

## 3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯的电荷传输性质\*

陈自然,徐友辉\*

(四川职业技术学院 建筑与环境工程系,四川 遂宁 629000)

**【摘要】**使用电子转移的Marcus模型,在B3LYP/6-31G\*\*水平上对3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯(3C8OTRX)的分子结构、电子结构及电荷传输性质进行理论研究。计算结果表明,该分子的空穴传输载流子迁移率( $\mu_{+}=0.15$ )和传输速率常数 $k_{+}$ ( $5.49 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ )均比电子传输约大5.0倍,预示可设计成空穴传输材料。与苯并菲和六氮杂苯并菲比较,空穴传输能力比羟基取代六氮杂苯并菲强,与苯并菲接近,电子传输能力显著增强。

**【关键词】**3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯;电荷传输;Marcus半经典模型;量子化学计算

**【中图分类号】**O627 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2012)02-0061-04

### 引言

有机盘状分子能够形成液晶。分子中心一般由具有大共轭 $\pi$ 电子体系的稠环芳烃共轭体系构成,如三环唑啉<sup>[1]</sup>、苯并菲<sup>[2]</sup>、六氮杂苯并菲<sup>[3]</sup>、苯并苯及吐昔烯等,其周围连有数目不等的多条柔软链,如醚键、硫醚键、酯键、酰胺键、炔基等<sup>[1-3]</sup>。

与盘状液晶中的明星分子如苯并菲、苯并苯、卟啉、酞菁等相比,吐昔烯(Truxene)及其衍生物因具有较大的环合共轭体系,即较大的 $\pi$ 共轭结构,使它在光学、非线性光学和有机电致发光二极管(OLED)等光电方面得到了很大的应用。近年来,国内外大量的实验与理论研究表明,吐昔烯盘状液晶分子具有较高的电荷载流子速率,如Isoda<sup>[4]</sup>等合成了 $C_{3v}$ 对称的悬挂二氰基甲烯基或二噻吩基的吐昔烯盘状液晶化合物,其电荷传输速率为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。目前,如何提高其空穴和电子传输速率引起了国内外学者的广泛关注。采用在吐昔烯刚性核周围引入支链来形成星型结构<sup>[5]</sup>或者树枝状<sup>[6]</sup>结构,引入杂环来增大吐昔烯的共轭结构以形成新的盘。此外,利用吐昔烯刚性核上的三个亚甲基活性较高,稳定性较差的特点,在盘上引入杂原子(氧,硫,氮)得到了吐昔烯酮、氧杂吐昔烯、硫杂吐昔烯、氮杂吐昔烯等衍生物,可进一步改善其空穴和电子传输速率和液晶性能。如Talarico等<sup>[7]</sup>合成的氮杂吐昔烯衍生物电荷迁移率达到 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。含六条相同的醚链或酯链的吐昔烯刚性核液晶分子的研究报道较多,而含三条柔链吐昔烯盘状分子呈现液晶性的报道较少,因为只有当分子的刚性部分与柔链部分形成一定比例时,分子才会呈现出液晶态。Wang<sup>[8,9]</sup>等合成了 $C_{3v}$ 对称的含三条醚链的吐昔烯和吐昔烯酮盘状液晶化合物。赵可清课题组<sup>[10]</sup>合

成了3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯(简称为:3C8OTRX)盘状液晶化合物,实验测定,在液晶相其载流子迁移率可达到 $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但从理论上对3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯盘状液晶化合物电荷传输过程的实质研究还未见报道。用量子化学方法,在分子水平上研究3C8OTRX电荷传输过程的本质,对进一步设计与合成性能优良的吐昔烯盘状液晶化合物意义重大。本文采用密度泛函理论(Density Functional Theory: DFT)和含时密度泛函理论TD-B3LYP方法,在B3LYP/6-31G\*\*水平上,对图1所示的3C8OTRX分子的电荷传输性质与分子结构之间的关系进行理论研究。所有的计算研究均使用Gaussian 03程序完成。

### 1 电荷传输反应的基本公式

电荷传输分为正电荷传输(空穴)和负电荷传输(电子)。连续能带模型和热激活跳跃模型<sup>[11]</sup>是描述电荷传输机理的两个主要模型。电荷传输反应的主要理论是Marcus半经典模型<sup>[12-13]</sup>,该模型给出了电荷传输速率常数表达式<sup>[1-3]</sup>:

$$k = (4\pi^2/h)t^2(4\pi\lambda k_B T)^{-0.5} \exp[-\lambda/(4k_B T)] \quad (1)$$

其中 $h$ 为Planck常数, $t$ 为电荷转移矩阵元, $\lambda$ 为反应重组能, $k_B$ 为Boltzmann常数, $T$ 为绝对温度。由(1)式可知,电荷转移矩阵元 $t$ 和重组能 $\lambda$ 是量子化学研究影响电荷转移速率两个主要参数。

重组能 $\lambda$ 是由内重组能( $\lambda_i$ )和溶剂重组能( $\lambda_s$ )组成。相关正电荷、负电荷传输的反应模型与反应重组能的计算公式与文献[2,3]相同。电荷传输矩阵元 $t$ 用能级分裂方法计算,具体计算参考文献[2,3]。

载流子迁移率 $\mu$ 可利用爱因斯坦(Einstein)方程得到:

$$\mu = e D / (k_B T) \quad (2)$$

收稿日期:2012-03-24

\*基金项目:四川省教育厅自然科学重点项目(11ZA206,11ZA262);四川职业技术学院自然科学重点项目(2011Z01)。

作者简介:陈自然(1964-),男,副教授,主要从事有机分子结构性质的理论计算研究。\*为通讯作者徐友辉教授。

其中,  $e$  为电子电荷,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $D$  为电荷以一个分子为起点向三维空间方向上的平均扩散系数, 计算公式为:

$$D = \frac{1}{6} \sum_i r_i^2 k_i p_i \quad (3)$$

式中,  $r_i$  为相邻分子的距离,  $k_i$  为相邻分子间的电荷转移速率常数,  $p_i$  为电荷向分子  $i$  迁移的几率:

$$p_i = k_i / \sum k_i \quad (4)$$

小分子盘状液晶材料, 作为一种有机半导体材料具有一维载流子迁移的特性, 其平均扩散系数可以简化为:  $D = \frac{1}{2} r^2 k$ , 其中,  $r$  为相邻盘状分子的盘间距,  $k$  为相邻分子间的电荷转移速率常数。带入(2)式得到载流子迁移率:

$$\mu = k \frac{r^2}{2k_B T / e} = k \frac{r^2}{u} \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子结构与前线分子轨道

图1为3C8OTRX的分子模型。图2是在B3LYP/6-31G\*\*水平上对3C8OTRX进行结构优化和频率计算, 得到的Cs对称性结构的分子最稳定构型。在此基础上进行电荷传输重组能 $\lambda$ 和矩阵元 $t$ 的相关计算。

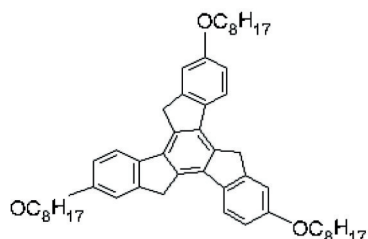


图1 3C8OTRX分子的化学结构式

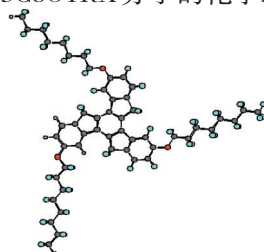


图2 中性态下优化的3C8OTRX分子结构

电荷转移与前线分子轨道分布密切相关。空

表1 3C8OTRX、TOH和HATOH的重组能 $\lambda$ 、电荷传输矩阵元 $t$ 、电荷传输速率常数 $k$ 和迁移速率 $\mu$

( $\lambda$ 和 $t$ 的单位:kJ/mol,  $k$ 的单位 $s^{-1}$ ,  $\mu$ 的单位 $cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$ )

	$\lambda_+$	$t_+$	$\mu_+$	$k_+$	$\lambda_-$	$t_-$	$\mu_-$	$k_-$
TOH <sup>[3]</sup>	30.98	6.88	0.18	$6.71 \times 10^{12}$	60.07	6.41	0.006	$2.25 \times 10^{11}$
HATOH <sup>[3]</sup>	36.52	3.52	0.02	$9.29 \times 10^{11}$	41.77	1.82	0.004	$1.38 \times 10^{11}$
3C8OTRX	18.24	2.87	0.15(0.2 <sup>[10]</sup> )	$5.49 \times 10^{12}$	27.01	2.22	0.03(0.04 <sup>[10]</sup> )	$1.12 \times 10^{12}$

\*表中小括号中的值为实验值

将分子优化结构和离子优化结构以质量中心为轴进行重叠, 根据苯并菲液晶衍射数据, 重叠距

穴传输通过分子间HOMO传递, 电子传输通过分子间的LUMO传递, 因而前线分子轨道电子云的分布及离域程度的大小都会影响电荷的传输<sup>[4]</sup>。图3为使用含时密度泛函理论TD-B3LYP方法计算得到的3C8OTRX分子前线轨道图。由图可知, 链烃对HOMO轨道构成没有贡献, 电子云主要分布在与吐昔烯刚性核相连的二条辛烷氧链的氧原子及左下侧相邻的三个苯环上, 为成键 $\pi$ 轨道。而LUMO轨道上的电子云主要分布在吐昔烯刚性核相邻右上侧的三个苯环上, 为反键 $\pi^*$ 轨道。由此看出, HOMO轨道因有氧原子的P轨道成份, 所以其离域程度比LUMO轨道大, 可以预测3C8OTRX分子的空穴传输能力大于电子传输能力。分子发生HOMO到LUMO的电子跃迁类型为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 。

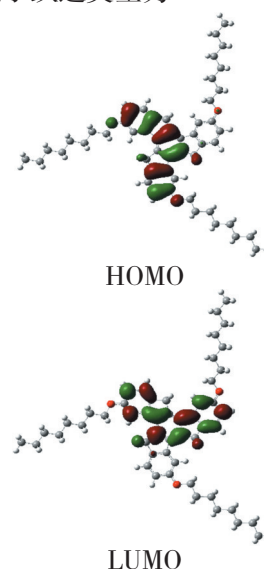


图3 3C8OTRX分子的HOMO和LUMO图

### 2.2 电荷传输性质的计算和讨论

由优化得到的分子和离子能量、分子构型下的离子能量、离子构型下的分子能量计算得到3C8OTRX分子的正电荷和负电荷传输重组能 $\lambda_+$ 和 $\lambda_-$ , 列于表1。为了便于分析比较, 同时给出了在相同计算水平下, 羟基取代苯并菲(TOH)和羟基取代六氮杂苯并菲(HATOH)分子的相应数据。

离定为 $0.37 \text{ nm}^{[2,3]}$ 。考虑分子对称性因素, 将两个分子的相对扭转角 $\theta$ 定在 $0^\circ \sim 180^\circ$ , 间隔角度为 $20^\circ$ ,

分别计算 3C8OTRX 分子过渡态的 HOMO 与 HOMO-1 能级(空穴传输)、LUMO 与 LUMO+1 能级(电子传输),得到不同旋转角度下表 2 所示的能级分裂值 $\Delta_{\text{HOMO}}$ 与 $\Delta_{\text{LUMO}}$ 。

表2 不同旋转角度下电荷传输过渡态的HOMO、LUMO能级分裂值和总能量E(a.u.)

$\theta / (^{\circ})$	$\Delta_{\text{HOMO}}$	E+4418	$\Delta_{\text{LUMO}}$	E+4418
	0.00211	-0.0073268	0.00355	-0.0058708
20	0.00247	-0.0588020	0.00220	-0.0581062
40	0.00230	-0.0696213	0.00161	-0.0693294
60	0.00188	-0.0712659	0.00161	-0.0696318
80	0.00371	-0.0680552	0.00261	-0.0672044
100	0.00489	-0.0595055	0.00232	-0.0590057
120	0.00435	-0.0520146	0.00418	-0.0515759
140	0.00229	-0.0598371	0.00445	-0.0590674
160	0.00398	-0.0680934	0.00372	-0.0668530
180	0.00474	-0.0678049	0.00021	-0.0678366

在温度 300 K 时,依据 Boltzmann 分布,由表 2 能级分裂值数据,计算不同旋转角度下 3C8OTRX 分子与 3C8OTRX 离子重叠体系  $i$  的热力学概率  $n_i$ <sup>[12,13]</sup>

$$n_i = \exp(-E_i/kT) / \sum_i \exp(-E_i/kT)$$

由下面公式计算  $t^2$  的热力学平均<sup>[12,13]</sup>,

$$\langle t^2 \rangle = \sum_i n_i t_i^2 = \sum_i t_i^2 \exp(-E_i/kT) / \sum_i \exp(-E_i/kT)$$

$\langle t^2 \rangle$  的方根就是电荷转移矩阵元,空穴、电子传输矩阵元  $t_h$  与  $t_e$  的计算值见表 1。由公式(1)、(5)计算得到 3C8OTRX 分子的电荷转移速率常数  $k$  和迁移速率  $\mu$ ,计算数据见表 1。

依据 Marcus 半经典模型,电荷转移矩阵元( $t$ )和重组能( $\lambda$ )是影响电荷转移速率的两个主要因素。电荷转移矩阵元表征电子-电子相互作用的耦合强度,耦合强度越大,矩阵元越大,重组能越小,电荷传输速率常数( $k$ )与载流子迁移率( $\mu$ )越大,有利于电荷传输<sup>[15]</sup>。由表 1 数据可知,3C8OTRX 分子空穴传输重组能  $\lambda_h$  (18.24 kJ/mol) 小于电子传输重组能  $\lambda_e$ ,空穴传输矩阵元  $t_h$  为电子传输的 1.3 倍;空穴与电子传输载流子迁移率分别为  $\mu_h = 0.15$  和  $\mu_e = 0.03 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,比实验值<sup>[10]</sup>( $\mu_h = 0.20$  和  $\mu_e = 0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 偏小,但数量级没有改变,说明计算数据可靠;空穴传输速率常数  $k_h$  ( $5.49 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) 比电子传输速率常数  $k_e$  ( $1.12 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) 稍大,有利于空穴传输,这与前线分子轨道的预测一致。对于空穴传输,3C8OTRX 分子空穴传输重组能  $\lambda_h$  比 TOH 与 HATOH 分子分别小 1.7 和 2.0 倍,空穴传输矩阵元  $t_h$  比 TOH 与 HATOH 分子分别小 2.4 和 1.2 倍,两者相互影响的结果,致使

3C8OTRX 分子空穴传输载流子迁移率  $\mu_h$  与速率常数  $k_h$  比 TOH 分子小,比 HATOH 分子大。对于电子传输,3C8OTRX 的重组能  $\lambda_e$  比 TOH 与 HATOH 分子分别小 2.2 和 1.5 倍,传输矩阵元  $t_e$  (2.22 kJ/mol) 小于 TOH 分子大于 HATOH 分子,  $t_e$  与  $\lambda_e$  相互作用,导致电子传输载流子迁移率  $\mu_e$  ( $0.03 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 与速率常数  $k_e$  ( $1.12 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) 比 TOH 和 HATOH 分子均大 1 个数量级。由此可见,选择吐昔烯作为盘状液晶分子的中心刚性核,空穴传输能力比六氮杂苯并菲强,与苯并菲接近,电子传输能力显著增强。因空穴传输速率常数为电子传输速率常数的 4.9 倍,因而更适合设计为空穴传输材料。

### 3 结论

本文使用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论 TD-B3LYP 方法,在 B3LYP/6-31G\*\* 理论水平,计算研究 3,8,13-三辛烷氧基吐昔烯(3C8OTRX)的分子结构、电子结构和电荷传输性质。计算结果显示:3C8OTRX 分子空穴传输重组能  $\lambda_h$  (18.24 kJ/mol) 小于电子传输重组能  $\lambda_e$  (27.01 kJ/mol),空穴传输矩阵元  $t_h$  为电子传输的 1.3 倍,空穴传输载流子迁移率( $\mu_h = 0.15$ )为电子传输的 5 倍,有利于空穴传输。与相同理论水平下的文献结果比较,3C8OTRX 分子空穴传输能力比羟基取代六氮杂苯并菲强,与苯并菲接近,电子传输能力显著增强。但因 3C8OTRX 分子的空穴传输速率常数  $k_h$  ( $5.49 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) 比电子传输速率常数 ( $1.12 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) 大 4.9 倍,因而更适合设计为空穴传输材料。

### 注释及参考文献:

- [1] 杨帆,黄杵睿,聂汉,等.六羟基取代三环喹啉电荷传输性质的理论研究[J].原子与分子物理学报,2011,28(1), 171-175.

- [2]丁涪江,赵可清.六烷氧基取代的苯并菲和六氮杂苯并菲盘状液晶中的电荷转移[J].化学研究与应用,2006,18(7):796-799.
- [3]胡竞丹,蔡静,陈俊蓉,等.六氮杂苯并菲及其衍生物电荷传输性质的理论研究[J].物理学报,2008,57(9):5464-5168.
- [4]Isoda K, Yasuda T, Kato T. Truxene-based columnar liquid crystals: self-assembled structures and electro-active properties [J]. Chem. Asian J., 2009, 4(10), 1619-1625.
- [5]Kanibolotsky, A.L.; Berridge, R.; Skabara, P.J.; Perepichka, I.F.; Bradley, D.D.C.; Koeberg, M. Synthesis and properties of monodisperse oligofluorene-functionalized truxenes: highly fluorescent star-shaped architectures [J]. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126 (24), 13695-13702.
- [6]Yuan, M.S.; Liu, Z.Q.; Fang Q. Donor-and-acceptor substituted truxenes as multifunctional fluorescent probes [J]. J. Org. Chem. 2007, 72(21), 7915-7922.
- [7]Talarico M, Termine R, Garc í a-Frutos E M, et al. A new electrode-friendly triindole columnar phases with high hole mobility [J]. Chem. Mater., 2008, 20(21), 6589-6591.
- [8]Wang J Y, Yan J, Li Z D, et al. Isomeric eEffect on microscale self-assembly: interplay between molecular property and solvent polarity in the formation of 1D n-type microbelts [J]. Chem. Eur. J., 2008, 14(26), 7760-7764.
- [9]Wang J Y, Yan J, Ding L, et al. One-dimensional microwires formed by the coassembly of complementary aromatic donors and acceptors [J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19(11), 1746-1752.
- [10]Zhao K Q, Chen C, Monobe H, et al. Three-chain truxene discotic liquid crystal showing high charged carrier mobility [J]. Chem. Commun., 2011, 47(22), 6290-6292.
- [11]Wang C L, Wang F H, Yang X D, et al. Theoretical comparative studies of charge mobilities for molecular materials: Pet versus bnpery [J]. Organic Electronics, 2008, 9(5): 635-640.
- [12]Lemaure V, Filho D A, Coropceanu V, et al. Charge Transport Properties in Discotic Liquid Crystals: A Quantum-Chemical Insight into Structure-Property relationships [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(10): 3271-3279.
- [13]Skourlis S S, Beratan D N. Electron Transfer Contact Maps [J]. The Journal of physical chemistry, 1997, 101(7): 1215-1234.
- [14]段桂花,高洪泽,王丽娟,等.葱类衍生物的电荷传输性质 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2292-2297.
- [15]陈自然,谢玉华. 烷氧链链长对三环喹啉电荷传输性质的影响 [J]. 内江师范学院学报, 2011, 26(12): 42-45.

## Charge Transport Properties of 3, 8, 13-three Octyloxy Chains Truxene Molecule

CHEN Zi-ran, XU You-hui\*

(Department of Architecture and Environmental Engineering, Sichuan Vocational and Technical College, Suining, Sichuan 629000)

**Abstract:** This paper uses the electronic transfer of the Marcus model to carry on the theoretical research about the molecular structure, electronic structure and charge transport properties of 3, 8, 13-three octyloxy chains Truxene (3C8OTRX) on the basis of Marcus theory at B3LYP/6-31G\*\* level. Computation results show that hole carrier mobility ( $\mu_{+}=0.15$ ) and transport rate constant ( $k_{+}=5.49 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) of 3C8OTRX is five times larger than its electron carrier mobility and transport rate, which indicates that this material can be used as hole transport material. Compared with triphenylene and hexaazaqtriphenylene, hole transport ability of 3C8OTRX is stronger than that of using Hydroxyl to replace hexaazaqtriphenylene, which is almost the same with triphenylene, and whose electron transport ability is significantly enhanced.

**Key words:** 3, 8, 13-three octyloxy chains truxene; Charge transport; Semi-classical mode; Calculation of quantum chemistry