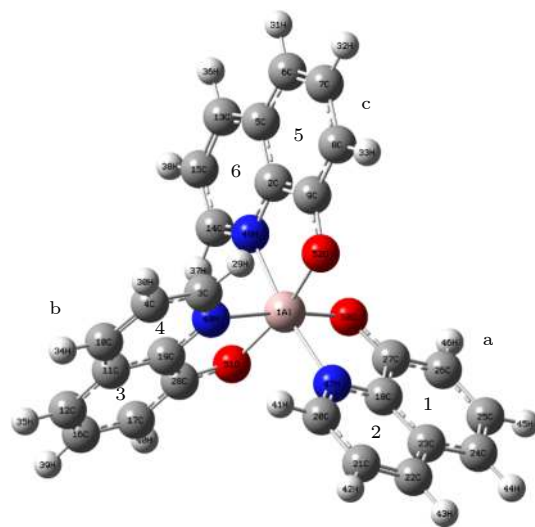


图 1 mer-Alq₃ 的分子结构

Fig. 1. Structure of the mer-Alq₃ molecule.

表 1 mer-Alq₃ 分子的键长

Table 1. Bond lengths of the mer-Alq₃.

Bond	B3LYP/6-31G*/Å	Experimental results/Å ^[21]
Al-Na	2.08377	2.0502
Al-Nb	2.12565	2.0872
Al-Nc	2.06431	2.0172
Al-Oa	1.85545	1.8502
Al-Ob	1.88106	1.8602
Al-Oc	1.88398	1.8572

3.2 红外光谱与拉曼光谱

红外光谱是红外光子与分子振动、转动的量子化能级共振产生吸收而形成的特征吸收光谱曲线. 计算得到的红外光谱如图 2 所示. mer-Alq₃ 的最强吸收峰、次强峰、第三强峰分别位于 1512, 1422, 1550 cm⁻¹ 处. 实验值^[22] 分别为 1468, 1383, 1499 cm⁻¹. 对比可知, 谱峰位置分别向高频移动了 44, 39, 51 cm⁻¹. 第一强峰归属于 C—N 与 C—C 的伸缩振动, 伴随 C—H 平面摇摆振动. 次强峰归属于 C—C 的伸缩振动, 伴随 C—H 的平面摇摆振动. 第三强峰归属于 C—C 伸缩振动, C—H 平面摇摆振动. 红外光谱吸收峰所对应的振动模式指认列于表 2 中.

图 2 与文献 [22] 谱图进行比较可知, 理论计算和实验测量的谱线整体比较一致, 但理论计算的谱线整体有一定程度蓝移. 本文计算的是单个气相分子, 但在实际晶体中存在分子间相互作用, 导致单个分子振转受范德瓦斯力作用而被轻微地束缚, 致

使晶体光谱出现红移.

拉曼光谱作为红外光谱的重要补充, 可通过拉曼光谱测定分子的基态参数, 得到分子振动能级与转动能级结构的信息. 计算得到的拉曼光谱如图 3 所示. 拉曼振动主要分布在 2 个频区: 1330—400 cm⁻¹ (指纹区)、4000—1330 cm⁻¹ (特征频率区). 最强拉曼峰位于 3216 cm⁻¹ 处, 归属于 C—H 伸缩振动. 次强峰位于 1422 cm⁻¹, 实验值^[23] 为 1393 cm⁻¹, 向高频移动了 29 cm⁻¹, 归属于 C—O, C—C 伸缩振动, 伴随着 C—H 平面摇摆振动、剪式振动. 第三强峰在 1438 cm⁻¹ 处, 归属于 C—N, C—C 伸缩振动, 伴随着 C—H 平面摇摆振动、剪式振动. 将图 3 与文献 [23] 比较可以看出, 在波数小于 1700 cm⁻¹ 时, 理论计算和实验测量的谱线整体比较一致, 理论计算的拉曼光谱整体向短波方向有轻微的位移, 可能原因与上述红外光谱蓝移现象类似. 分子的拉曼峰的部分振动模式指认列于表 3 中.

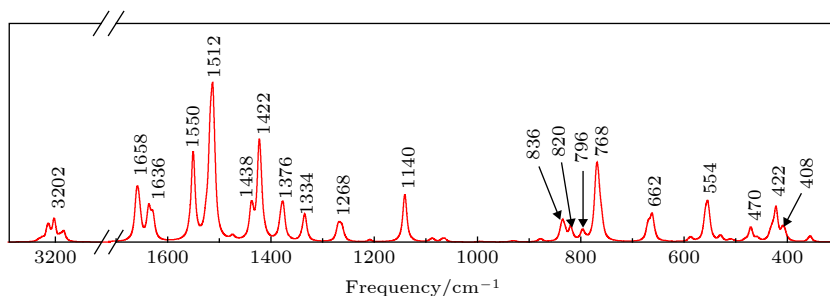


图 2 mer-Alq₃ 分子的红外光谱

Fig. 2. Infrared absorption spectrum of mer-Alq₃.

表 2 mer-Alq₃ 分子中部分振动模式指认

Table 2. Identification of partial vibration modes of mer-Alq₃.

$V_{\text{experiment}}/\text{cm}^{-1}$	$V_{\text{theory}}/\text{cm}^{-1}$	Vibration analysis	$V_{\text{experiment}}/\text{cm}^{-1}$	$V_{\text{theory}}/\text{cm}^{-1}$	Vibration analysis
398	408	分子骨架扭曲变形	1228	1268	C—N伸缩振动, C—H平面摇摆振动, 剪式振动
416	422	分子骨架扭曲变形, 环1环2环5 环6上C—H平面摇摆振动, 环3环4上C—H扭曲振动	1280	1334	C—O, C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动
457	470	C—H扭曲振动	1328	1376	C—H平面摇摆振动, 剪式振动
548	554	Al-O50伸缩振动, 环1环2呼吸振动	1383	1422	C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动
642	662	Al-O50伸缩振动, C—H扭曲振动	1424	1438	C—N, C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动, 剪式振动
746	768	Al-O面外弯曲振动, 环3环4呼吸振动	1468	1512	C—N伸缩振动, C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动
787	796	C—H扭曲振动	1499	1550	C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动
803	820	苯环和吡啶环变形振动	1579	1636	C—N伸缩振动, C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动, 剪式振动
823	836	C—H面外摇摆振动	1606	1658	C—N伸缩振动, C—C伸缩振动, C—H平面摇摆振动, 剪式振动
1114	1140	C—H剪式振动	3039	3202	苯环上C—H伸缩振动

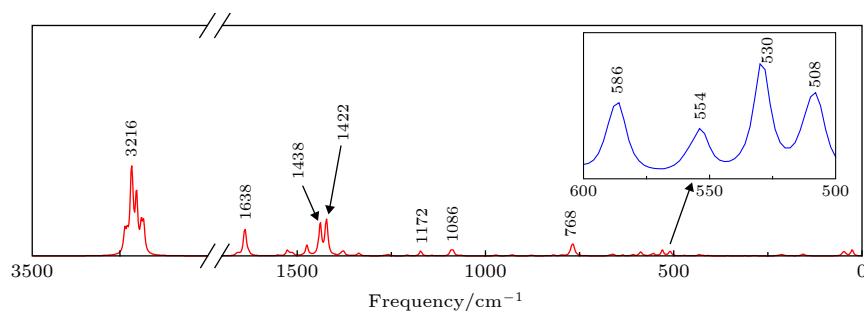

 图 3 mer-Alq₃ 的拉曼光谱

 Fig. 3. Raman spectrum of mer-Alq₃.

 表 3 mer-Alq₃ 分子中部分振动模式指认
 Table 3. Identification of partial vibration modes of mer-Alq₃.

$V_{\text{experiment}}/\text{cm}^{-1}$	$V_{\text{theory}}/\text{cm}^{-1}$	Vibration analysis
507	508	Al—O 扭曲振动, 苯环和吡啶环变形振动
529	530	Al—O 伸缩振动, 苯环和吡啶环呼吸振动
545	554	Al—O 伸缩振动, 苯环和吡啶环呼吸振动
581	586	Al—O 扭曲振动, 苯环和吡啶环变形振动
760	768	Al—O 伸缩振动, 苯环和吡啶环呼吸振动
1062	1086	C—H 平面摇摆振动, 剪式振动
1177	1172	C—H 平面摇摆振动, 剪式振动
1393	1422	C—O, C—C 伸缩振动, C—H 平面摇摆振动, 剪式振动
—	1438	C—N, C—C 伸缩振动, C—H 平面摇摆振动, 剪式振动
1593	1638	C—C 伸缩振动, C—H 平面摇摆振动, 剪式振动
—	3216	C—H 伸缩振动

3.3 分子前线轨道与激发特性

电致发光器件中有机金属配合物的发光效率取决于电子跃迁和能量转移等机理, 配合物前线分子轨道上的电子受核束缚最小, 与电子传输性能关系密切, 所以研究其前线分子轨道非常重要^[24]. 为探讨发光金属配合物 mer-Alq₃ 分子的电子跃迁实

质, 以 B3LYP/6-31G* 优化得到的稳定几何构型为基准, 采用 Hirshfeld 方法^[25] 分析原子对前线分子轨道的贡献. 由表 4 可知, HOMO 的电子云主要集中在 a 配体的苯酚环, 其中 O 占比 19.25%, 苯占比 57.52%. HOMO-1 主要分布在 c 配体的苯酚环, 其中 O 占比 17.19%, 苯占比 58.30%. HOMO-2 主要分布在 b 配体的苯酚环, 其中 O 占比 20.36%, 苯占比 64.59%. LUMO 的电子云主要集中在 b 配体的吡啶环, 占比 64.81%. LUMO+1 主要分布在 c 配体的吡啶环, 占比 47.98%. LUMO+2 主要分布在 a 配体的吡啶环, 占比 56.03%. 图 4 采用 0.05 等值面绘制. 说明有机金属配合物的配体对前线分子轨道的贡献是主要的, 中心离子贡献很小, 电子跃迁主要是含氧的苯酚环和含氮的吡啶环的电荷转移, 是一种配体发光的配合物.

采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) B3LYP/6-31G* 方法和基组计算了 mer-Alq₃ 分子的紫外-可见吸收光谱. 由图 5 可知, 四个最强吸收峰中 427.15 和 417.31 nm 位于可见光区, 304.03 和 302.87 nm 位于紫外光区. 本节分析这四个贡献较大的激发态性质. 主要吸收峰跃迁波长、振子强度、相应的跃迁方式、跃迁轨道贡献率、跃迁能量分别列于表 5.

 表 4 mer-Alq₃ 的前线分子轨道能级 (单位: arb.units) 及分布 (单位: %)
 Table 4. Frontier molecular orbital energy levels (in arb.units) and distribution (in %) of mer-Alq₃.

分子轨道	能级	Al	a			b			c		
			O	苯	吡啶	O	苯	吡啶	O	苯	吡啶
H-2	-0.19584	1.51	0.16	0.85	0.93	20.36	64.59	19.94	0.24	0.74	1.15
H-1	-0.19204	1.57	2.05	8.50	2.56	0.36	1.18	1.17	17.19	58.30	17.72
H	-0.18397	1.47	19.25	57.52	17.84	0.36	0.20	0.24	3.58	7.26	2.42
L	-0.06363	1.60	0.06	0.18	0.91	1.66	25.28	64.81	0.29	4.55	12.18
L+1	-0.05496	1.36	0.62	8.41	20.90	0.24	3.24	7.25	1.33	19.64	47.98
L+2	-0.05218	1.28	1.72	21.57	56.03	0.54	1.83	5.13	0.81	6.32	16.59

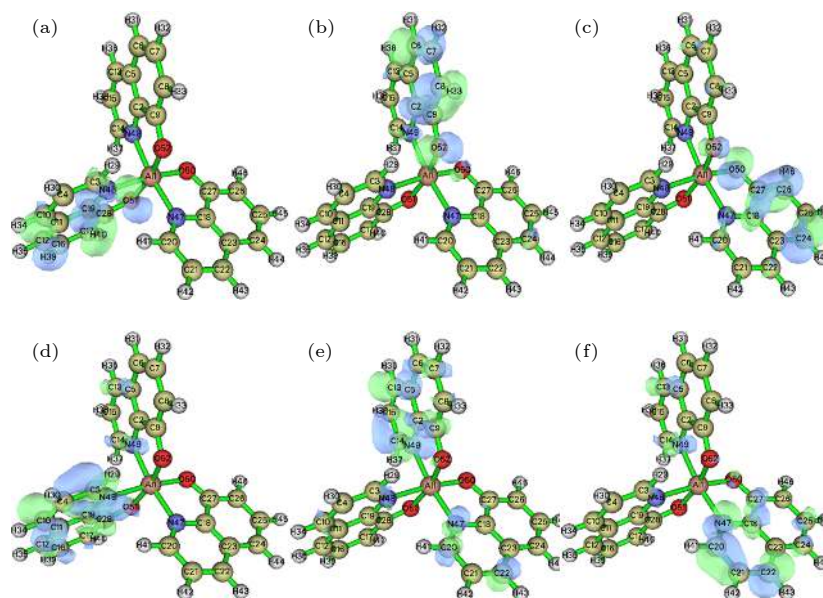


图 4 mer-Alq₃ 前线分子轨道分布图 (a) HOMO-2 轨道分布图; (b) HOMO-1 轨道分布图; (c) HOMO 轨道分布图; (d) LUMO 轨道分布图; (e) LUMO+1 轨道分布图; (f) LUMO+2 轨道分布图

Fig. 4. Frontier molecular orbitals of mer-Alq₃: (a) HOMO-2 distribution; (b) HOMO-1 distribution; (c) HOMO distribution; (d) LUMO distribution; (e) LUMO+1 distribution; (f) LUMO+2 distribution.

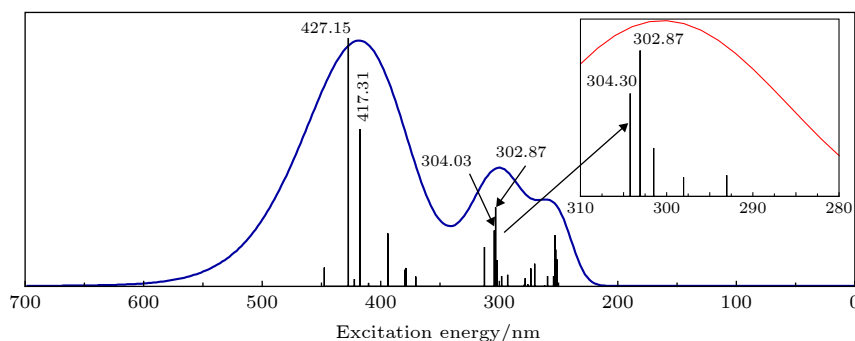


图 5 mer-Alq₃ 分子的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5. UV-Vis absorption spectrum of mer-Alq₃.

表 5 mer-Alq₃ 分子的电子激发分析表

Table 5. The analysis of electron excitation of mer-Alq₃.

Excited state	λ/nm	f	Transition nature (contribution > 10%)	Transition energy/eV
2	427.15	0.0672	119→121 (45.9956%); 119→122 (23.0683%); 118→120 (21.1263%)	2.9026
4	417.31	0.0425	117→120 (88.1022%)	2.9710
11	304.03	0.0151	119→124 (38.2445%); 119→125 (23.0208%)	4.0781
12	302.87	0.0214	117→123 (66.2078%); 114→120 (20.1638%)	4.0937

由表 5 可知, 以基态到第 2 激发态的跃迁为例, 119 号轨道 (HOMO) 向 121 号轨道 (LUMO+1) 跃迁的贡献率为 46%, 与 119 号轨道 (HOMO) 到 122 号轨道 (LUMO+2) 和 118 号轨道 (HOMO-1) 到 120 号轨道 (LUMO) 的贡献率之和 44.19% 相当. 同理, 由基态向第 11, 12 激发态跃迁中, 均表现出多组轨道跃迁共同的贡献. 由上述可知用单一

的轨道跃迁模式描述电子跃迁性质不能更好地诠释电子激发特性. 因此本文选用空穴-电子分析法^[26,27]研究电子激发. 从 (1) 式—(4) 式可知, 表征电子激发性质可根据 D , S_r , H , t 四个参数来描述. 体系的 4 个激发态的 D , S_r , H , t 数值列于表 6. 同时绘制了空穴-电子图、Chole-Cele 图^[17]以及 S_r 函数图, 如图 6 所示, 绿色和蓝色分别表示电子和空穴

分布, 绘制均采用 0.001 等值面.

从表 6 可知, 对于 $S_0 \rightarrow S_2$ 激发, D 为 0.18 \AA , 小于 C—C 键的核间距, 说明空穴和电子质心距离较近. S_r 数值为 0.61, 表明空穴和电子超过一半的分布特征重合. t 的数值是 0.12, 大于 0, 意味着空穴和电子分布有细微的分离. 结合表 6 中各项参数以及图 6 中 S_r 函数图和空穴-电子图可知, $S_0 \rightarrow S_2$ 激发类型为局域激发. 根据空穴-电子图可得, 空穴由配体 a 和 c 上苯环的 π 轨道和氧原子的孤对电子轨道构成. 电子在吡啶环的平面上有个节面, 所

以电子分布由 π^* 轨道构成, 由上述可知 $S_0 \rightarrow S_2$ 是苯环到吡啶环方向上的 $\pi-\pi^*$ 和氧原子到吡啶环方向上的 $n-\pi^*$ 局域激发 (LE) 的叠加.

$S_0 \rightarrow S_4$ 激发中, D , S_r , H , t 值分别为 0.99, 0.59, 2.95, 0.41. 表明空穴和电子质心距离较远, 总体平均分布广度小, 空穴和电子重叠程度超过一半, 但空穴和电子分离程度较大. 结合表 6 与图 6 中空穴-电子图可以看出, $S_0 \rightarrow S_4$ 激发的空穴和电子主体都分布在配体 b 上, 空穴是由苯环上的 π 轨道构成的, 电子在吡啶环的平面上有个节面, 因此电子分布是由 π^* 轨道构成的. 即 $S_0 \rightarrow S_4$ 为苯环到吡啶环方向上的 $\pi-\pi^*$ 局域激发.

$S_0 \rightarrow S_{11}$ 激发, S_r 和 H 数值都是 4 个激发态中最大的, 空穴和电子的分布范围都比较广. t 的数值为 -1.38 , 为负值, 表明空穴和电子分布没有显著分离. 空穴是由配体 a 和 c 上苯环的 π 轨道和氧原子的孤对电子轨道构成, 电子是由碳原子的孤对电子轨道构成. Chole-Cele 图中蓝色和绿色等值

表 6 mer-Alq₃ 分子的激发态参数
Table 6. Excited state parameters of mer-Alq₃.

	$D/\text{\AA}$	$S_r/\text{arb. units}$	$H/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$
$S_0 \rightarrow S_2$	0.18	0.61	3.57	0.12
$S_0 \rightarrow S_4$	0.99	0.59	2.95	0.41
$S_0 \rightarrow S_{11}$	0.88	0.79	3.84	-1.38
$S_0 \rightarrow S_{14}$	0.68	0.43	3.47	2.00

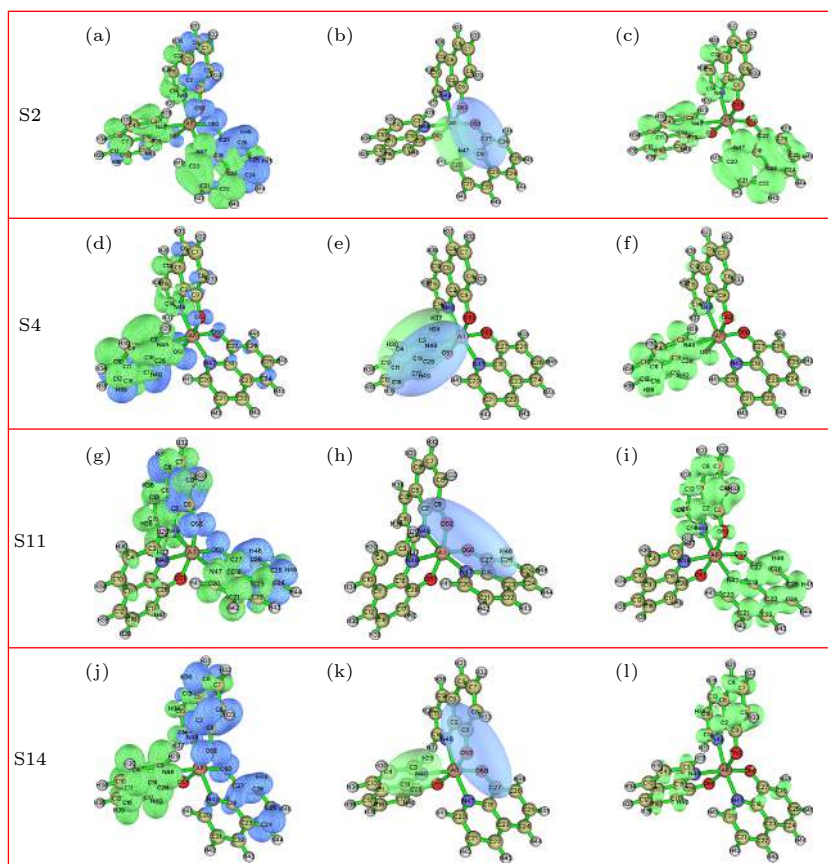


图 6 mer-Alq₃ 的空穴-电子、Chole-Cele, S_r 示意图 (a)—(c) S_2 的空穴-电子, Chole-Cele, S_r 图; (d)—(f) S_4 的空穴-电子, Chole-Cele, S_r 图; (g)—(i) S_{11} 的空穴-电子, Chole-Cele, S_r 图; (j)—(l) S_{14} 的空穴-电子, Chole-Cele, S_r 图

Fig. 6. Electron-hole, Chole-Cele and S_r distributions of mer-Alq₃ respectively: (a)—(c) Electron-hole, Chole-Cele, S_r distribution at S_2 state geometry; (d)—(f) Electron-hole, Chole-Cele, S_r distribution at S_4 state geometry; (g)—(i) Electron-hole, Chole-Cele, S_r distribution at S_{11} state geometry; (j)—(l) Electron-hole, Chole-Cele, S_r distribution at S_{14} state geometry.

面(分别对应空穴和电子的质心位置)几乎重合. 所以 $S_0 \rightarrow S_{11}$ 激发是苯环到碳原子方向上的 π - n 和氧原子到碳原子方向上的 n - n 局域激发的叠加.

在 $S_0 \rightarrow S_{14}$ 激发中, S_r 和 t 指数分别为 0.43, 2.00, 空穴和电子分布有显著的分离. Chole-Cele 图中蓝色和绿色等值面的中心相距较远, $S_0 \rightarrow S_{14}$ 激发属于电荷转移激发. 根据空穴-电子图可以看出, 空穴由配体 a 和 c 上苯环的 π 轨道和氧原子的孤对电子轨道构成, 电子是由吡啶环上的 π^* 轨道构成的, 因此, $S_0 \rightarrow S_{14}$ 激发归属于苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 和氧原子到吡啶环方向上的 n - π^* 电荷转移激发 (CT) 的叠加.

综上所述, 在四个主要激发态中, $S_0 \rightarrow S_2$ 是苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 和氧原子到吡啶环方向上的 n - π^* 局域激发的叠加. 苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 局域激发为 $S_0 \rightarrow S_4$ 激发. 苯环到碳原子方向上的 π - n 和氧原子到碳原子方向上的 n - n 局域激发的叠加由 $S_0 \rightarrow S_{11}$ 激发. $S_0 \rightarrow S_{14}$ 激发由苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 和氧原子到吡啶环方向上的 n - π^* 电荷转移激发的叠加所贡献. 这表明, mer-Alq₃ 分子作为发光材料, 电子激发跃迁可看成空穴-电子对来完成, 不同电子激发态的激发有着不同激发性质, 本节对分子的发光机理做了系统的研究, 对进一步研究该材料的发光机制, 效率, 甚至调控发光范围有着重要意义.

4 结 论

采用 B3LYP/6-31G* 方法和基组, 利用 DFT 计算了 mer-Alq₃ 分子的基态性质、光谱性质、前线轨道及电子激发. 理论计算得到的红外光谱图、拉曼光谱图与实验值相符合. 由于未考虑分子间相互作用, 红外光谱整体有一定程度蓝移; 拉曼光谱也整体向短波方向有轻微位移. 前线轨道分析表明, mer-Alq₃ 分子占据轨道的电子云主要集中在苯酚环, 空轨道的电子云主要集中在吡啶环.

采用 TD-DFT 计算了 mer-Alq₃ 分子的电子光谱, 结果表明: $S_0 \rightarrow S_2$ 归属于苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 和氧原子到吡啶环方向上的 n - π^* 局域激发的叠加; $S_0 \rightarrow S_4$ 归属于苯环到吡啶环方向上的 π - π^* 局域激发; $S_0 \rightarrow S_{11}$ 归属于苯环到碳原子方向上的 π - n 和氧原子到碳原子方向上的 n - n 局域激发的叠加; $S_0 \rightarrow S_{14}$ 归属于苯环到吡啶环方

向上的 π - π^* 和氧原子到吡啶环方向上的 n - π^* 电荷转移激发的叠加.

参考文献

- [1] Duan L, Qiu Y 2015 *Chin. J. Mater. Res.* **29** 321 (in Chinese) [段炼, 邱勇 2015 材料研究学报 **29** 321]
- [2] Zhou R, An Z W, Chai S Y 2004 *Spectrosc. Spect. Anal.* **08** 922 (in Chinese) [周瑞, 安忠维, 柴生勇 2004 光谱学与光谱分析 **08** 922]
- [3] Xu H, Chen R F, Sun Q, Lai W Y, Su Q Q, Huang W, Liu X G 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 3259
- [4] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [5] Liao S H, Shiu J R, Liu S W, Yeh S J, Chen Y H, Chen C T, Chow T J, Wu C I 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 763
- [6] Liu R, Gan Z Q, Shinar R, Shinar J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245302
- [7] Katakura R, Koide Y 2006 *Inorg. Chem.* **45** 5730
- [8] Xu J G, Wang Z B 2006 *Fluorescence Analysis* (Beijing: Science Press) p42 (in Chinese) [许金钩, 王尊本 2006 荧光分析法 (北京: 科学出版社) 第42页]
- [9] Zhang L, Zhang X J 2011 *Chem. Intermed.* **7** 28 (in Chinese) [张蕾, 张学俊 2011 化工中间体 **7** 28]
- [10] Xu B S, Chen L Q, Liu X G, Zhou H F, Xu H F, Fang X H, Wang Y L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103305
- [11] Pérez-Bolívar C, Takizawa S Y, Nishimura G, Montes V A, Anzenbacher P J 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 9076
- [12] Stampor W, Kalinowski J, Marco P D, Fattori V 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1953
- [13] Xue W M, Wang Y, Chan M C W, Su Z M, Cheung K K, Chen C M 1998 *Organomet.* **17** 1946
- [14] Xue W M, Chan M C W, Su Z M, Cheung K K, Liu S T, Chen C M 1998 *Organomet.* **17** 1622
- [15] Su Z M, Gao H Z, Chen H, Chu B, Chen L H, Wang R S, Wang Y, Shen J C 2001 *Sci. China: Chemistry* **31** 16 (in Chinese) [苏忠民, 高洪泽, 程红, 初蓓, 陈丽华, 王荣顺, 王悦, 沈家骢 2001 中国科学: 化学 **31** 16]
- [16] Curioni A, Boero M, Andreoni W 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 263
- [17] Sobereva <http://sobereva.com/434> [2019-10-25]
- [18] Tangui L B, Carlo A, Ilaria C 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2498
- [19] Foresman J B, Frisch A 1996 *Exploring chemistry with electronic structure method* (2nd edn.) (Pittsburgh: Gaussian, Inc.) p64
- [20] Curioni A, Andreoni W 2001 *IBM J. Res. Dev.* **45** 101
- [21] Brinkmann M, Gadret G, Muccini M, Taliani C, Masciocchi N, Sironi A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 5147
- [22] Chemistry Database [DB/OL]. Shanghai Institute of Organic Chemistry of CAS. <http://www.organchem.csdb.cn>. [1978-2019]
- [23] Wang Y Y 2006 *M.S. Thesis* (Shandong: Shandong University) (in Chinese) [王媛媛 2006 硕士学位论文 (山东: 山东大学)]
- [24] Xie X D, Hao Y Y, Zhang R G, Wang B J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127201 (in Chinese) [解晓东, 郝玉英, 章日光, 王宝俊 2012 物理学报 **61** 127201]
- [25] Lu T, Chen F W 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 2393 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2011 化学学报 **69** 2393]
- [26] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [27] Multiwfn Manual, Lu T <http://sobereva.com/multiwfn/> [2019-9-2]

Density functional theory calculation of spectrum and excitation properties of mer-Alq₃*

Peng Jie Zhang Si-Jie[†] Wang Ke Dove Martin*(Sino-British Materials Research Institute, College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)*

(Received 23 September 2019; revised manuscript received 30 October 2019)

Abstract

Meridional tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (III) (mer-Alq₃) is an organometallic semiconductor material with phenomenal photo-electric properties. In order to understand the molecular luminescence properties of mer-Alq₃, the density functional theoretical (B3LYP) method with 6-31G* basis set is employed to calculate its structure, infrared spectrum and Raman spectrum and the frontier molecular orbital of its ground state. The UV-vis absorption and the excited state characteristics are investigated by the time-dependent density functional theory (TD-DFT) method. The results show that the calculated spectral characteristics are in good agreement with the experimental data. The electron cloud of the highest occupied molecular orbital (HOMO) is located mostly on the phenoxide ring, whereas that of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) sits on the pyridine ring. The absorption peaks of the UV-visible absorption spectrum are located in the visible and ultraviolet region. S₀→S₂ is attributed to the superposition of the π - π^* local excitation in the direction from benzene ring to pyridine ring and the n- π^* local excitation in the direction from oxygen atom to pyridine ring. The π - π^* local excitation from benzene ring to pyridine ring is S₀→S₄. The superposition of π -n local excitation from benzene to carbon and n-n local excitation from oxygen to carbon are excited by S₀→S₁₁. S₀→S₁₄ is charge-transfer excitation and contributed by the superposition of π - π^* in the direction from benzene ring to pyridine ring and n- π^* in the direction from oxygen atom to pyridine ring. This work is significant for understanding the basic properties of mer-Alq₃ and the mechanisms of electron excitations. It provides a deeper insight into the luminescence mechanism of mer-Alq₃, thus playing a guidance role in further improving the luminescence efficiency and regulating the spectral range of the light-emitting mer-Alq₃.

Keywords: density functional theory, mer-Alq₃, spectral properties, excited state**PACS:** 31.15.ee, 31.15.vq, 33.15.-e, 33.20.-t**DOI:** 10.7498/aps.69.20191453

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61871451), the Natural Science Foundation for Young Scientists of Sichuan Province, China (Grant No. 2017JQ0021), and the Awards of the Ministry of Science and Technology and the Natural Science Foundation of Guizhou Education University, China (Grant No. QKHPTRC[2017]5790-03).

[†] Corresponding author. E-mail: sijie.zhang@scu.edu.cn