

# 氧桥连四苯乙烯衍生物发光性质的理论研究

朱国正 巩光帅 宋晓娟 褚赛 张天

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

**摘要** 基于第一性原理计算,我们研究了两种氧桥连四苯乙烯衍生物 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 的发光性质. 我们发现, *cis*-2OTPE 的发光量子效率比 *gem*-2OTPE 低. *cis*-2OTPE 相比于 *gem*-2OTPE 更为扭曲的几何结构和更大的结构形变, 分别减慢了辐射衰减过程和加快了无辐射衰减过程. 研究结果可以为四苯乙烯类有机发光材料的分子设计提供理论依据.

**关键词** 四苯乙烯; 辐射衰减; 无辐射衰减

**中图分类号** O641.12

**文献标识码** A

## 0 引言

近年来,有机发光材料广泛应用于有机显示、化学传感和生物成像等光电领域<sup>[1-3]</sup>. 与传统的荧光化合物相比,具有聚集诱导发光(AIE)效应的分子溶液下不发光或者发光很弱,而聚集后发光显著增强<sup>[4]</sup>. 四苯乙烯(TPE)是 AIE 化合物中的典型代表,溶液下几乎不发光<sup>[5]</sup>. 通过在 TPE 分子骨架上增添取代基或修饰分子结构可以改变其发光效率,如利用桥连作用连接苯环. 根据所连接苯环位置的不同,桥连 TPE 有两种方式:*gem*(同时桥连双键端点的两个苯环)和 *cis*(同时桥连双键一侧的两个苯环). 当用二甲甲基连接苯环时,溶液下 *gem*-2ETPE 和 *cis*-2ETPE 均不发光<sup>[6]</sup>;当用较长的间苯二甲醚基连接时, *cis*-2mDBTPE 发光, *gem*-2mDBTPE 不发光<sup>[7]</sup>;而用较短的氧原子连接苯环时, *gem*-2OTPE 发光<sup>[8]</sup>, *cis*-2OTPE 的发光性质尚未报道. 由此可见,桥连方式和桥的长度对 TPE 衍生物的发光性质都有影响. 本文选取 2OTPE 为研究对象,从理论上对比研究溶液下 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 分子(如图 1 所示)的发光性质,从而得出不同桥连方式对 2OTPE 发光效率影响的一般规律. 我们将从第一性原理出发,采用热振动关联函数耦合的极化连续介质模型(PCM)方法,计算溶液下 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 的电子结构和激发态性质.

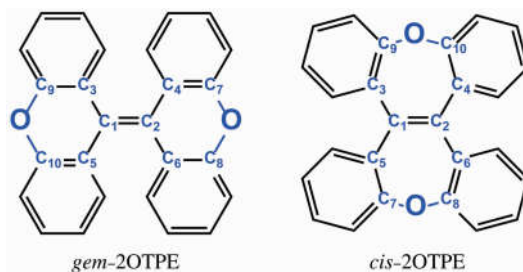


图 1 分子结构

## 1 理论部分

我们使用密度泛函理论(DFT)<sup>[9,10]</sup>和含时密度泛函理论(TD-DFT)<sup>[11]</sup>方法分别对分子的基态( $S_0$ )和第一单重激发态( $S_1$ )进行了几何优化和电子结构计算. 泛函采用 PBE0<sup>[12]</sup>,基组选用 6-31G(d),这一计算水平描述有机化合物的单重激发态非常可靠<sup>[13]</sup>. 我们应用 Gaussian 16 软件包<sup>[14]</sup>中嵌入的极化连续介质模型(PCM)方法考虑了溶剂效应,且选择了与实验相一致的四氢呋喃(THF)溶液. 以 *cis*-2OTPE 为例,我们建立了如图 2 所示的溶剂化模型. 几何优化和频率计算均采用了平衡溶剂化方法<sup>[15]</sup>,而垂直激发能的计算则采用了特定态溶剂化方法<sup>[16]</sup>.

收稿日期:2019-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21703122)资助

通讯作者:张天,女,汉族,博士,讲师,研究方向:有机光电材料的理论与计算模拟, E-mail: tzhang@sdut.edu.cn.

分子的发光与否,取决于辐射和无辐射跃迁之间的竞争关系. 发光量子效率( $\Phi_f$ )的表达式为  $\Phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$ ,  $k_r$  为辐射跃迁速率常数,  $k_{nr}$  为无辐射跃迁速率常数.  $k_{nr}$  包括内转换速率常数( $k_{ic}$ )和系间窜越速率常数( $k_{isc}$ ). 大部分的有机分子具有 $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ 的跃迁特征, 自旋-轨道耦合常数(SOC)非常小<sup>[17]</sup>, 因此  $k_{isc}$  可忽略不计. 由爱因斯坦自发辐射关系, 可以得到  $k_r$  的计算公式<sup>[18,19]</sup>

$$k_r = \frac{fE_{\text{vert}}^2}{1.499 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-2}}, \quad (1)$$

其中  $f$  是激发态无量纲的振子强度,  $E_{\text{vert}}$  是以  $\text{cm}^{-1}$  为单位的激发态到基态的垂直激发能,  $k_r$  的单位是  $\text{s}^{-1}$ . 在费米黄金规则的框架下,  $k_{nr}$  的解析表达式为<sup>[20]</sup>

$$k_{nr} = \sum_{kl} \frac{1}{\hbar^2} R_{kl} \int_{-\infty}^{\infty} [e^{i\omega_{if}t} Z_i^{-1} \rho_{ic,kl}(t, T)] dt, \quad (2)$$

其中  $\rho_{ic,kl}(t, T)$  是关联函数,  $Z_i$  是配分函数. 基于  $S_0(S_1)$  态的电子结构和振动信息,  $k_{nr}$  可以通过 MOMAP 程序<sup>[21]</sup> 计算得到.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构

2OTPE 的发光性质与 C=C 双键的扭转、苯环的旋转以及桥连部位的结构形变密切相关. 因此在表 1 中我们列出了与上述扭转、旋转和形变相关的重要二面角  $C_5-C_1-C_2-C_6$ ,  $C_1-C_2-C_6-C_8$ ,  $C_1-C_3-C_9-O$  和  $C_3-C_9-O-C_{10}$  的几何参数. 可以看出, 在  $S_0$  和  $S_1$  态的跃迁过程中, 对于 C=C 双键的扭转 ( $C_5-C_1-C_2-C_6$ ), *gem*-2OTPE 转动了  $8.34^\circ$ , *cis*-2OTPE 则没有发生变化. 由此, 我们推断 *cis* 的桥连方式可以更好地固定 C=C 双键. 对于苯环的旋转 ( $C_1-C_2-C_6-C_8$ ), *gem*-2OTPE 改变了  $11.67^\circ$ , 而 *cis*-2OTPE 仅发生了  $4.56^\circ$  的变化, 说明 *cis* 的桥连方式可以更多地限制苯环的旋转. 相比于其他的桥连方式(如二亚甲基、间苯二甲醚基等), 较短的氧桥所产生的张力可以使桥连部位产生较大的结构形变. 分析与之相关的  $C_1-C_3-C_9-O$  和  $C_3-C_9-O-C_{10}$ , 可以发现 *gem*-2OTPE 分别扭转了  $0.54^\circ$  和  $3.65^\circ$ , 而 *cis*-2OTPE 分别扭转了  $3.66^\circ$  和  $13.28^\circ$ , 说明 *cis* 的桥连方式大大增加了桥连部位的结构形变. 为了更好地比较两分子在  $S_0$  和  $S_1$  态之间整体的结构变化程度, 我们计算了它们的均方根位移(RMSD). RMSD 的定义为

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^{N_{\text{atom}}} [(x_i - x'_i)^2 + (y_i - y'_i)^2 + (z_i - z'_i)^2]},$$

其中  $i$  循环所有原子,  $x_i$  和  $x'_i$  分别是第  $i$  个原子在  $S_0$  和  $S_1$  态平衡构型中的  $x$  坐标,  $y, z$  类似. RMSD 可以通过 VMD 程序<sup>[22]</sup> 计算得到, *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 的 RMSD 数值分别为  $0.121\text{\AA}$  和  $0.216\text{\AA}$ , 说明跃迁过程中 *cis*-2OTPE 比 *gem*-2OTPE 的分子整体结构变化程度更大, 从而在无辐射衰减过程中的结构弛豫程度更大. 此外, 通过比较  $S_0/S_1$  的绝对数值, 我们发现 *cis*-2OTPE 基态/激发态的平衡构型相比于 *gem*-2OTPE 更为扭曲.

表 1 代表性二面角数据

	$S_0$	$S_1$	$\Delta$	$S_0$	$S_1$	$\Delta$
	<i>gem</i> -2OTPE			<i>cis</i> -2OTPE		
$C_5-C_1-C_2-C_6$	-2.50	5.84	8.34	0.00	0.00	0.00
$C_1-C_2-C_6-C_8$	-140.11	-151.78	11.67	-41.64	-37.08	4.56
$C_1-C_3-C_9-O$	4.08	3.54	0.54	1.48	5.14	3.66
$C_3-C_9-O-C_{10}$	32.00	28.35	3.65	71.10	57.82	13.28

注: 以度为单位,  $S_0/S_1$  和  $\Delta$  分别表示  $S_0/S_1$  态平衡构型的几何参数和它们之间的差.

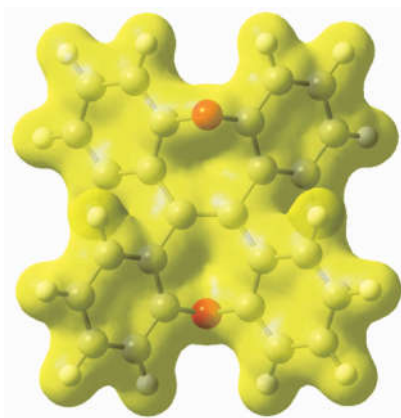


图 2 PCM 模型的建立

## 2.2 跃迁性质

我们将 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 的垂直激发能( $\Delta E_{\text{vert}}$ )、电子跃迁偶极矩( $\mu$ )、振子强度( $f$ )和跃迁成分(HOMO $\rightarrow$ LUMO)列于表 2 中. 计算所得的 *gem*-2OTPE 的  $\Delta E_{\text{vert}}$  与已有实验(exp.)上测得的最大吸收(abs.)和发射(emi.)峰值吻合较好,最大偏差仅为 0.03 eV. 而理论预测的 *cis*-2OTPE 的最大吸收和发射峰相比于 *gem*-2OTPE 有着明显的蓝移. 从表 2 可知,跃迁主要成分是 HOMO $\rightarrow$ LUMO. HOMO 和 LUMO 的能级、能隙以及电子密度轮廓图如图 3 所示. HOMO 和 LUMO 分别表现为  $\pi$  和  $\pi^*$  特性. *cis*-2OTPE 的能隙比 *gem*-2OTPE 大,这是因为 *cis*-2OTPE 的几何结构更为扭曲. *cis*-2OTPE 的  $\mu$  和  $f$  均小于 *gem*-2OTPE,进一步说明了 *cis*-2OTPE 分子骨架的共轭程度不如 *gem*-2OTPE.

表 2 垂直激发能( $\Delta E_{\text{vert}}$ )、实验值(exp.)、电子跃迁偶极矩( $\mu$ )、振子强度( $f$ )和跃迁成分(HOMO $\rightarrow$ LUMO)

		$\Delta E_{\text{vert}}/\text{eV}$	exp./eV	$\mu$	$f$	HOMO $\rightarrow$ LUMO
<i>gem</i> -2OTPE	abs.	3.40(365 nm)	3.40(365 nm)	5.40 D	0.38	98.2%
	emi.	2.63(471 nm)	2.66(466 nm)	5.71 D	0.32	98.8%
<i>cis</i> -2OTPE	abs.	3.80(326 nm)	N. A.	4.63 D	0.31	97.2%
	emi.	2.74(453 nm)	N. A.	5.48 D	0.21	97.0%

## 2.3 发光效率和重整能

*gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 的  $k_r$ 、 $k_w$  和  $\Phi_f$  如表 3 所示. *gem*-2OTPE 的  $\Phi_f$  计算值比实验值略大,这或许可以归咎为计算的溶剂化模型非显性溶剂模型. 根据公式(1), $k_r$  与  $\Delta E_{\text{vert}}$  的平方和  $f$  成正比. 由表 2 可知,*cis*-2OTPE 的  $\Delta E_{\text{vert}}$  大于 *gem*-2OTPE,但  $f$  小于 *gem*-2OTPE. 由于  $f$  的减小占主导,故 *cis*-2OTPE 的  $k_r$  比 *gem*-2OTPE 略小. 由于 *cis*-2OTPE 桥连部位的结构形变程度更大,导致该分子有较多的能量被其无辐射跃迁过程中的分子内运动所消耗,从而有着较大的  $k_w$ . 根据  $\Phi_f$  的表达式,*cis*-2OTPE 的  $k_r$  数值的减小及  $k_w$  数值的增大使其  $\Phi_f$  相比于 *gem*-2OTPE 更小.

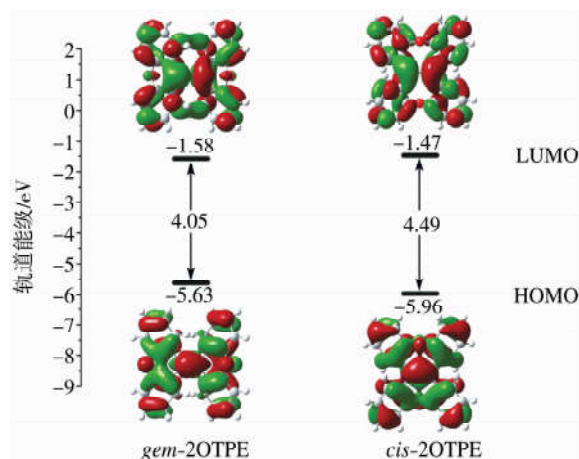


图 3 基态平衡构型下前线分子轨道的能级、能隙和电子云密度轮廓图

表 3 辐射速率( $k_r$ )、无辐射速率( $k_w$ )和荧光量子产率( $\Phi_f$ )(括号为实验值)

	$k_r/\text{s}^{-1}$	$k_w/\text{s}^{-1}$	$\Phi_f$
<i>gem</i> -2OTPE	$9.6 \times 10^7$	$6.2 \times 10^7$	60.7% (30.1%)
<i>cis</i> -2OTPE	$6.8 \times 10^7$	$5.0 \times 10^8$	12.0% (N. A.)

为了更深入地理解激发态能量的无辐射衰减过程,我们将总重整能 $\lambda$ 分解到分子的  $3N-6$  个振动模式(如图 4 所示). 重整能表征了模式接收激发态电子能量的能力. 在位移谐振子近似下,每个正则模式的重整能 $\lambda_j$ 可以表示为

$$\lambda_j = \hbar S_j \omega_j = \frac{1}{2} D_j^2 \omega_j^2,$$

其中  $S_j$  是第  $j$  个模式的黄昆因子, $D_j$  是两个电子态之间的模式位移. 所有正则模式 $\lambda_j$ 的和即为总重整能 $\lambda$ . 从图中可以看出,低频振动区( $< 300 \text{ cm}^{-1}$ )和低频振动区( $1600-1800 \text{ cm}^{-1}$ )是激发态能量无辐射衰减过程中的两个重要耗散通道. 低频振动区 *cis*-2OTPE 的重整能贡献明显高于 *gem*-2OTPE, *gem*-2OTPE 中贡献较大的位于  $125 \text{ cm}^{-1}$  处的振动模式类似鸟儿的振翅运动, *cis*-2OTPE 中贡献较大的位于  $81 \text{ cm}^{-1}$  和  $232 \text{ cm}^{-1}$  类似剪子的剪式运动,都是由氧桥所连接的两个苯环对中心氧原子挤压所引起的. 而高频振动区 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 对重整能的贡献相似, *gem*-2OTPE 中贡献较大的模式位于  $1653 \text{ cm}^{-1}$  和  $1687 \text{ cm}^{-1}$  处, *cis*-2OTPE 中贡献较大的位于  $1629 \text{ cm}^{-1}$  处,都属于 C=C 双键伸缩和苯环的 C-H 面内弯曲运动. 因此,低

频振动区更多的能量弛豫使得 *cis*-2OTPE 的无辐射衰减速率相比于 *gem*-2OTPE 更快.

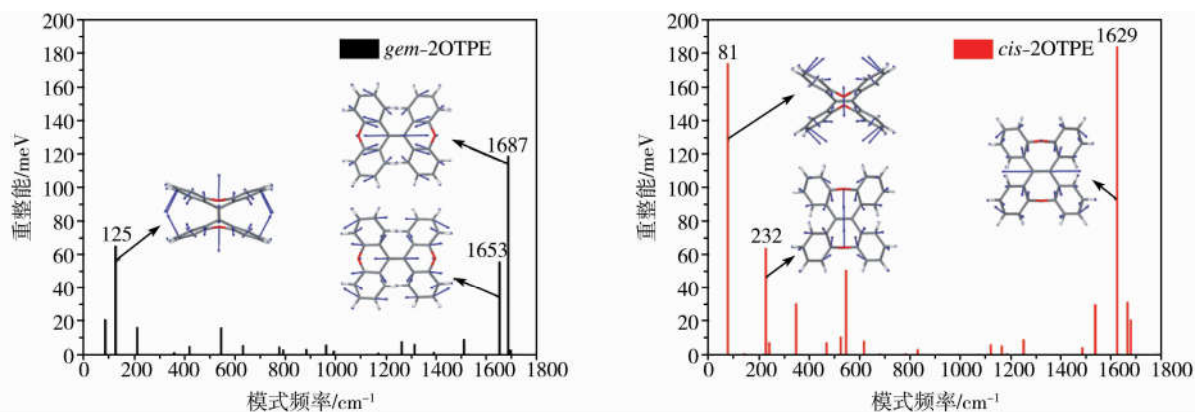


图4 不同振动模式对总重整能的贡献

### 3 结论

采用热振动关联函数耦合的极化连续介质模型方法,我们从理论上研究了两种氧桥连四苯乙烯衍生物 *gem*-2OTPE 和 *cis*-2OTPE 在溶液中的发光过程.研究表明,*cis*-2OTPE 相比于 *gem*-2OTPE 更为扭曲的几何结构使其分子骨架的共轭程度降低,辐射跃迁速率减小.尽管 *cis*-2OTPE 可以更好地固定 C-C 双键并更多地限制苯环的旋转,但较短的氧桥也增加了桥连部位的结构形变,从而导致低频振动区有更多的激发态能量以无辐射衰减方式消耗.辐射衰减过程的减慢和无辐射衰减过程的加快使得 *cis*-2OTPE 的发光量子效率比 *gem*-2OTPE 低.

### 参 考 文 献

- [1] 陈志伟,宓秀娜,王昱皓,等.基于硫修饰芳香羧酸配体的一维 Cd 配合物:合成、结构及荧光传感性质[J].聊城大学学报(自然科学版),2018,31(4):83-93.
- [2] 侯怡宁,申铜飞,岳巧丽.基于桑色素为荧光探针检测洗衣粉中的磷酸根[J].聊城大学学报(自然科学版),2016,29(4):14-18.
- [3] 任姿静,张迎红,吕鑫,等.竞争免疫荧光分析法高灵敏、高选择性检测赭曲霉毒素[J].聊城大学学报(自然科学版),2019,32(6):66-70.
- [4] Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-silole[J]. Chem Commun, 2001, 1740-1741.
- [5] Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(11):5361-5388.
- [6] Cai Y, Du L, Samedov K, et al. Deciphering the working mechanism of aggregation-induced emission of tetraphenylethylene derivatives by ultrafast spectroscopy[J]. Chem Sci, 2018, 9(20):4662-4670.
- [7] Xiong J, Yuan Y, Wang L, et al. Evidence for aggregation-induced emission from free rotation restriction of double bond at excited state[J]. Org Lett, 2018, 20(2):373-376.
- [8] Shi J, Chang N, Li C, et al. Locking the phenyl rings of tetraphenylethylene step by step: understanding the mechanism of aggregation-induced emission[J]. Chem Commun, 2012, 48:10675-10677.
- [9] Parr R G, Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules[M]. New York:Oxford Science Publication, 1989.
- [10] Dreizler R M, Gross E K U. Density Functional Theory[M]. Heidelberg:Springer-Verlag, 1990.
- [11] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. Phys Rev Lett, 1984, 52(12):997-1002.
- [12] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model[J]. J Chem Phys, 1999, 110(13):6158-6170.
- [13] Jacquemin D, Wathelet V, Perpète E A, et al. Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules[J]. J Chem Theory Comput, 2009, 5(9):2420-2435.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian16 Revision B. 01[CP]. Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2016.
- [15] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models[J]. Chem Rev, 2005, 105(8):2999-3094.
- [16] Improta R, Barone V, Scalmani G, et al. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution[J]. J Chem Phys, 2006, 125(5):054103.

- [17] Klessinger M, Michl J. Excited states and photo-chemistry of organic molecules[M]. New York: Wiley-VCH Publishers, 1995.
- [18] Wolf E. Progress in optics[M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1977.
- [19] Turro N J, Ramamurthy V, Scaiano J C. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules[M]. Sausalito: University Science Books, 2010.
- [20] Niu Y L, Peng Q, Deng C M, et al. Theory of excited state decays and optical spectra: application to polyatomic molecules[J]. J Phys Chem A, 2010, 114(30): 7817-7831.
- [21] Niu Y L, Li W Q, Peng Q, H, et al. MOlecular MAterials Property Prediction Package (MOMAP) 1.0: a software package for predicting the luminescent properties and mobility of organic functional materials[J]. Mol Phys, 2018, 116(7-8): 1078-1090.
- [22] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. J Mol Graph Model, 1996, 14(1): 33-38.

# Theoretical Study on the Optical Emission Properties of Oxygen-Bridged Tetraphenylethylene Derivatives

ZHU Guo-zheng GONG Guang-shuai SONG Xiao-juan  
CHU Sai ZHANG Tian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract** We investigate the optical emission properties of two oxygen-bridged tetraphenylethylene derivatives, namely *gem*-2OTPE and *cis*-2OTPE, at first-principles level. It is found that the emission quantum efficiency of *cis*-2OTPE is lower than *gem*-2OTPE. Compared to *gem*-2OTPE, the more twisted geometric structure and greater structural deformation of *cis*-2OTPE, respectively slows down its radiative decay process and accelerates the non-radiative one. Our theoretical study provides strategy for the molecular design of organic light-emitting materials based on the tetraphenylethylene skeleton.

**Key words** tetraphenylethylene; radiative decay; non-radiative decay