

从二苯胺到咔唑取代: 茈类化合物发光性质的理论研究

宋晓娟 褚 赛 巩光帅 王传增 赵保忠 张莉莉 张 天

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

摘 要 我们从第一性原理出发, 对比研究了两种 D-A 型茈类化合物 2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的发光性质. 研究发现, 理论计算的 2DPA-PY 的发光性质与实验结果一致, 而理论预测的 2CBZ-PY 的发光波长相比于 2DPA-PY 蓝移且发光效率更高. 将给体从二苯胺替换为咔唑, 可以增大 S_0 和 S_1 之间的能隙, 从而加快辐射衰减过程和减慢无辐射衰减过程. 研究结果可以为茈类有机发光材料的分子设计提供理论参考.

关键词 茈; 二苯胺; 咔唑; 发光性质

中图分类号 O641.12

文献标识码 A

0 引言

茈是由四个苯环稠合而成的多环芳烃, 最初被用于合成染料^[1]. 现如今, 茈类化合物在有机电子、化学传感和生物成像等领域都得到了广泛应用^[2,3]. 为了进一步开发高效的有机光电子器件, 调控茈类化合物的发光性质引起了研究工作者的兴趣. Yamato 等人报道了一种给体-受体(D-A)型茈类荧光分子, D为二苯胺(DPA), A为叔丁基茈(PY), 即 2DPA-PY(如图1所示). 实验结果表明, 在二氯甲烷溶液中 2DPA-PY 的荧光量子产率(Φ_f)为 82.0%, 且在 DPA 的苯环对位引入给电子基团(Me, *t*Bu, OMe), 可以调控衍生物的发光颜色从蓝色到黄色^[4]. 然而, 溶液下衍生物的 Φ_f 却随着取代基给电子能力的增强而减小. 最近, 我们又在相同位置添加了吸电子基团(F, CF_3 , CN)并开展了第一性原理研究, 发现溶液下衍生物的 Φ_f 随着取代基吸电子能力的增强而增强, 还预测出 CN 衍生物的 Φ_f 最高可以达到 89.6%^[5]. 由此可见, 通过降低 D-A 型分子中给体的给电子能力, 可以有效提高溶液下这类化合物的 Φ_f . 本文我们不再沿用 DPA 的给体, 而是将其直接替换为给电子能力更弱的咔唑(CBZ)^[6,7], 即设计出 2CBZ-PY(如图1所示), 以期得到更高的发光效率. 通过对比研究 2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的电子结构和激发态性质, 从而得出这类 D-A 型茈类化合物分子结构和发光性能之间的关系.

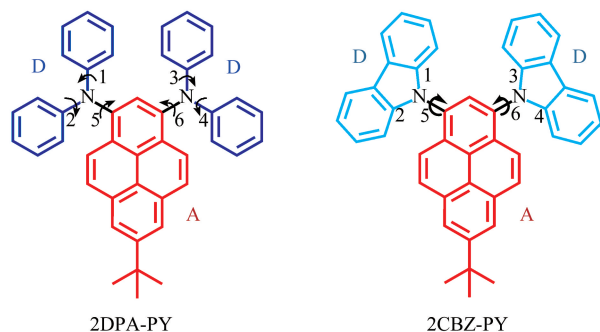


图1 D-A 型茈类化合物的分子结构

1 理论部分

我们分别采用密度泛函理论(DFT)^[8,9]和含时密度泛函理论(TD-DFT)^[10]对分子的基态(S_0)和第一单重激发态(S_1)进行电子结构计算. 使用 PBE0^[11]泛函和 6-31G(d)基组进行结构优化, 该计算水平已成功应用于描述有机荧光分子的单重激发态^[12,13]. 然而, 由于 PBE0 这类传统泛函往往会低估分子内电子转移(ICT)态的激发能^[14], 所以我们在 PBE0 优化好的几何结构基础上, 再用 MPW1B95^[15]/6-31G(d)水平计算

收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21703122); 山东省自然科学基金项目(ZR2019BB067)资助

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

分子的跃迁性质. 二氯甲烷的溶剂化效应通过极化连续介质模型(PCM)来模拟. 上述计算是在 Gaussian 16 软件^[16]中完成的. 基于上述计算得到的电子结构和振动信息, 我们再用热振动关联函数方法计算振动分辨的吸收、发射光谱和发光量子效率.

辐射跃迁速率常数(k_r)和无辐射跃迁速率常数(k_{nr})共同决定分子的发光效率, 即 $\Phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} =$

$\frac{k_r}{k_r + k_{ic} + k_{isc}}$. 其中 k_{ic} 是内转换速率常数, k_{isc} 是系间窜越速率常数. 我们之前的研究表明这类 D-A 型茈萘类化

合物 S_1 和 T_1 态之间的自旋-轨道耦合常数(SOC)非常小($0.12-0.34 \text{ cm}^{-1}$)^[5], 故 k_{isc} 可以忽略不计.

吸收光谱和发射光谱的解析表达式^[17]可以分别写作

$$\sigma_{ab}^{FC}(\omega, T) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar c} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega_{fi})t} Z_i^{-1} \rho_{ab,0}^{FC}(t, T) dt, \quad (1)$$

$$\sigma_{em}^{FC}(\omega, T) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_{if})t} Z_i^{-1} \rho_{em,0}^{FC}(t, T) dt, \quad (2)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}_0$ 是在弗兰克-康登近似下的电子跃迁偶极矩, $\rho_{ab,0}^{FC}(t, T)$ 和 $\rho_{em,0}^{FC}(t, T)$ 是吸收和发射过程的热振动关联函数, Z_i 是配分函数. k_r 可以通过对发射光谱 $\sigma_{em}^{FC}(\omega, T)$ 进行积分得到

$$k_r(T) = \int \sigma_{em}^{FC}(\omega, T) d\omega. \quad (3)$$

基于费米黄金规则得到的 k_{nr} 表达式^[17, 18]可以写作

$$k_{nr}(T) = \sum_{kl} \frac{1}{\hbar} R_{kl} \int_{-\infty}^{\infty} [e^{i\omega_{if}t} Z_i^{-1} \rho_{ic,kl}(t, T)] dt, \quad (4)$$

其中 $\rho_{ic,kl}(t, T)$ 是内转换过程的热振动关联函数, Z_i 是配分函数. R_{kl} 表示非绝热电子耦合矩阵元, 可以根据林圣贤等人的一阶微扰理论^[19]得到. 为确保关联函数的收敛, 两分子 k_{nr} 的计算均采用了洛伦兹展宽(FWHM=10.62 cm^{-1}). k_r 和 k_{nr} 是在 MOMAP 程序^[20]中计算得到的.

2 结果与讨论

2.1 几何结构

2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的激发态性质与其在 S_0 和

S_1 的结构差异密切相关. 为了进行直观的比较, 我们叠合了它们在 S_0 和 S_1 态的几何结构, 并通过 VMD 程序^[21]计算了两者的均方根位移(RMSD)(如图 2 所示). RMSD 用于定量表征两个态之间的几何偏差, 其定

义式为 $\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n [(x_i - x_i')^2 + (y_i - y_i')^2 + (z_i - z_i')^2]}$, 其中, $x_i - x_i'$ 是指第 i 个原子在 S_0 和

S_1 态平衡构型下 x 轴方向的差值, $y_i - y_i'$ 和 $z_i - z_i'$ 则分别表示其在 y 轴和 z 轴方向的差值, $i=1, 2, 3, \dots,$

n (n 为该分子的原子个数). 我们以 DPA 和 CBZ 为例, 将两分子取代基部分的原子坐标列于表 1 中. 从图 2

的几何结构对比图和 RMSD 数值可以看出, 在从 S_0 到 S_1 的跃迁过程中, 2CBZ-PY 比 2DPA-PY 的结构变化

更明显. 在表 2 中我们列出了图 1 所示的六个重要二面角的几何参数, 包括 D 骨架内部的苯环转动角(1、2、

3、4 位)及 D 和 A 骨架相连部位的扭转角(5、6 位), S_0/S_1 和 Δ 分别表示分子在 S_0/S_1 平衡构型下的结构参

数和它们之间的差值. 可以看出, 从 S_0 到 S_1 , 2CBZ-PY 的 5、6 位扭转角变化最大, 分别是 9.13° 和 8.85° , 而

它的其他四个二面角和 2DPA-PY 的六个二面角却变化较小($<3^\circ$).

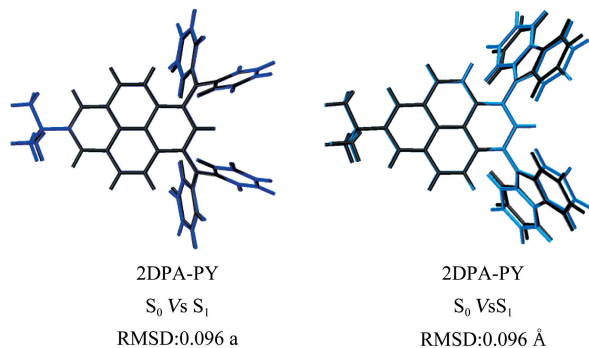


图 2 S_0 (黑色)和 S_1 (蓝色)的几何结构对比图

表 1 取代基部分的原子坐标

<i>i</i>	原子	DPA S ₀			DPA S ₁			<i>i</i>	原子	CBZ S ₀			CBZ S ₁		
		<i>x_i</i>	<i>y_i</i>	<i>z_i</i>	<i>x_i'</i>	<i>y_i'</i>	<i>z_i'</i>			<i>x_i</i>	<i>y_i</i>	<i>z_i</i>	<i>x_i'</i>	<i>y_i'</i>	<i>z_i'</i>
58	N	1.592	2.427	0.127	1.642	2.419	0.194	56	N	1.526	2.423	0.156	1.551	2.412	0.108
59	C	2.707	2.603	-0.722	2.717	2.598	-0.699	57	C	2.401	2.919	-0.803	2.519	2.832	-0.798
60	C	2.614	2.224	-2.068	2.575	2.197	-2.036	58	C	2.691	2.416	-2.071	2.899	2.245	-2.004
61	H	1.679	1.820	-2.444	1.628	1.782	-2.367	59	H	2.218	1.511	-2.440	2.433	1.329	-2.353
62	C	3.707	2.367	-2.915	3.632	2.343	-2.923	60	C	3.605	3.120	-2.846	3.886	2.884	-2.747
63	H	3.616	2.067	-3.956	3.506	2.037	-3.958	61	H	3.851	2.751	-3.838	4.204	2.450	-3.690
64	C	4.905	2.902	-2.444	4.844	2.890	-2.498	62	C	4.213	4.295	-2.377	4.472	4.078	-2.304
65	C	4.998	3.283	-1.107	4.988	3.285	-1.169	63	C	3.915	4.792	-1.114	4.075	4.667	-1.104
66	H	5.928	3.692	-0.721	5.932	3.697	-0.822	64	H	4.384	5.704	-0.755	4.523	5.600	-0.774
67	C	3.916	3.128	-0.247	3.939	3.137	-0.269	65	C	3.001	4.102	-0.313	3.091	4.042	-0.342
68	H	4.006	3.411	0.797	4.065	3.423	0.771	66	C	1.564	3.261	1.265	1.503	3.329	1.153
69	C	1.360	3.289	1.221	1.395	3.329	1.233	67	C	0.875	3.151	2.472	0.724	3.292	2.310
70	C	0.896	2.785	2.442	0.847	2.875	2.444	68	H	0.191	2.328	2.657	0.029	2.479	2.493
71	H	0.742	1.716	2.556	0.668	1.813	2.579	69	C	1.098	4.134	3.429	0.876	4.335	3.216
72	C	0.634	3.646	3.503	0.557	3.777	3.460	70	H	0.575	4.074	4.379	0.281	4.338	4.125
73	H	0.273	3.234	4.442	0.139	3.410	4.393	71	C	1.983	5.197	3.194	1.784	5.377	2.983
74	C	0.842	5.017	3.375	0.807	5.138	3.294	72	C	2.670	5.296	1.991	2.573	5.395	1.835
75	C	1.309	5.521	2.162	1.349	5.592	2.090	73	H	3.359	6.118	1.814	3.288	6.196	1.669
76	H	1.469	6.589	2.040	1.537	6.652	1.943	74	C	2.465	4.321	1.011	2.436	4.363	0.910
77	C	1.558	4.672	1.090	1.637	4.704	1.064	75	H	2.133	5.949	3.964	1.880	6.176	3.712
78	H	1.904	5.076	0.143	2.032	5.068	0.121	76	H	4.923	4.820	-3.010	5.240	4.552	-2.906
79	H	0.642	5.685	4.208	0.580	5.839	4.092								
80	H	5.755	3.019	-3.110	5.669	3.003	-3.195								

表 2 重要二面角(以度为单位)

	S ₀	S ₁	Δ	S ₀	S ₁	Δ
	2DPA-PY			2CBZ-PY		
1	42.44	41.51	0.93	-4.69	-5.45	0.76
2	27.33	24.52	2.81	3.22	1.34	1.88
3	-42.67	-41.17	1.50	4.78	5.76	0.98
4	-27.27	-24.84	2.43	-3.38	-1.66	1.72
5	63.75	62.05	1.70	-72.85	-63.72	9.13
6	-63.66	-61.63	2.03	73.97	65.12	8.85

2.2 跃迁性质

在表 3 中我们列出了 2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的跃迁性质, 计算所得的 2DPA-PY 的垂直激发能 ΔE_{vert} 与已有实验值(exp.)吻合地很好, 计算值与实验测得的吸收和发射峰的偏差仅分别为 0.08 eV 和 0.01 eV, 斯托克斯位移(即吸收和发射峰能量的差值)为 0.27 eV. 而与 2DPA-PY 相比, 理论预测的 2CBZ-PY 的吸收和发射峰均发生了蓝移, 且斯托克斯位移更大, 为 0.32 eV. 从表 3 可知, 它们的跃迁成分主要是 HOMO→LUMO, 表现出明显的 ICT 特征(如图 3 所示). 2CBZ-PY 的 HOMO-LUMO 能差比 2DPA-PY 大, 因而发光波长会发生蓝移. 2CBZ-PY 的电子跃迁偶极矩 μ_0 小于 2DPA-PY, 表明其 HOMO 和 LUMO 轨道的重叠小于

2DPA-PY,这是由 CBZ 较大的位阻所引起的^[22].而两者的振子强度 f 却非常接近,这是因为 f 不仅与 μ_0^2 成正比,还与两个态之间的能量差成正比.尽管 2CBZ-PY 的 μ_0 小于 2DPA-PY, ΔE_{vert} 却大于 2DPA-PY.

表 3 垂直激发能(ΔE_{vert})、实验值(exp.)、电子跃迁偶极矩(μ_0)、振子强度(f)和跃迁成分(HOMO→LUMO)

		ΔE_{vert}	exp.	μ_0	f	HOMO→LUMO
2DPA-PY	吸收	2.91 eV(426 nm)	2.99 eV(414 nm)	6.78 D	0.51	96.9%
	发射	2.64 eV(470 nm)	2.65 eV(467 nm)	7.29 D	0.53	96.9%
2CBZ-PY	吸收	3.24 eV(382 nm)	N. A.	4.78 D	0.28	94.5%
	发射	2.92 eV(425 nm)	N. A.	6.82 D	0.52	94.9%

2.3 重整能

在跃迁过程中分子结构的变化程度和斯托克斯位移的大小与两个电子态交互转化过程中的重整能有关^[23].总重整能分为 λ_g 和 λ_e ,分别反映了基态和激发态势能面上的结构和振动弛豫程度.在位移谐振子近似下,每个振动模式的重整能 λ_j 可以表示为 $\lambda_j = \hbar S_j \omega_j = \frac{1}{2} D_j^2 \omega_j^2$, S_j 是黄昆因子, D_j 是模式位移,所有模式 λ_j 的加和为 $\lambda_{g(e)}$.上述模式分析是在 MOMAP 程序中的 EVC 模块中实现的.2DPA-PY 的 λ_g 和 λ_e 分别是 133 meV 和 135 meV,2CBZ-PY 则分别为 160 meV 和 169 meV.2CBZ-PY 的 $\lambda_{g(e)}$ 比 2DPA-PY 大,意味着它在激发态弛豫过程中的结构变化程度更大.斯托克斯位移本质上是 λ_g 与 λ_e 的和,即 2CBZ-PY 的斯托克斯位移更大.由于 λ_g 和 λ_e 相近,我们以 λ_e 为例,将其分解到 3N-6 个振动模式(如图 4 所示).我们发现,

在低频振动区($< 200 \text{ cm}^{-1}$),2CBZ-PY 的重整能(33 meV)比 2DPA-PY(14 meV)高 19 meV,贡献最大的位于 20 cm^{-1} 处的振动模式属于 CBZ 的面外扭转运动.而在高频振动区($> 1400 \text{ cm}^{-1}$),2CBZ-PY 的重整能(80 meV)比 2DPA-PY(65 meV)高 15 meV,这些振动模式的类型主要是环的 C-C 伸缩和 C-H 面内弯曲运动.因此,2CBZ-PY 比 2DPA-PY 总重整能高的主要原因是其低频和高频振动区对 λ_e 的贡献都较大.

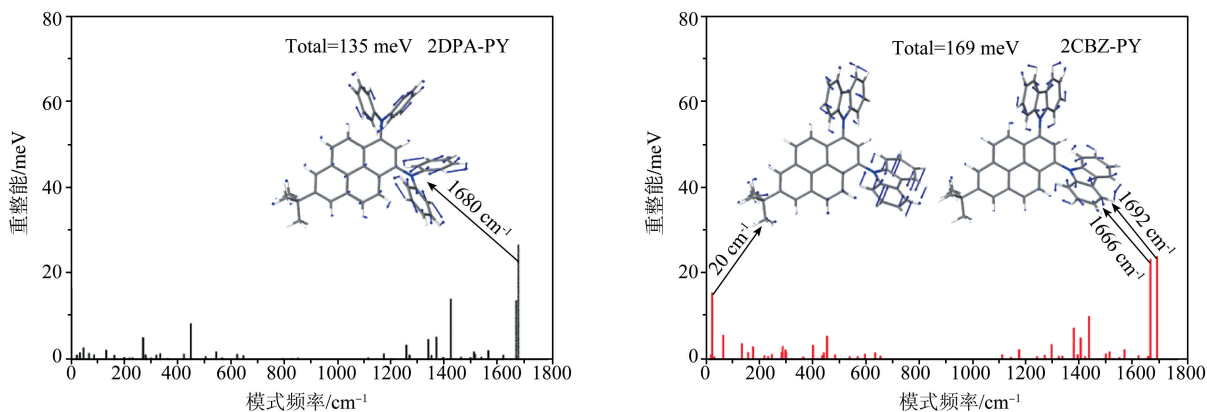


图 4 每个振动模式的重整能

2.4 发光效率

计算得到的室温下振动分辨的吸收和发射光谱如图 5 所示.谱线的展宽源于分子的振动结构和温度效应,计算中并没有额外引入展宽因子.2CBZ-PY 的吸收和发射光谱相对于 2DPA-PY 均发生了明显的蓝移,这与我们先前计算的垂直跃迁性质是一致的.在表 4 中我们列出了计算所得的 k_r 、 k_{nr} 和 Φ_f .2DPA-PY 的 Φ_f 计算值与已有实验值相差很小,这进一步说明了计算方法的合理性.理论预测的 2CBZ-PY 的 k_r 比 2DPA-PY 大, k_{nr} 比 2DPA-PY 小.由爱因斯坦自发辐射关系^[24,25]可知, k_r 与 f 和 ΔE_{vert} 的平方成正比.尽管 2CBZ-PY 的 f 与 2DPA-PY 非常接近(见表 3),但其 ΔE_{vert} 大于 2DPA-PY,故 2CBZ-PY 的 k_r 大.为了更深入地理解它们的无辐射衰减过程,我们画出了两者的无辐射谱线(如图 6 所示).当能隙 ΔE 等于绝热激发能 ΔE_{ad}

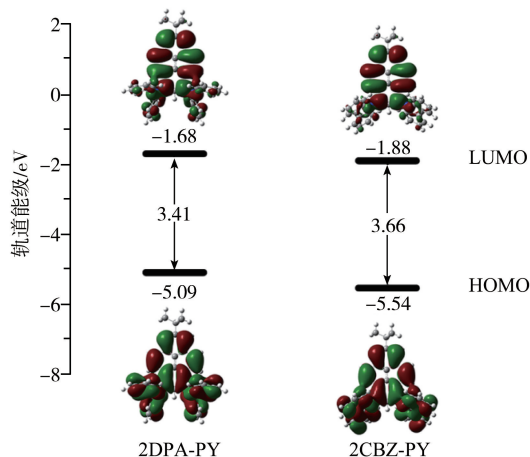


图 3 S_1 平衡构型下的前线分子轨道能级、能差和电子云密度轮廓图

时,对应的纵坐标即为 $\log(k_{nr})$. 根据能隙定律^[17,19],当 ΔE 足够大的时候, $\log(k_{nr})$ 几乎随着 ΔE 的增加而线性减小. 即 ΔE_{ad} 越大, k_{nr} 越小. 2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的 ΔE_{ad} 分别是 2.78 eV 和 3.07 eV,故 2CBZ-PY 的 k_{nr} 小. 因此,增大的 k_r 和减小的 k_{nr} 使得 2CBZ-PY 的 Φ_f 比 2DPA-PY 大,其计算值为 93.8%,比我们之前通过在 DPA 对位引入吸电子基团所得的衍生物还要高.

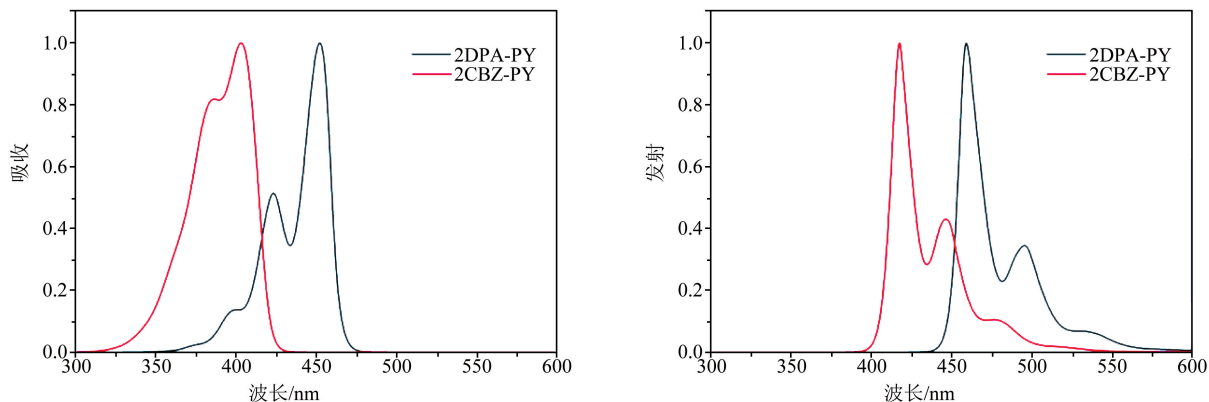


图5 室温下振动分辨的吸收光谱和发射光谱

表4 室温下的 k_r 、 k_{nr} 和 Φ_f (括号为实验值)

	k_r/s^{-1}	k_{nr}/s^{-1}	Φ_f
2DPA-PY	1.5×10^8	4.1×10^7	78.5% (82.0%)
2CBZ-PY	1.8×10^8	1.2×10^7	93.8% (N. A)

3 结论

本文采用热振动关联函数方法和极化连续介质模型,研究了溶液下两种 D-A 型芘类化合物 2DPA-PY 和 2CBZ-PY 的发光性质. 研究表明,将给体从二苯胺替换为给电子能力更弱的吡唑后,2CBZ-PY 比 2DPA-PY 的结构变化程度和斯托克斯位移更大. 通过对重整能的分析,我们找出了它们在激发态弛豫过程中的能量耗散通道. 2CBZ-PY 的发射波长相对于 2DPA-PY 蓝移,根据爱因斯坦自发辐射关系可得其辐射速率增大. 2CBZ-PY 的绝热激发能比 2DPA-PY 大,由能隙定律可知其无辐射速率减小. 加快的辐射过程和减慢的无辐射过程使得 2CBZ-PY 的发光效率比 2DPA-PY 更高,其理论预测值为 93.8%.

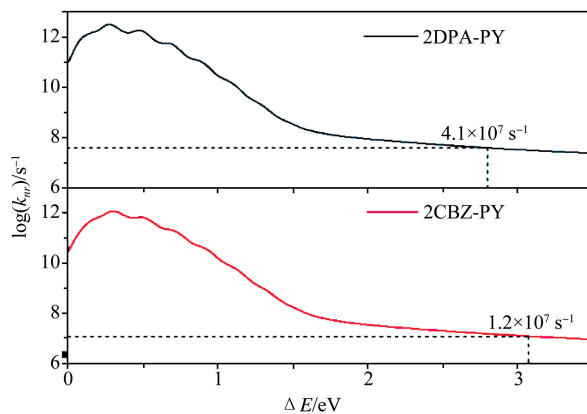


图6 无辐射速率 $\log(k_{nr})$ 与能隙 ΔE 的关系,垂直虚线指出了 ΔE_{ad} 的位置

参 考 文 献

- [1] Welham R D. The early history of the synthetic dye industry. I. The chemical history[J]. J Soc Dyers Color, 1963, 79(3): 98-105.
- [2] Islam M M, Hu Z, Wang Q S. Pyrene-based aggregation-induced emission luminogens and their applications[J]. Mater Chem Front, 2019, 3(3): 762-781.
- [3] 钟克利,郭宝峰,周雪,等. 基于芘的离子荧光化学传感器[J]. 化学进展, 2015, 27(9): 1230-1239.
- [4] Wang C Z, Ichianagi H, Sakaguchi K, et al. Pyrene-based approach to tune emission color from blue to yellow[J]. J Org Chem, 2017, 82(14): 7176-7182.
- [5] Zhang T, Chu S, Lin L L, et al. Substitution induced tunable emission of an airplane-like pyrene-based fluorophore: First-principles study[J]. Chem Phys Lett, 2019, 734, 136726.
- [6] 刘志强,曹宝霞,方奇,等. 氮硼为电子授受中心的 D- π -A 化合物的合成与上转换荧光[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2103-2108.
- [7] 万中全. 燃料敏化太阳能电池光电转换材料研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
- [8] Parr R G, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules[M]. New York: Oxford Science Publication, 1989.

- [9] Dreizler R M, Gross E K U. Density Functional Theory[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
- [10] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. Phys Rev Lett, 1984, 52(12): 997-1002.
- [11] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model[J]. J Chem Phys, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [12] 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.
- [13] 朱国正, 巩光帅, 宋晓娟, 等. 氧桥连四苯乙烯衍生物发光性质的理论研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(3): 57-61.
- [14] Dreuw A, Head-Gordon M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules[J]. Chem Rev, 2005, 105(11): 4009-4037.
- [15] Zhao Y, Truhlar D G. Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: the MPWB1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der waals interactions[J]. J Phys Chem A, 2004, 108(33): 6908-6918.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian16 Revision B.01[CP]. Gaussian Inc: Wallingford, CT, 2016.
- [17] 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.
- [18] Peng Q, Yi Y P, Shuai Z G, et al. Toward quantitative prediction of molecular fluorescence quantum efficiency: role of Duschinsky rotation[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(30): 9333-9339.
- [19] Lin S H. Rate of interconversion of electronic and vibrational energy[J]. J Chem Phys, 1966, 44(10): 3759-3767.
- [20] Niu Y L, Li W Q, Peng Q, 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.
- [21] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. J Mol Graph Model, 1996, 14(1): 33-38.
- [22] Peng Q, Fan D, Duan R H, et al. Theoretical study of conversion and decay processes of excited triplet and singlet states in a thermally activated delayed fluorescence molecule[J]. J Phys Chem C, 2017, 121: 13448-13456.
- [23] Wu Q Y, Zhang T, Peng Q, et al. Aggregation induced blue-shifted emission-the molecular picture from a QM/MM study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 5545-5552.
- [24] Wolf E. Progress in Optics[M]. AmsterDam: North-Holland Publishing Company, 1977.
- [25] Turro N J, Ramamurthy V, Scaiano J C. Modern Molecular Photochemistry of Organic molecules[M]. Sausalito: University Science Books, 2010.

Substitution from Diphenylamine to Carbazole: Theoretical Study on the Luminescent Properties of Pyrene-Based Compounds

SONG Xiao-juan CHU Sai GONG Guang-shuai WANG Chuan-zeng
ZHAO Bao-zhong ZHANG Li-li ZHANG Tian

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

Abstract We comparatively investigate the luminescent properties of two D-A type pyrene-based compounds, namely 2DPA-PY and 2CBZ-PY from first-principles. It is found that the theoretically calculated optical emission properties of 2DPA-PY agree well with the experiment, whereas those of 2CBZ-PY are predicted to be blue-shifted and brighter. Substitution of the donor from diphenylamine to carbazole enlarges the energy gap between S_0 and S_1 , thus accelerates its radiative decay process and slows down the non-radiative one. Our results provide a theoretical reference for the molecular design of pyrene-based organic luminescent materials.

Key words pyrene; diphenylamine; carbazole; luminescent properties