

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 聚苯类共轭聚合物的重复单元连接方式对禁带宽度的影响

杨 兵<sup>1,2</sup> 刘晓冬<sup>2,3</sup> 许 海<sup>1,2</sup> 郑 岩<sup>1</sup>  
路 萍<sup>1</sup> 于景生<sup>1</sup> 马於光<sup>1\*</sup> 封继康<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012; <sup>2</sup> 吉林大学化学学院, 长春 130012;

<sup>3</sup> 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要** 采用 DFT/B3LYP 方法对低聚物( $p$ -P)<sub>2n</sub>、( $m$ -P)<sub>2n</sub>、( $m$ -P)<sub>n</sub> 和 ( $m$ -P)<sub>n</sub>( $n=1\sim 4$ ) 体系进行了全优化, 并用 ZINDO, TD-DFT 方法计算其吸收光谱性质. 分析了各系列 HOMO-LUMO 能隙、最大吸收波长随  $n$  递增的变化规律. 根据低聚物的上述结果外推得到聚合物的性质, 并由此计算了聚合物的有效共轭长度(ECL). 由于间位连接方式的影响, 削弱了间位聚苯及其衍生物的有效共轭程度, 与对位聚苯比较, 能带带隙变宽, 吸收光谱蓝移约 130 nm.

**关键词:** 聚苯, 量子化学, 宽禁带材料

**中图分类号:** O641

## Effect of Connecting Form of Repeat Unit in Polyphenylene Derivatives Conjugated Polymers on Band Gap

YANG, Bing<sup>1,2</sup> LIU, Xiao-Dong<sup>2,3</sup> XU, Hai<sup>1,2</sup> ZHENG, Yan<sup>1</sup> LU, Ping<sup>1</sup>  
YU, Jing-Sheng<sup>1</sup> MA, Yu-Guang<sup>1\*</sup> FENG, Ji-Kang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China; <sup>2</sup> College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China; <sup>3</sup>State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, P. R. China)

**Abstract** Geometrical optimization was performed on the oligomers of ( $p$ -P)<sub>2n</sub>, ( $m$ -P)<sub>2n</sub>, ( $m$ -P)<sub>n</sub>, and ( $m$ -P)<sub>n</sub>( $n=1\sim 4$ ) using DFT/B3LYP method. The absorption spectra were calculated by ZINDO and TD-DFT. The rules for the variation of the HOMO-LUMO energy gap and the increasing of maximal absorption wavelength with “ $n$ ” were analyzed. Based on these results, the corresponding properties of the polymers were obtained by extrapolation. ECL (effective conjugated length) of the polymers was calculated by the regressive expression. ECL was shortened greatly due to the meta-linked fashion of poly( $m$ -phenylene). Compared with poly( $p$ -phenylene), poly( $m$ -phenylene) and derivatives hold wider band gap, and its maximal absorption wavelength blue shifted about 130 nm.

**Keywords:** Polyphenylene, Quantum chemistry, Wide-band gap material

共轭聚合物的光致发光和电致发光性质是目前基础与应用研究的热点<sup>[1-2]</sup>. 目前全色显示需要的蓝色聚合物发光材料在色度和稳定性方面还没有完全解决. 比蓝色更高能量的紫外波段有机发光材料的研究在国际上刚刚起步. 蓝色与紫外发光材料

(能量>3.0 eV)属宽禁带半导体, 它们的高能量发光具有重要的价值, 其科学意义更在于宽禁带材料的解决, 采用掺杂技术, 利用分子间能量转移, 可以发展其它颜色的发光材料与器件. 目前, 宽禁带紫外发光材料主要集中在无机半导体<sup>[3-4]</sup>, 而能实现紫外发

Received: December 7, 2005; Revised: March 23, 2006. \*Correspondent, E-mail: ygma@mail.jlu.edu.cn; Tel: 0431-5168480.

国家重点基础研究发展规划(2002CB613403), 国家自然科学基金(20125421, 90101026, 20474024, 50303007, 5347001)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

光的共轭聚合物材料仍然很少. 聚苯是一类蓝色发光聚合物, 具有较大的禁带宽度, 进一步的改变结构可能实现禁带宽度的增加及紫外波段的发光, 这方面已有一些实验报道<sup>[5-6]</sup>. 本文报道从理论上研究两种调控(减小)有效共轭长度改变的方式: 共轭基元的间位连接与扭曲连接对聚苯类共轭聚合物禁带宽度的影响, 发现了一些重要的规律并与实验数据进行了比较.

## 1 理论方法

运用 Gaussian98 量子化学程序, 采用密度泛函 DFT/B3LYP 方法, 6-31G 基组依次对 *p*-P(*p*-phenylene) 和 *m*-P(*m*-phenylene) 的二、四、六、八聚体, *m*-P<sub>1</sub> 和 *m*-P<sub>2</sub> 的单体, 二、三、四聚体的几何构型进行全优化. 在研究过程中, 起初尝试采用 6-31G\* 基组计算, 不过由于随着 *n* 值的增大, 其计算量也明显加大, 以至于当 *n*>3 时已经很难得到计算结果. 在比较了采用 6-31G 基组和 6-31G\* 基组的计算结果后, 发现其各项数据都颇为相近. 为了使用统一的计算方法来加以比较和说明, 一律采用 6-31G 基组进行优化计算, 在优化基态几何构型上, 用 ZINDO、TD-DFT 方法计算吸收性质.

一般是通过引入非共轭单元、侧链或改变连接方式等<sup>[7]</sup>来达到增宽能带隙使光谱蓝移的目的. 另外, 对聚合物性质的研究, 理论上通常可以采用两种方法, 一种方法是直接对聚合物研究的方法, 即对假定有无限长链的聚合物性质进行研究<sup>[8-9]</sup>; 另一种方法是低聚物外推法<sup>[10-11]</sup>, 即以低聚物的性质随低聚物的聚合度的变化推出高聚物的性质<sup>[12-14]</sup>. 低聚物外推法的优点是可以给出能够表达高聚物的结构、电子性质和光谱性质的最小重复单元数<sup>[15]</sup>. 本文报道从理论上研究低聚物 (*p*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P<sub>1</sub>)<sub>n</sub> 和 (*m*-P<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*n*=1~4) 的禁带宽度和吸收性质, 并利用低聚物外推方法获得了聚合物相应性质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型优化

用密度泛函 DFT/B3LYP 方法 6-31G 基组对实验上合成的四种聚合物(图 1)的低聚物进行结构优化. 考虑到分子量相近便于比较, 选取了 *p*-P、*m*-P 的偶数聚合物与 *m*-P<sub>1</sub>、*m*-P<sub>2</sub> 的结构进行对比. 低聚物 (*p*-P)<sub>2n</sub> 和 (*m*-P)<sub>2n</sub> (*n*=1~4) 的基本结构参数列于表 1.

结果表明, (*p*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P<sub>1</sub>)<sub>n</sub> 和 (*m*-P<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 随着 *n* (*n*=2~4) 的增大, 中间链段的键长、键角、二面角基本一致, 所以采用低聚物的中间链段结构来说明整个高分子聚合物的结构是可行的. 从表中数据可得, 对位和间位聚苯在苯环上的 *r*(1,2) 键长相差最大, 大于 0.0012 nm, 这与对位和间位连接方式直接相关. 而苯环上的键角变化小于 1°. 在各重复单元内部, 键长 *r*(4, 7) 按 (*m*-P<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(*p*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P)<sub>2n</sub>、(*m*-P<sub>1</sub>)<sub>n</sub> 顺序增大. 由此可见, 与 (*m*-P)<sub>2n</sub> 相比, (*m*-P<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 七元环连接两个苯环使得中间 C—C 键长减小约 0.0008 nm, 苯环间的扭曲程度增加, 平均约 2°, 相反, 由于 (*m*-P<sub>1</sub>)<sub>n</sub> 邻位取代烷氧基的空间位阻效应, 使得中间 C—C 键长 *r*(4, 7) 增加约 0.0003 nm, 二面角  $\Phi$ (3,4,7,8) 增加约 12.5°. 对以上四类低聚物进行比较 (*n*=2~4), 连接各重复单元之间的键长 *r*(6, \*) 和二面角  $\Phi$ (9, \*, 6, 5) 变化相对较小, 对位连接的中间 C—C 键长 *r*(4, 7) 比间位连接的单元键长 *r*(6, \*) 缩短约 0.0001~0.0004 nm, 说明对位连接的苯环间共轭程度要大于间位连接方式. (*m*-P<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 中七元环连接的两个苯环间的二面角  $\Phi$ (3, 4, 7, 10) 为 38.5°±0.2°, 由 X 射线结构分析单体和二聚体得到的该角的值为 43.1° 和 42.4°, 因此该结果与实验观测值比较接近.

### 2.2 HOMO-LUMO 能隙和最低激发能

HOMO-LUMO 能隙是最高占据轨道(HOMO) 和最低空轨道(LUMO) 之间的能量差. 当最低单重激发态仅仅由一个单一的激发组态贡献, 即电子从 HOMO 激发到 LUMO 上时, 这种情况下, HOMO-LUMO 能隙可以近似认为等于最低激发能. 它是反

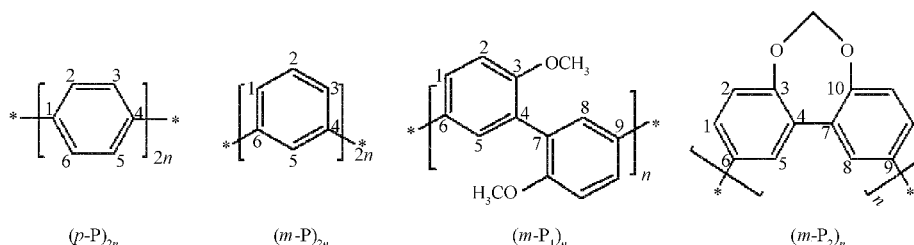


图 1 计算的低聚物分子结构

Fig.1 The molecular structure of the oligomers for computation

表 1 低聚物的优化几何参数

Table 1 The optimized geometry parameters of the oligomers (bond length in nm, angle in degree)

	$n$	$r(1,2)$	$r(2,3)$	$r(3,4)$	$r(4,5)$	$r(5,6)$	$r(4,7)$	$r(6,*)$	$\theta(3,4,7)$	$\theta(4,5,6)$	$\Phi(3,4,7,8)$	$\Phi(9,*,6,5)$
$(p-P)_{2n}$	1	0.13998	0.13976	0.14092	0.14092	0.13976	0.14875		120.92	120.92	-37.63	
	2	0.14088	0.13945	0.14090	0.14090	0.13944	0.14844		120.12	120.12	-36.01	
	3	0.14091	0.13943	0.14091	0.14091	0.14043	0.14842		120.12	120.12	-35.62	
	4	0.14091	0.13943	0.14091	0.14091	0.14043	0.14842		120.12	120.12	-35.93	
$(m-P)_{2n}$	1	0.13998	0.13976	0.14092	0.14092	0.13976	0.14875		120.92	120.92	-37.63	
	2	0.13969	0.13970	0.14082	0.14063	0.14063	0.14884	0.14879	120.94	120.19	-38.37	142.67
	3	0.13969	0.13969	0.14084	0.14063	0.14062	0.14884	0.14885	120.97	120.19	-37.22	142.22
	4	0.13969	0.13969	0.14084	0.14063	0.14061	0.14884	0.14884	120.98	120.19	-37.27	142.39
$(m-P)_n$	1	0.13992	0.14007	0.14163	0.14045	0.13978	0.14905		120.17	120.19	-50.11	
	2	0.13993	0.14008	0.14163	0.14042	0.13987	0.14912	0.14858	120.17	120.19	-50.14	144.52
	3	0.13966	0.13997	0.14154	0.14016	0.14077	0.14916	0.14859	120.17	122.90	-50.12	145.43
	4	0.13966	0.13997	0.14154	0.14015	0.14078	0.14917	0.14858	120.17	120.19	-50.14	144.82
$(m-P)_2$	1	0.13979	0.13964	0.14104	0.14077	0.13972	0.14802		120.81	120.29	-140.17	
	2	0.13979	0.13964	0.14102	0.14076	0.13971	0.14805	0.14868	120.81	120.13	-140.15	142.86
	3	0.13948	0.13958	0.14097	0.14049	0.14061	0.14809	0.14867	120.73	122.23	-140.19	140.20
	4	0.13948	0.13958	0.14095	0.14049	0.14061	0.14808	0.14867	120.76	122.25	-140.20	142.62

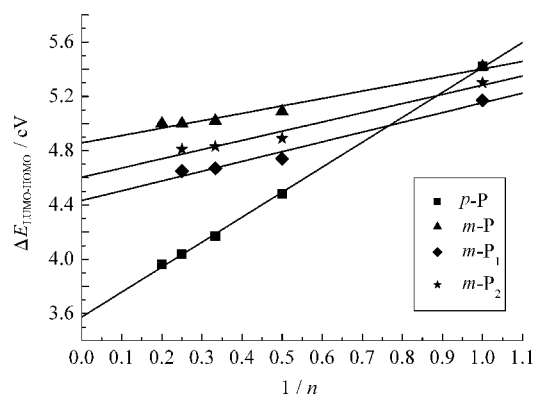
映物质导电和发光性质的一个重要参数<sup>[6]</sup>. 表 2 为其 HOMO-LUMO 能隙及最低激发能  $E_g$  随  $n$  值变化的情况.

如表 2 所示, 随着单元数目  $n$  的增加, HOMO-LUMO 能隙呈逐渐减小的趋势. 因此, 理论上, 聚合物吸收和发射波长要比低聚物长(或红移). 另外, 随  $n$  递增, HOMO-LUMO 能隙窄化的速率减慢, 可以推测, 当  $n$  增加到一定数值时, HOMO-LUMO 能隙值将不再变化, 逐渐收敛到某个值. 因此, 为了得到聚合物的能隙值, 我们以低聚物重复单元数目  $n$  的

倒数( $1/n$ )外推到  $n=\infty$  时的 HOMO-LUMO 能隙值(纵坐标的截距值)作为聚合物的能带隙. 根据对位和间位聚苯低聚物的 HOMO-LUMO 能隙值的变化特点, 采用线性函数形式  $Y=A+BX$  进行拟合, 结果如图 2 所示. 从拟合直线的斜率可以看到, 随着聚合链的增长, 对位和间位聚苯的 HOMO-LUMO 能隙值变化明显不同, 对位聚苯要远比间位聚苯变化大. 这说明了以间位方式连接的聚苯比对位连接聚苯具有更弱的  $\pi$  电子离域作用. 同时, 由低聚物 HOMO-LUMO 能隙和最低激发能外推高聚物(即  $n=\infty$  时),

表 2 低聚物的 HOMO-LUMO 能隙( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ )及最低激发能( $E_g$ )随重复单元数  $n$  的变化Table 2 HOMO-LUMO energy gaps ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ ) and the lowest excitation energies of the oligomers as a function of reciprocal chain length  $n$ 

		$n$						Exp.
		1	2	3	4	5	$\infty$	
$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{eV}$	$(p-P)_{2n}$	5.42	4.48	4.17	4.04	3.96	3.57	
	$(m-P)_{2n}$	5.42	5.09	5.02	5.00	5.00	4.95	
	$(m-P)_n$	5.17	4.74	4.67	4.65		4.62	
	$(m-P)_2$	5.30	4.89	4.83	4.81		4.76	
$E_g(\text{TDDFT})$	$(p-P)_{2n}$	5.11	4.21	3.87	3.73	3.66	3.28	3.40 <sup>[6]</sup>
	$(m-P)_{2n}$	5.11	4.89	4.81	4.78	4.79	4.68	4.74 <sup>[6]</sup>
	$(m-P)_n$	4.61	4.36	4.36	4.36		4.24	4.03 <sup>[7]</sup>
	$(m-P)_2$	4.79	4.48	4.47	4.48		4.32	4.34 <sup>[8]</sup>
$E_g(\text{ZINDO})$	$(p-P)_{2n}$	4.69	4.02	3.93	3.87	3.82	3.57	
	$(m-P)_{2n}$	4.69	4.60	4.74	4.76	4.74	4.75	
	$(m-P)_n$	4.71	4.50	4.52	4.53		4.43	
	$(m-P)_2$	4.65	4.56	4.57	4.56		4.52	

图2 低聚物 HOMO-LUMO 能隙随重复单元数  $n$  的变化Fig.2 The HOMO-LUMO gaps as a function of reciprocal chain length  $n$  in oligomers

结果列于表 2, 并与吸收光谱实验测得的这四种聚合物的最低激发能相比较, 即最大吸收波长处的起峰点(onset 点). 对比可知, 一方面, 用 TDDFT 和 ZINDO 方法预测的四种聚合物的最低激发能与实验值很好地吻合, 并且, TDDFT 方法在某些程度上优于 ZINDO 方法的计算结果. 另一方面, 间位聚苯类的能隙值和最低激发能均大于对位聚苯, 说明间位聚苯类聚合物的吸收和发射波长将比对位聚苯短, 即发生蓝移.

另外, 我们在由低聚物能隙外推高聚物能带隙的同时, 估算了聚合物的有效共轭链长(effective conjugation length, ECL). 所谓聚合物的有效共轭链长(ECL)是指完全反映某种高聚物的性质时该种聚合物所必须具有的最小重复单元数, 或指聚合物的性质不再随链长的增加而改变的最小重复单元数. 根据前面所作有关低聚物能隙外推聚合物能带隙的函数关系式, 以小于 0.01 eV 为能隙值变化为标准, 得到各自聚合物的有效共轭长度, 如表 3 所示. 很明显, 间位聚苯类要远比对位聚苯的有效共轭长度小.

表 4 分别用 TD-DFT 和 ZINDO 方法计算的低聚物的最大吸收波长

Table 4 The maximal absorption wavelengths ( $\lambda_{\max}$  in nm) computed with the ZINDO, TD-DFT methods

		$\lambda_{\max}/\text{nm}$						
		1	2	3	4	5	$\infty$	Exp.
$(p-P)_{2n}$	TD-DFT	242.82	294.35	320.42	332.06	339.14	360.55	380 <sup>[16]</sup>
	ZINDO	264.27	308.73	315.68	320.12	324.26	340.63	
$(m-P)_{2n}$	TD-DFT	242.82	238.05	248.98	256.81	257.55	257.13	248 <sup>[16]</sup>
	ZINDO	264.27	264.49	261.53	260.68	261.31	260.45	
$(m-P_1)_n$	TD-DFT	238.80	252.43	259.82	259.24		267.59	250 <sup>[17]</sup>
	ZINDO	263.14	259.43	258.18	258.13		256.97	
$(m-P_2)_n$	TD-DFT	242.75	256.14	255.90	258.97		264.42	256 <sup>[18]</sup>
	ZINDO	266.43	263.34	262.97	263.77		263.31	

表 3 根据 HOMO-LUMO 能隙及最低激发能计算的有效共轭长度

Table 3 Estimation of effective conjugation length(ECL) by HOMO-LUMO gap and the lowest excitation energy

	ECL		
	HOMO-LUMO gap	ZINDO	TD-DFT
$(p-P)_{2n}$	14	10	14
$(m-P)_{2n}$	7	3	7
$(m-P_1)_n$	8	5	6
$(m-P_2)_n$	8	4	7

同样说明了间位聚苯具有更弱的  $\pi$  电子离域作用, 这和前面的讨论结果恰好一致. 用 TD-DFT 计算结果进行外推得到的有效共轭链长, 与由 HOMO-LUMO 能隙预测的有效共轭链长相一致. 虽然 ZINDO 方法计算结果进行外推得到的有效共轭链长较另两者要短很多, 但是, 它们反映的总趋势是相同的, 即间位聚苯远比对位聚苯的有效共轭长度短.

### 2.3 吸收性质

表 4 中列出用 ZINDO、TD-DFT 方法对 B3LYP 优化结构进行计算得到  $(p-P)_{2n}$ 、 $(m-P)_{2n}$ 、 $(m-P_1)_n$  和  $(m-P_2)_n$  ( $n=1\sim 4$ ) 的低聚物的吸收光谱, 表中的波长值对应的振子强度均大于 0.5. 并与实验得到的四种聚合物的最大吸收波长相比较.

对于同一分子( $n=4$ ) ZINDO 计算所得最大吸收波长值比 TD-DFT 得到的最大吸收波长短, 与前面同样方法, 外推到  $n=\infty$  时的最大吸收波长均接近实验测得的聚合物的吸收波长(图 3). 由于对位聚苯具有远比对位聚苯大的有效共轭长度, 对位低聚苯随  $n$  变化的最大吸收波长变化显著, 而间位聚苯及其衍生物变化微弱, 说明间位聚苯的吸收和发射中心局域在少数几个重复单元片段上. 对比对位聚苯与间位聚苯的计算结果, 间位聚苯的吸收波长比对位

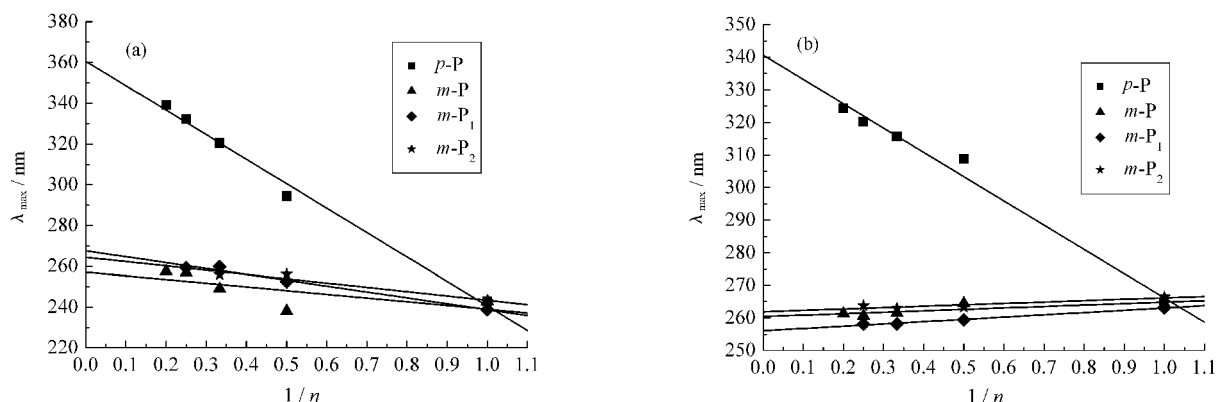


图3 低聚物的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )随重复单元数  $n$  的变化

Fig.3 The maximal absorption wavelengths as a function of reciprocal chain length  $n$  in oligomers

calculated by (a) TDDFF, (b) ZINDO

聚苯明显蓝移约 130 nm. 因此, 利用间位连接的聚苯可以实现宽禁带的紫外发光材料.

### 3 结论

通过分析得出如下结论: 以间位方式连接的聚苯比对位聚苯具有更短的有效共轭长度, 电子具有更弱的离域特征. 间位聚苯类的能隙值和最低激发能均大于对位聚苯, 间位聚苯的吸收波长比对位聚苯明显蓝移约 130 nm. 因此, 利用间位聚苯可以实现宽禁带的紫外发光材料. 而且, 对间位聚苯苯环的侧链取代及刚性扭曲对禁带宽度和吸收性质影响不大.

### References

- Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, *347*: 539
- Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L. M.; Karasz, F. E. *Macromolecules*, **2001**, *34*: 7300
- Cui, Y.; Lieber, C. M. *Science*, **2001**, *291*: 851
- Ueda, K.; Hirose, S.; Kawazoe, H.; Hosono, H. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*: 1880
- Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*: 36
- Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Synth. Met.*, **1992**, *51*: 383
- Burrows, H. D.; de Melo, J. S.; Serpa, C.; Arnaut, L. G.; Miguel, M. D.; Monkman, A. P.; Hamblett, I.; Navaratnam, S. *Chem. Phys.*, **2002**, *285*: 3
- Anne, D. B.; Isabelle, L.; Ye, T.; Marie, D.; Serge, B.; Pierre, B.; Maxime, R.; Jimmy, B.; Mario, L. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*: 1931
- Zeng, G.; Yu, W. L.; Chua, S. J.; Huang, W. *Macromolecules*, **2002**, *35*: 6907
- Lee, S. H.; Nakamura, T.; Tsutsui, T. *Organic Letters*, **2001**, *3*: 2005
- Wong, K. T.; Wang, C. F.; Chou, C. H.; Su, Y. L. O.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Organic Letters*, **2002**, *4*: 4439
- Ma, J.; Li, S. H.; Jiang, Y. S. *Macromolecules*, **2002**, *35*: 1109
- Wang, J. F.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Liu, X. D.; Ma, Y. G.; Lu, P.; Zhang, H. X. *Macromolecules*, **2004**, *37*: 3451
- Yu, J. S. K.; Chen, W. C.; Yu, C. H. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*: 4268
- Learner, G. K.; Miller, R. D. *Macromolecules*, **1998**, *31*: 2007
- Hong, S. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y.; Hoffmann, R. *Macromolecules*, **2001**, *34*: 6474
- Zhang, H. Q.; Yang, B.; Zheng, Y.; Shen, F. Z.; Liu, L. L.; Ma, Y. G.; Yang, G. D.; Chen, X. F. *Thin Solid Films*, **2005**, *477*: 119
- Zhang, H. Q.; Yang, B.; Zheng, Y.; Yang, G. D.; Ye, L.; Ma, Y. G.; Chen, X. F.; Cheng, G.; Liu, S. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*(28): 9571