

分子模拟在有机聚合物电致发光材料设计中的应用

林 童, 贺庆国, 白凤莲
(中国科学院化学所, 北京 100080)

摘要:对聚合物分子模拟理论和一种较为精确的聚合物模拟方法-VEH 方法进行了简要的介绍。分子模拟计算的结果如能量结构、前线轨道能级、能带结构、跃迁能与电致发光相关的测定指标如导电性、氧化还原电位、光电子能谱、吸收与发射光谱、光氧化性、热稳定性相关联。并讨论了分子模拟辅助电致发光新材料设计上的应用。

关键词:量子化学模拟; 理论模拟; 有机电致发光材料; 聚合物电致发光材料

前言

量子化学模拟是化学领域和材料化学领域的重要的辅助工具,它能够通过对化合物的单原子及固体聚集态、晶体,甚至聚合物在真空及溶液及某些特殊表面进行理论计算和模拟。可以通过将这些结果与实际结果相关联,以深入理解化合物的化学结构与其性质的关系。并在此基础上,对它的结构进行模拟,将对新材料设计与开发起重要的指导意义^[1]。

对于新材料的研究与开发,通常要经过大量实验筛选,这种筛选经常是盲目的。量子化学辅助方法,可以作为新材料开发的一种有力辅助工具,即在对现有材料计算模拟的基础上,得出化学结构特性与实际测量指标的相关联系,以对新材料的研究进行预测和提出新的设计方案,达到有的放矢,缩短开发周期和开发效率的目的^[2]。

有机电致发光器件是分子学领域近年来发展起来的一个新的研究热点,具有很广阔的应用前景。电致发光材料主要分为有机小分子和共轭聚合物两种类型。对它们的研究与开发同样可以借助量子化学分子模拟技术。小分子的模拟完全可以借助染料或药物分子的模拟方法,而共轭大分子模拟则是一较为复杂的课题。模拟的主要目的是要得到材料化学结构与发光特性的相互关系,以便更加清楚地理解材料结构与发光波长、发光效率,发光层与相邻传输层之间的载流传输效率,分子结构与稳定性,分子结构与导电性等方面的关系。在此基础上设计新的合理的材料,开发新的材料。

本文对近年来与有机电致发光材料有关的共轭聚合物量子化学模拟研究情况作一简单的介绍和总结。

1 电致发光器件及其存在的问题:

有机电致发光器件是一种能够在电场作用下将电能转化为光能的器件。其基本原理为两端电极输入电子和空穴,电子、空穴在发光层复合,产生激子,激子发光即表现为电光效应。一个典型的

作者简介:林童,河南开封市人,1998 年获中科院感光化学所理学博士,同年进入中科院化学所从事博士后研究。曾从事药物合成、天然产物提取、分离与结构改造、染料合成与量子化学模拟等方面的研究。目前从事有机电致发光材料的设计与开发。曾在国内外核心期刊发表文章 20 多篇。

单层电致发光器件如图 1 所示,器件包括一个发光层和两个载流子输入电极三个部分。ITO 导电玻璃常用作空穴电极和发光窗口,低功函金属作为电子输入电极。详细论述见文献^[3-6]。

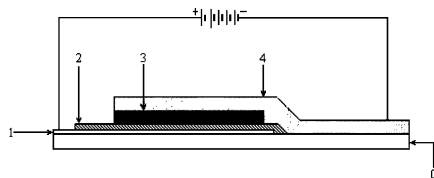


图 1 典型的单层电致发光器件示意图

0—玻璃基质;1—ITO 正极;2—发光聚合物;

3—金属负极;4—保护层

率、导电性、和对电、光和热的稳定性等。在特定发光波长下,高的电-光转换效率是器件高发光效率的内在基础;发光材料的导电性会影响载流子在发光层内的传输效率,同时还会影响到器件工作时产生热量的情况;有机层稳定性是影响器件寿命的主要方面。

器件结构的合理性主要是指器件传输层和发光层能带匹配的合理性。它是影响器件的外部发光效率和器件启动和工作电压因素。结构合理的器件意味着各层间接触面的能垒较小,这需要传输层与发光层间有合理的能级匹配,即低功函金属与发光层导带,ITO 的价带与发光层价带间的能级匹配。

有机 LEDs 的重要指标是发光波长与效率,其主要决定于有机发光层的化学结构与发光性能。目前的研究,器件综合性能较好的材料主要是以 8-羟基喹啉为主的小分子和以聚对-苯撑乙烯(PPV)为主的共轭聚合物及其衍生物^[6,7]。材料的能级如图 2 所示。

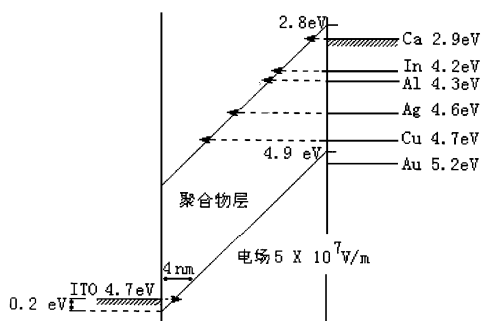


图 2 电致发光器件的能带示意图
及各种材料的费米能级位置

2 分子模拟

分子模拟对于有机 LEDs 材料的研究,主要涉及聚合物的化学结构和电子结构。其中包括现有发光材料的化学结构与发光性能、电子结构的关系,如何通过改变化学结构来控制聚合物发光特性与电子结构等。

由于组成聚合物的原子类型、键长、键角以及两面角等结构指标的变化都可能对发光特性和电子结构有较大的影响,因此对聚合物分子的模拟首先要从结构模拟开始。结构模拟可以用聚合物片段,也可以用第一个 Brillouin 带模拟无限重复单元结构^[8]。而电子结构、能带的模拟只能基于后者。模拟可以用不同的方法,如分子力学对化学结构模 MMX;半经验的 Hückel、MNDO、CNDO、AM1、PM3 和从头算对化学结构和电子结构模拟。多数算法已经软件化。文献报道较常用的有 Gauss、Mopac、Ceicus、Insight 等系列,专业计算聚合物能带来的有 Mopac/BZ、MOZYME 等。

聚合物电子性质表现为单体数量的函数,单电子轨道能级间距随单体数目的增加而减少,到一定程度能级差小到接近连续状态,成为能带。因此聚合物电子结构的模拟可以直接与固体物理性质相联系,计算出能带、电子密度等性质。较常用的方法是将无限重复单元聚合物做“周期”处理,利用

晶格对称变换和“Brillouin 带”原则^[9]。

共轭聚合物能带多采用从头计算的 VHE (Valence-effective-Hamiltonian) 方法^[10], 这种方法不需要对结构进行最优化, 因此节省了许多循环叠代的时间; 参数来自实验值, 计算结果与测量值较为接近。下面是这种计算的简单介绍。

VHE 方法设分子有效的 Fock Hamiltonian 是分子总动能与各原子势能的总和。

$$F_{\text{eff}} = -\frac{\Delta}{2} + \sum_A V_A \quad (1)$$

式中 V_A 是原子 A 的有效势能, $-\frac{\Delta}{2}$ 为分子的动能算符。由于计算原因, 非定域原子势能可以选择如下形式:

$$V_A = \sum_l \sum_m \sum_{i,j} C_{ij,lm}^A |\chi_m\rangle \langle \chi_m| \quad (2)$$

l, m 为 V_A 依赖的角当量, i, j 为不同的原子, 系数 $C_{ij,lm}^A$ 与 m 无关, χ_m 项为归一化的 Gaussian 函数:

$$\chi_m = N_i \exp[-\alpha \tilde{r}] Y_{lm}(\theta, \psi) \quad (3)$$

为归一化指数, $Y_{lm}(\theta, \psi)$ 为通常的球振子。这里只用 $1s$ 和 $2p$ 高斯直角坐标函数。

原子参数的确定可以选择模型小分子, 通过 VEH 计算以完全从头算结果相比较的方法, 文献采用的模型分子为乙烷、丁二烯和乙炔。首先是用理论假势方法对 3 个分子进行共价 SCF 计算, 在计算中首先使用 Slater 轨道的最小基组, 然后是双 Zeta 基组。对于每一个分子, 其 Fock 算符为:

$$F = \sum_v \epsilon |\Psi\rangle_v \langle \Psi| \quad (4)$$

式中, 总和是所有占据轨道能级, F 是由价键轨道 Ψ 组成, Ψ 由最小基组决定, 而相应的能量值 ϵ 是由双 Zeta 基本设置得到。这样的选择构成了价键效应的 Hamiltonians, 在最小基组下, 得到双 Zeta 精度的单电子能量。随后通过下式的最小值得到碳、氢原子势参数。

$$[(F - F_{\text{eff}} | E - F_{\text{eff}})_{\text{ethan}} + (F - F_{\text{eff}} | E - F_{\text{eff}})_{\text{butadiene}} + (F - F_{\text{eff}} | E - F_{\text{eff}})_{\text{acetylene}}] \quad (5)$$

这样就可以得到碳氢原子的 $l, m, i, j, \alpha_i, C_{ij,lm}$ 值。

由于聚合物分子轨道可以表达成组成链的各原子轨道线性组合 (LCAO)^[11], 因此, 单电子轨道 $\Psi(k)$ 可表示成 Bloch 函数的线形组合, 这里 k 为聚合物第一个 Brillouin 带的一个点。

$$\Psi(k) = \phi(k) C(k) \quad (6)$$

式中 $\phi(k)$ 为基函数, $C(k)$ 为相应 $\phi(k)$ 的组合系数。

能带结构 $E(k)$ 可能通过求解一系列久期等式的本征值得到:

$$F(k) C(k) = S(k) C(k) E(k) \quad (7)$$

其中, 矩阵 $F(k), S(k)$ 是建立在原子轨道 Bloch 函数 $\phi(k)$ 之间 Fock 和重叠矩阵:

$$F_{pq}(k) = \int \phi(k) h \phi(k) dv = \sum_j e^{ikja} F_{pq}^j \quad (8)$$

$$S_{pq}(k) = \int \phi(k) \phi(k) dv = \sum_j e^{ikja} S_{pq}^j \quad (9)$$

总数 j 将扩展到所有的单元; k 是单电子算符; F_{pq}^j 和 S_{pq}^j 为在原有单元中心的原子轨道 ϕ 和在单元 j 中心的原子轨道 ϕ 之间, 相应的单电子算符的矩阵元和单元操作。

单元有效的 Hamiltonian 型, h 表达为:

$$h = -\frac{\Delta}{2} + \sum \sum V_A^k \quad (10)$$

这里的总和 g 和 A 是扩展到相应的聚合物单元和设定的某一单元的原子。那么,用前面的式子来表达原子势,就可以得到矩阵元 F_{pq}^j :

$$F_{pq}^j = \langle \chi_p | T | \chi_q \rangle + \sum_g \sum_A \sum_l \sum_m \sum_{t,u} C_{tu,lm}^A \langle \chi_p | \chi_m^g \rangle \langle \chi_m^g | \chi_q \rangle \quad (11)$$

这样的表达有着很好的转换性质,动态项 $\langle \chi_p | T | \chi_q \rangle$ 随着 χ_p 与 χ_q 距离的平方按指数衰减,总和将会由于重叠项 $\langle \chi_p | \chi_m^g \rangle$ 与 $\langle \chi_m^g | \chi_q \rangle$ 按指数方式减少而迅速降低。实际上,对于式(8)和(9)中的超出单元以外的项,所有的 Fock 矩阵小于一个阈值,通常情况下,将这个阈值设定为 10^{-8} 原子单位,这样就得出一个稳定的矩阵元。

通过计算就可以得到有关能量与电子性质的信息。较为直观的是得到导带、价带能级及电子态密度。

3 模拟结果以及实际测定指标的关联

不论用什么方法,分子模拟首先得到的是优化的化学结果与之相应的电子结构。从新材料开发的角度,聚合物化学结构是其基本特征,这些包括单元内原子的连接方式与空间排布,单元间的连接方式和空间排布。具体表现为原子类形、键长、键角、两面角等。用周期边界条件计算得到的电子结构首先表现为第一个带能量分布。用 VEH 方法计算的全反式 PPV 的能带分布如图 3 所示,由图可以看到,聚乙炔的占据轨道能量表现为随 k 值的增加单调增加,而价带则表现为单调减小。其中的 k 值的范围为聚合物单元长度。这个范围可以覆盖整个带,能量分布相对对称,所以通常表示其中的能量分布情况。由于整个聚合物相当与带的周期变化,其它带中的原子与 Brillouin 带中参考原子之间只存在相位的差别,因此整个聚合物能量分布是周期性的。所以可以用 Brillouin 带的能量分布表示整个聚合物的能量分布。最高占据轨道的能量最高与最低点组成了聚合物价带,而最低空轨道的能量最高与最低点组成了聚合物的导带,中间的部分为禁带。

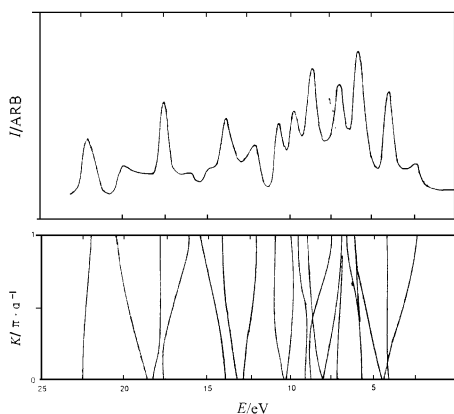


图 3 VEH 计算全反式 PPV 电子结构和态密度

E —能量; I —强度; k —聚合物在第一个 Brillouin 带相对于参考原子的长度

3.1 能量结构与导电性

导带与价带的相对位置成为聚合物导电性的一个主要判据:^[12]

$E_g \leq 0$ 时,导带与价带具有重复的部分,这常见于金属导体;

$0 \leq E_g \leq kT$ 时,为半导体; $E_g \geq kT$ 时,为绝缘体。

能带的位置同样可以作为聚合物半导体掺杂以及掺杂后半导体类型的依据:掺杂物质为电子给体,其导带接近聚合物导带之下,掺杂后形成导带能级下降,电子导电性增加,形成 n-型半导体;掺杂物质为电子受体,其价带接近聚合物价带之上,空穴导电性增加,形成 P-型半导体。

3.2 前线轨道能级与氧化-还原电位^[13,14]

电化学性质的测量是间接了解聚合物能级的一个方法,文献报道用二茂铁/二茂铁离子(Ferrocene/Ferrocenium, FOC) 作内标,设定能级处于空带之下,聚合物的能级相对于空带的绝对位置可以通过它们与二茂铁电化学能级的比较^[15,16]。这样的计算得出的绝对能级是相对粗略的,它们只在相同条件下对测量值进行比较时才具有实际意义。

$$E_{\text{HOMO}} = (-4.8 - E_{\text{REF}} - E_{\text{OX}}) e$$

$$E_{\text{HOMO}} = (-4.8 - E_{\text{REF}} - E_{\text{RED}}) e$$

式中的 E_{REF} 为内标电位, E_{OX} , E_{RED} 分别为测量的聚合物第一氧化、还原电位,得到的 E_{HOMO} 与 E_{LUMO} 分别为聚合物空带的 HOMO 和 LUMO 绝对能级(单位为电子伏特)。

氧化还原电位与能级的关联指标是 HOMO 和 LUMO 能级。分子失去一个电子所需要的能量为离子势,它相当于 HOMO 能量的负值,对应于第一氧化电位有密切的关系,然而两者并不是完全对等,电化学氧化过程包括分子失去一个电子、电子在电场作用下向电极运动以及中和电极载流子的三个基本过程。而离子势只相当于电化学氧化的第一个过程;分子得到一个电子所需要的能量为亲和能,它相当于能量的负值,对应于第一还原电位。实际上,亲和能只能对应于还原过程的第一过程。因此氧化还原电位能级并不能与 HOMO 和 LUMO 能级对等。但是这样的估计在研究系列化合物的前线轨道能级相对位置高低时,仍有着实际意义。

3.3 能带结构、态密度(density of states)与光电子能谱^[17~21]

可以将分子模拟的能带换算成态密度以更好地表达能量的分布。态密度的定义为某一能级能量 E 随着 Brillouin 带原子位置 k 的变化:

$$S = (dE/dk)$$

基态电子基态密度直接对应的能级分布,与能级测量最直接的方法——紫外光电子能谱(UPS)有着直接的对应关系,可以作为归属光电子能谱的辅助工具。然而,即使是光电子能谱,同样存在的问题。光电子能谱的测量过程也实际包括光诱导形成束缚电子、空穴对,电子和空穴从材料内标运动到材料表面,最后达到检测器。因此能级计算与氧化还原电位、UPS 的关联只能是相对的,并只有在一定条件下才具有可比性。

3.4 跃迁能与紫外-可见吸收和发射光谱

可以用基态和激发态的能级差和相应的振子强度来定量估计吸收波长的位置和吸收强弱。吸收光谱对应于电子从价带向导带的跃迁情况,理想情况下,吸收的起始点对应于价带顶端与导带底端的能级差,最大吸收位置对应于禁带的能量。从吸收光谱大概可以得出能带的整体范围,但是并不能得出导带与价带的带宽^[22]。

优化的激发态与基态的能量差也可以用于模拟发射波长,但是发光强弱很难有一个定量的估计^[23]。光发光行为可以分外以下三个阶段:在光激发下电子从基态跃迁到激发态,电子激发态引起结构弛豫,电子从激发态回到基态并伴随着放出光子。结构弛豫速率 V_r 与电子从激发态到基态的跃迁速率 V_i 对发光行为有很大影响,如果 V_r 远大于 V_i ,那么在发生弛豫之前,已经有大量电子从激发态跃迁到基态,因此吸收和发射峰的位置较为接近,相反,则会出现较大的 Stocks 位移。此外,发光行为与激发态的能级结构有很大的关系,如反式的聚乙烯,单线激发态具有 A_g 对称,在它之下

有一个跃迁允许的 $1B_u$ 激发态,这是该化合物不能发光的主要原因^[25]。

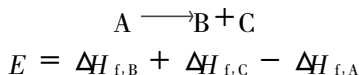
从聚合物的角度,发光可以描述为如下几个方面^[26]:发射过程是一个能带间的过程,这意味着电子-空穴对的库仑束缚能是可以忽略的聚合物列阵弛豫被限制到在两个相反载流子(极子)复合,产生辐射衰减形成中性激发态之前,局部区域的结构调整,通常称中性的激发态为中性激子,聚合物列阵弛豫的大小将直接决定 Stocks 位移的大小;荧光发射来自于结合较强的激子,其激发电子和空穴的束缚能达 $1.0 \sim 1.2 \text{ eV}$,此外,荧光发射还可以来自一个作用较弱的极子,其电子-空穴束缚能只有零点几个电子伏特。

3.5 键级与光氧化稳定性^[27]

键级通常表示了成键的程度,同时也表示了键的反应活性,对于具有明确反应机理和位置的光氧化反应,通过比较结构衍生物相应位置的键级,可以得出相对稳定性的强弱。

3.6 热稳定性^[28]

聚合物的初始降解温度取决于聚合物单元的热稳定性,这尤其体现在最弱部位的稳定性。可以通过单体或低聚物在最弱部位的分解反应的分解能,来模拟聚合物的热稳定性。一定温度下,分解反应和分解能可以表示如下:



这里,聚合物片段 A 热分解为碎片 B 和 C,可以通过计算 A、B、C 的摩尔生成热并按上式计算分解反应的分解能 E。对具有特定结构差异的系列化合物进行模拟比较,就可以得到结构变化对稳定性的影响,如共轭平面间扭曲角对聚合物化学结构、稳定性和电子结构的影响。^[29]

4 分子模拟辅助材料设计

建立在上述研究基础上对新化合物结构的模拟,可以预测其几何构型、电子构型、能量、能带及与之相关的宏观信息,基于某种特定要求下的化合物的结构与性质的预测可以用于一些功能性化合物的辅助设计和筛选。对于电致发光材料来说,预见新结构的吸收、发射谱带范围,可以有目的的设计不同吸收和发射波长范围的发光材料;对新结构能带的预测可以尽可能地筛选出能带宽度与相应的较高功函金属的能带匹配的材料,这不仅能够提高金属层与发光层间的载流子传输效率,而且通过使用高功函金属材料,可以改善器件的稳定性。此外,还可以预测稳定性、导电性等方面的性质。

5 存在的问题和解决的方法

目前,较为成熟的计算方法都是以孤立体系为前提,不考虑聚合物链内和链间的相互作用,同时,计算所采用的连续重复单元法没有考虑到聚合物单链内构型的复杂性,加上计算方法本身的限制和测试环境的不同,使实际的测量与理论的模拟之间有着无法克服电位误差。因此,单独计算和模拟一个化合物一般难以得到有设计价值的信息。较为可行的方法是将理论模拟建立在实际测量基础上,得到初步的结构-性能关系的规律,并将此规律性的信息用于新化合物结构设计,通过合成及相关性质测定对模拟规律进行验证和发展,通过多次提炼,最后得出有用的设计原则。限于目前的理论,分子模拟并不能对所有实际性质进行模拟和预测,如目前还不能预测电致发光材料的关键性指标——发光效率。

当然,LEDs 材料的研究和开发工作是很艰苦的,仅材料结构的设计、合成与筛选就要花费很大的时间和精力,加上器件的制备和相关性能测试,要经历一个很长的时间周期。如何尽可能早地判断材料在LEDs 方面的应用可能性,是一件十分有意义的工作。较为理想的方法,是在模拟与实验相接合的基础上得出一个评定材料是否能够用于LEDs 的初步指标,如发光波长、载流子传输效率等。如何将这两个指标关联和抽象到计算模拟的高度,以及如何模拟特定结构发光效率等都是很有实际意义的问题。

参考文献:

- [1] Chemistry Nobel Goes Virtual, Chemistry Engineering News, 1998, 10, 12.
- [2] Andrew R L, Molecular Modeling, Principles and Applications. Ed Gate E H, London, 1997, 25.
- [3] Grimsdale A C, Holmes A B. Angew Chem Int Ed, 1998, 37, 402.
- [4] Yang Y. Mrs Bull, 1997, 31.
- [5] Tsutus T, Mrs Bull. 1997, 39.
- [6] Wu C C, Sturm J C, Register R A, et al. IEEE Trans Electro Device, 1997, 44, 1269.
- [7] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M. Science, 1996, 273, 884.
- [8] Andre J M. Introduction to Quantum Mechanical Techniques for Study of Electronic Structure of Polymer, Edit by Biceran J, New York, 1993, 483.
- [9] Bloch F, Z. Phys, 1928, 52, 555.
- [10] Bredas J L, Chance R R, Silbry R. et al. J Chem Phys, 1981, 75, 255.
- [11] Andre J M, Gouverneur L, Leroy G. Int Quantum Chem, 1967, 1, 451.
- [12] 马丁,波普,钱人元等,有机晶体中的电子过程.上海:上海科学技术出版社,1987,188.
- [13] Liebman J F, Greenberg A. From Atoms to Polymers. Edited by Liebman J F & Greenberg A, 1989, 279.
- [14] Lin T, Peng B X, Bai F L, et al. Dyes & Pigment, 1999, 42, 113.
- [15] Pommerehne J, Vestweber H, Guss W, et al. Adv Mater, 1995, 7, 551.
- [16] Andersson M R, Berggren M, Inganas O. Macromolecules. 1995, 28, 7525.
- [17] Bredas J L, Chance R R, Silbey R, et al. J Chem Phys, 1982, 77, 371.
- [18] Bredas J L, Chance R R, Silbey R, et al. J Chem Phys, 1982, 76, 3673.
- [19] Bredas J L, Chance R R, Silbey R, et al. J Chem Phys 1983, 78, 5656.
- [20] Salaneck W R, Bredas J L. Synth Met, 1994, 67, 15.
- [21] Hong S Y, Kwon S J, Kim S C. Synth Met, 1996, 82, 183.
- [22] Cumpston B H, Jensen K H, Jensen K F. J Appl Polym Sci, 1998, 69, 1451.
- [23] Soos Z G, Schweizer K S. Chem Phys Lett, 1987, 139, 196.
- [24] Hudson B, Hohler J R, Schulten K. Excited States. Ed Lim E C. Academic, New York, 1982, 405.
- [25] Soos Z G, Galvao D S, Etemad S. Adv Mater, 1994, 6, 280.
- [26] Bredas J L, Cornil J, Heeger A J. Adv Mater, 1996, 8, 447.
- [27] Zubkv V A, Bogdanova S E, Yakimansky A V, et al. Macromol Thory Simul, 1995, 4, 209.
- [28] Zubkv V A, Bogdanova S E, Yakimansky A V. Macromol Theory Simul, 1995, 4, 209.
- [29] Fahlman M, Bredas J L. Synth Met, 1996, 78, 39.

Applications of the Molecular Simulation in Designing of Organic LEDs Polymers

LIN Tong, HE Qing-guo, BAI Feng-lian

(*Organic Solid Lab, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: In this report, we simply introduce the macromolecular simulation theories and a precise simulation method-VEH method. The calculation result such as energy structure, frontier orbital energy level, energy bond and transition energy etc are correlated with the experimental determination such as conductivity, redox potential, UPS spectra, UV/VIS absorption and emission spectra photo-and thermo-stability, which are related to the properties of organic LEDs materials. The design method of new organic LEDs materials aided by molecular simulation is given and discussed.

Key words: Quantum chemistry simulation; Theoretical simulation; Organic LEDs materials; Polymer LEDs materials.

(上接第 55 页)

Recent Developments and New Applications of Chiral Macromolecular Ligand-Metal Complexes in Asymmetric Catalysis

WENG Wen¹, YAO Bi-xia¹, CHEN Fei-yue¹, ZENG Qing-le²

(*1. Department of Chemistry, Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou 363000, China;*

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu 610041, China)

Abstract: The applications and recent developments of chiral macromolecular ligand-metal complexes in asymmetric catalysis were reviewed. 53 references were presented.

Key words: Chiral macromolecular; Asymmetric synthesis; Asymmetric catalysis