高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

环金属配体Ir(III)配合物结构、光谱和量子效率的理论研究

聂建航[1], 王天奇[1], 金　丽[1], 张建坡[1], 张红星[2], 白福全[2]
(1. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 132022;
2. 吉林大学化学学院, 理论化学研究所, 纳米微结构化学国际联合研究实验室, 长春 130023)

摘要　对一类环金属Ir(III) [(C^N)$_2$Ir(A^A)]配合物[C^N=ptaz(**1**, **2**, **4**), mhtz(**3**), ptaz=3,4,5-三苯基-4*H*-1,2,4-三唑, mhtz=1,3-双甲基-5-苯基-1*H*-1,2,4-三唑; A^A=pzpy(**1**), npzpy(**2**, **3**), bicb(**4**), pzpy=2-(1*H*-吡唑-1-基)吡啶, npzpy=4-二甲基氨基-2-(1*H*-吡唑-1-基)吡啶, bicb=3,3′-亚甲基双(1-甲基-1*H*-咪唑-2-亚基)]的结构、光谱特征和磷光量子效率进行了理论研究. 计算方法探究表明, 基于B3LYP泛函优化的基态结构和单激发组态相互作用(CIS)方法得到的激发态结构计算的吸收和发射光谱更准确. 配合物**1**~**4**的最低吸收峰和发射峰分别位于408, 376, 382, 365 nm和503, 506, 468, 511 nm处, 其HOMOs主要由金属和C^N配体占据, 而配合物**1**~**3**的LUMOs由A^A配体的π反键轨道组成, 配合物**4**的LUMO存在于C^N配体上. 因此, 配合物**4**的最低吸收峰和发射峰具有与配合物**1**~**3**不同的金属到配体和配体内部(MLCT/ILCT)的混合跃迁性质, 非共轭N^N配体的引入显著消弱了其在跃迁过程中的贡献程度. 配合物**1**~**4**的量子效率取决于非辐射跃迁速率常数k_{nr}, 这与它们重组能的贡献[4569 cm^{-1}(**3**)>2583 cm^{-1}(**1**)>1232 cm^{-1}(**2**)>975 cm^{-1}(**4**)]相一致, 表明主配体的体积和辅助配体的共轭能力都能影响配合物的磷光量子效率.

关键词　环金属铱(III)配合物; 电子结构; 光谱特征; 量子效率
中图分类号　O641　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240036

Theoretical Study of Structure, Spectra and Quantum Efficiency for a Series of Iridium(III) Complexes with the Cyclometalating Ligand

NIE Jianhang[1], WANG Tianqi[1], JIN Li[1], ZHANG Jianpo[1*],
ZHANG Hongxing[2], BAI Fuquan[2]
(*1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin* 132022, *China*;
2. Institute of Theoretical Chemistry, International Joint Research Laboratory of Nano-micro Architecture Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, *China*)

Abstract　A series of cyclometalated iridium(III) complexes [(C^N)$_2$Ir(A^A)] [C^N=ptaz(**1**, **2**, **4**), mhtz(**3**), ptaz=3, 4, 5-triphenyl-4*H*-1, 2, 4-triazole, mhtz=1, 3-dimethyl-5-phenyl-1*H*-1, 2, 4-triazole; A^A=pzpy(**1**), npzpy(**2**, **3**), bicb(**4**), pzpy=2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine, npzpy=4-dimethylamino-2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine, bicb=3, 3′-methylenebis(1-methyl-1*H*-imidazole- 3-ium2-ide)] was investigated theoretically to explore their structures, spectroscopic properties and quantum efficiencies. The exploration of calculation methods shows that, the ground state structure optimized based on B3LYP functional and the excited state structure obtained by configuration interaction singles(CIS) method yield more accurate absorption and emission spectra. The lowest energy absorption and

收稿日期: 2024-01-22. 网络首发日期: 2024-03-05.
联系人简介: 张建坡, 男, 博士, 教授, 主要从事光功能材料研究. E-mail: zhangjp725@126.com
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21873038, 21573088)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21873038, 21573088).

emission of complexes **1**—**4** at 408, 376, 382, 365 nm and 503, 506, 468, 511 nm, respectively. The HOMOs of complexes **1**—**4** are dominantly localized on the *d*(Ir) and π(C^N) ligand, while the LUMOs of complexes **1**—**3** are composed of π^*(A^A) ligands, however, the LUMO of complex **4** resides on the π^*(C^N) ligand. Therefore, the lowest energy absorption and emission of complex **4** exhibit mixed transition properties from metal to ligand and intra-ligand(MLCT/ILCT) that differ from complexes **1**—**3**, the introduction of non-conjugated N^N ligands significantly weakens their contribution in the transition process. The quantum efficiency of complexes **1**—**4** depends on the magnitude of the non-radiative rate constant k_{nr}, this is consistent with their contribution to reorganization energy of 4569 cm^{-1}(**3**)>2583 cm^{-1}(**1**)>1232 cm^{-1}(**2**)>975 cm^{-1}(**4**), this indicates that the size of the main-ligand and the conjugation ability of the auxiliary ligand can both affect the phosphorescence quantum efficiency of these complexes.

Keywords Cyclometalating iridium (III) complex; Electronic structure; Spectroscopic property; Quantum efficiency

近几十年来，磷光阳离子铱配合物因为其在生物成像[1]、化学传感器[2]和光催化[3]等方面的应用而被广泛研究. 特别是其固有的离子特性、较高的磷光效率、发光颜色和能级的易调性以及在极性有机溶剂中的良好溶解性，常被用作掺杂剂广泛应用于电化学电池(LECs)[4,5]和有机发光二极管(OLEDs)[6,7]，由其制作的简单、低成本和高效的薄膜器件代表了未来固态照明的前沿技术.

通常蓝色、绿色和红色发射对于显示器件和照明光源的组成是不可或缺的，因此，设计并开发三基色阳离子铱配合物是科研工作者不断追求的目标. 已合成的绿光铱配合物$(ppy)_2Ir(tmd)$(ppy=苯基吡啶；tmd=四甲基庚烷酮酸盐)的量子效率高达32.3%[8]，红光铱配合物[$(nbt)_2Ir(pic\text{-}Cz)$](nbt=2-(1-萘基)苯并噻唑；pic=吡啶甲酸；Cz=9-(4-(溴甲基)苯基)-9H-咔唑)的量子效率也超过30%[9]，但传统的以牺牲配合物的热稳定性和电化学稳定性来换取发射蓝移的F取代法却存在很大的缺陷，如配合物$(dfppy)_2Ir(pic)$[dfppy=2-(2,4-双氟)苯基吡啶][10,11]在普通溶液中的溶解度很差，且理论基础上的设备寿命较短. 因此，开发同时具有良好蓝色纯度和高磷光效率的无氟蓝光发射阳离子铱配合物仍然是一个挑战.

近年来，随着计算机科学和量子化学手段的不断发展，特别是从头算和密度泛函理论为磷光量子效率的计算提供了更加合理的方案，已经成为了研究分子结构和光物理性质关系的有力手段[12~15]. Wang等[16]和Peng等[17]基于二次响应含时密度泛函理论分别研究了系列$(DPQ)_2Ir(pic)$(DPQ=2,4-双苯基喹啉)和fac-$Ir(F_2ppy)_3$(F_2ppy=2-(4,6-双氟苯基)吡啶)配合物，详细探究了材料结构和性能的相关性，为未来新材料的设计和评价提供了重要的参考.

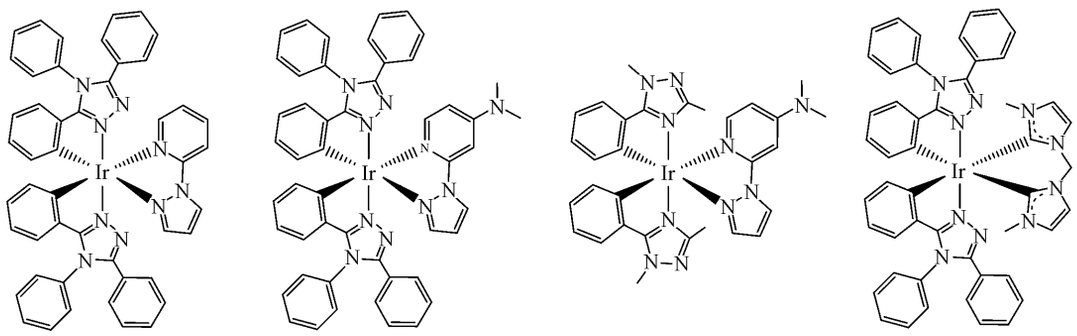
最近，He等[18]和Duan等[19]在实验上合成了一系列含有五元富氮三唑环(C^N)，如甲基苯基三唑、吡唑基吡啶或双(甲基咪唑)(N^N)配体的蓝光阳离子铱配合物. 该类配合物克服了F取代法的缺陷，部分配合物作为掺杂剂制作的双层OLEDs获得了电流效率高达24.5 cd/A的天蓝色电致发光，是目前报道的基于阳离子铱配合物的蓝色OLEDs中最高的. 为了进一步揭示此类配合物的发光规律，本文采用量子化学方法，对4个不同的[$(C^N)_2Ir(A^A)$]配合物[C^N=ptaz(**1**, **2**, **4**), mhtz(**3**), A^A=pzpy(**1**), npzpy(**2**, **3**), bicb(**4**)]进行了理论研究，分析了不同配体对边界分子轨道稳定性的影响，探究了量子效率与配合物结构的相关性，为铱配合物蓝光材料的设计和合成提供了帮助.

1 计算方法

配合物**1**~**4**的结构简图见Scheme 1. 对Ir原子采用LANL2dz基函[20]进行计算，即使用核固定近似理论中的相对论有效核势，其外层价电子描述为[$(5s)^2(5p)^6$]$(5d)^6$，对非金属原子采用6-31G(*d*)基函[21]进行计算. 考虑到实验中吸收和发射光谱是在一定溶剂中测量的，因此，使用极化连续介质(PCM)模型来模拟其在溶液中的行为[22].

为了更好地表述分子的结构及光谱特性，选取了配合物**1**，分别采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP[23]、M062X[24,25]混合泛函以及长程矫正CAM-B3LYP[26]泛函进行了对比计算，在激发态时还加入

了单激发组态相互作用(CIS)方法. 在优化的S_0和T_1态结构的基础上, 利用含时密度泛函理论(TD-DFT)[27]方法, 联合PCM模型, 获取了它们的单态-单态和单态-三态的垂直激发能. 其基态优化几何结构见图1.



1 2 3 4

Scheme 1 Chemical structures of Ir(III) complexes 1—4

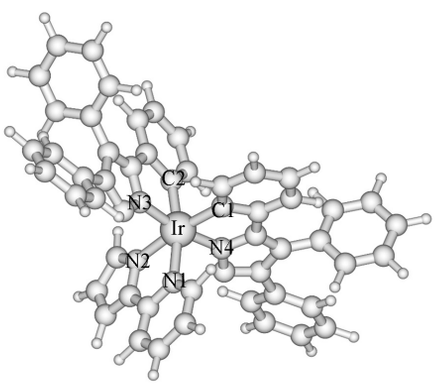


Fig. 1 Optimized geometry of complex 1 in the ground state

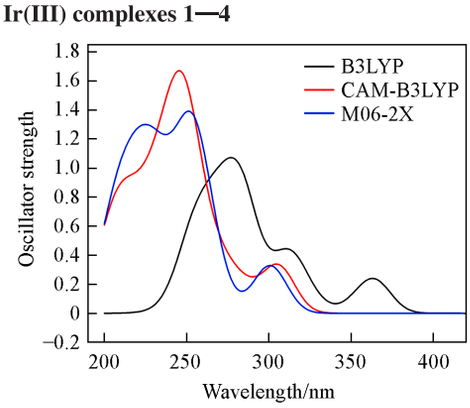


Fig. 2 Simulated absorption spectra of complex 1 in CH_3CN media using different functionals

表1列出了配合物**1**在不同算法下的结构参数及相对应的实验值. 从键长和键角的理论值与实验值的百分比误差(δ)可以看出, B3LYP方法优化的几何结构更加准确, 平均误差低, 没有出现偏差大的数值. 由图2和表2的光谱数据可见, 采用B3LYP泛函的计算结果更加精确. 如, B3LYP泛函模拟的配合物**1**的最低吸收峰出现在408 nm处, 与其相对应的实验值(384 nm)相差24 nm, 但是, 采用CAM-B3LYP和M062X泛函模拟的最低吸收峰都在300 nm附近, 存在很大的偏差. 然而, 在发射光谱计算中, B3LYP, CAM-B3LYP和M062X 3种方法得到的理论值与实验值的偏差分别为85, 74和32 nm, 因此, 对激发态结构计算引入了CIS[28]方法, 已有研究表明该方法对于计算过渡金属配合物激发态结构是比较准确的[29], 也得到了比较理想的结果(偏差17 nm). 基于此, 采用B3LYP方法得到的基态结构计算吸收光谱, 利用CIS方法得到的激发态结构计算发射光谱, 均采用TD-DFT方法. 所有计算使用

Table 1 Structure parameters of complex 1 in the ground state by different functionals, the percent error(δ) and experimental data

Species	B3LYP		CAM-B3LYP		M062X		Expt.[18]
	Cal	δ	Cal	δ	Cal	δ	
d(Ir—C1)/nm	0.2046	1.7	0.2039	1.4	0.2016	0.2	0.2011
d(Ir—C2)/nm	0.2047	1.8	0.2039	1.4	0.2015	0.2	0.2010
d(Ir—N1)/nm	0.2136	2.9	0.2164	4.3	0.2196	5.9	0.2074
d(Ir—N2)/nm	0.2091	0.1	0.2123	1.4	0.2160	3.2	0.2093
d(Ir—N4)/nm	0.2043	1.6	0.2033	1.1	0.2037	1.3	0.2010
∠N3—Ir—C2/(°)	79.0	1.8	79.1	1.9	79.6	2.6	77.6
∠N1—Ir—N2/(°)	75.6	1.7	75.2	2.2	74.9	2.6	76.9

Table 2 Calculated lowest absorption and emission wavelengths of complex 1 in CH_3CN media by different method

Species	B3LYP	CAM-B3LYP	M062X	CIS	Expt.[18]
Absorption/nm	408	306	301	——	384
Emission/nm	571	412	518	503	486

Gaussian 09程序包[30]完成.

为了探究配合物的磷光量子效率，基于DFT理论的旋轨耦合(SOC)及一些重要的激发态参数由ADF程序包[31]计算完成. 依托前面优化的结构，选择Slater-型的TZP基组[32]. 采用单组分标量相对论的ZORA结合TD-DFT理论计算了20个单、三重态，考虑旋轨耦合效应得到80个自旋轨道耦合参量，得到了与更高精度算法几乎相同的结果[33~35]. 此外，选用溶剂筛选模型(COSMO)考虑了分子在CH_3CN溶剂环境中的行为，通过DUSHIN程序得到重组能和黄昆因子[36].

2 结果与讨论

2.1 基态和激发态的分子几何结构

以配合物**1**为代表的基态优化几何参数列于表3. 频率计算显示没有虚频存在，表明优化几何参数都是势能面的最小值，结构优化合理.

Table 3 Main optimized geometry structural parameters of complexes 1—4 in the S_0 and T_1 states by B3LYP and CIS methods, respectively

Species	1			2		3		4	
	S_0	T_1	Expt.[18]	S_0	T_1	S_0	T_1	S_0	T_1
d(Ir—C1)/nm	0.2047	0.2045	0.2011	0.2045	0.2026	0.2044	0.2041	0.2091	0.2088
d(Ir—C2)/nm	0.2048	0.2026	0.2010	0.2048	0.2047	0.2045	0.2040	0.2100	0.2094
d(Ir—C3)/nm								0.2127	0.2172
d(Ir—C4)/nm								0.2123	0.2160
d(Ir—N1)/nm	0.2136	0.2003	0.2074	0.2184	0.2121	0.2198	0.2103		
d(Ir—N2)/nm	0.2091	0.2052	0.2093	0.2141	0.2135	0.2155	0.2151		
d(Ir—N3)/nm	0.2041	0.2209	0.1973	0.2043	0.2081	0.2073	0.2092	0.2051	0.2071
d(Ir—N4)/nm	0.2043	0.2160	0.2010	0.2042	0.2054	0.2076	0.2079	0.2.060	0.2082
∠N3—Ir—C2)/(°)	79.0	80.6	77.6	79.0	80.7	79.6	79.7	78.1	77.7
∠N4—Ir—C1)/(°)	79.0	79.0	81.5	79.0	79.0	79.6	79.7	77.9	77.6
∠N1—Ir—N2)/(°)	75.6	75.1	76.9	75.4	74.9	75.0	76.8		
∠C3—Ir—C4)/(°)								84.4	84.1
∠C1—Ir—C2—N3/(°)	95.5	95.0		94.8	94.8	94.6	95.7	93.9	94.7
∠N4—Ir—N1—N2/(°)	95.0	94.8		94.8	94.5	98.8	99.8		
∠C1—Ir—C3—C4/(°)								97.8	97.8

由表3可见，配合物**1**的二面角C1—Ir—C2—N3(95.5°)和N4—Ir—N1—N2(95.0°)均接近于90°，表明3个双齿配体近似于相互垂直，符合d^6电子组态的类八面体几何结构. 值得注意的是，配合物**2**和**3**与配合物**1**相比，Ir—N1和Ir—N2键长均产生了明显的增长，这种差异显示出氨基的存在消弱了吡唑基吡啶配体和金属的相互作用. 与此相对，三唑上的两个苯基取代基团并没有对Ir—N3键长产生较大的影响. 此外，对于配合物**4**，非共轭双甲基卡宾配体的引入，使得Ir—C1和Ir—C2键长明显变长，这是因为卡宾配体是一个强场配体，其与金属的强烈相互作用，会间接消弱金属与三苯基三唑配体的相互作用.

采用CIS方法得到的配合物**1~4**的三态激发态几何参数也列于表3. 激发态下Ir—C1，Ir—C2，Ir—N1和Ir—N2变短，而Ir—N3和Ir—N4变长，键角和二面角也都有些微变化，这意味着从S_0态到T_1态其结构发生轻微的扭曲.

2.2 CH_3CN溶剂中的吸收光谱

4个配合物的吸收光谱以及相对应的振荡强度列于表4，为了表述清晰，仅列出具有最大振荡强度

Table 4 Calculated absorptions of complexes 1—4 in CH_3CN media by B3LYP and CIS methods and experimental values

Complex	Transition	Config(CIcoeff)	λ_{min}/nm(E_m/eV)	Oscillator	Assignment	Expt.
1	$X^1A\rightarrow A^1A$	201→202(0.70)	408(3.04)	0.0008	MLCT/LLCT	384[18]
	$X^1A\rightarrow B^1A$	201→203(0.66)	365(3.40)	0.1835	MLCT/LLCT	359[18]
	$X^1A\rightarrow C^1A$	200→204(0.54)	315(3.94)	0.1387	MLCT/ILCT	
	$X^1A\rightarrow D^1A$	196→202(0.47)	285(4.35)	0.2437	LLCT	
2	$X^1A\rightarrow A^1A$	213→214(0.70)	376(3.31)	0.0272	MLCT/LLCT	388[18]
	$X^1A\rightarrow B^1A$	213→215(0.67)	367(3.38)	0.1560	MLCT/ILCT	363[18]
	$X^1A\rightarrow C^1A$	210→216(0.38)	288(4.30)	0.4026	MLCT/LLCT	
	$X^1A\rightarrow D^1A$	206→214(0.54)	249(4.99)	0.5938	LLCT	
3	$X^1A\rightarrow A^1A$	149→150(0.70)	382(3.24)	0.0007	MLCT/LLCT	380[19]
	$X^1A\rightarrow B^1A$	148→150(0.58)	345(3.59)	0.0761	MLCT/LLCT	355[19]
	$X^1A\rightarrow C^1A$	148→153(0.55)	278(4.45)	0.1812	MLCT/LLCT	
	$X^1A\rightarrow D^1A$	142→150(0.55)	251(4.93)	0.1385	LLCT	
4	$X^1A\rightarrow A^1A$	210→211(0.68)	365(3.40)	0.1507	MLCT/ILCT	355[18]
	$X^1A\rightarrow B^1A$	209→212(0.49)	320(3.87)	0.1661	MLCT/ILCT	
	$X^1A\rightarrow C^1A$	206→211(0.59)	280(4.44)	0.1882	MLCT/LLCT	
	$X^1A\rightarrow D^1A$	203→211(0.44)	258(4.81)	0.1342	LLCT	

的典型激发. 表5给出了它们的边界分子轨道特征，包括能量、轨道占据和轨道类型. 4个配合物的HOMO和LUMO能级及其电子云分布见图3. 图4给出了模拟的高斯型吸收曲线.

Table 5 Molecular orbital compositions in the ground state for complexes 1—4 at DFT/B3LYP level

Complex	Orbital	Energy/eV	Composition(%)			Main bond type
			Ir	C^N	A^A	
1	204	−3.390	1.7	93.9	4.4	π^*(ptaz)
	203	−3.597	1.1	2.8	96.1	π^*(pzpy)
	202(L)	−4.080	3.9	2.5	93.6	π^*(pzpy)
	201(H)	−7.516	42.0	54.3	3.6	d(Ir)+π(ptaz)
	200	−7.777	28.6	67.3	4.2	d(Ir)+π(ptaz)
	196	−8.619	4.1	51.5	44.4	π(ptaz)+π(pzpy)
2	216	−3.180	1.6	97.4	0.9	π^*(ptaz)
	215	−3.288	1.4	95.4	3.2	π^*(ptaz)
	214(L)	−3.625	2.2	2.6	95.1	π^*(npzpy)
	213(H)	−7.279	44.1	52.2	3.7	d(Ir)+π(ptaz)
	210	−8.083	19.4	53.0	27.6	d(Ir)+π(ptaz)+π(npzpy)
	206	−8.754	0.8	98.4	0.8	π(ptaz)
3	153	−3.339	3.2	88.5	8.3	π^*(mhtz)
	150(L)	−4.296	3.0	2.2	94.9	π^*(npzpy)
	149(H)	−7.762	43.4	48.9	7.7	d(Ir)+π(mhtz)
	148	−8.149	46.7	23.3	30.1	d(Ir)+π(mhtz)+π(npzpy)
	142	−9.743	9.9	43.1	47.0	π(mhtz)+π(npzpy)
4	212	−3.220	1.2	97.7	1.1	π^*(ptaz)
	211(L)	−3.309	0.9	97.0	2.1	π^*(ptaz)
	210(H)	−7.379	43.7	46.7	9.6	d(Ir)+π(ptaz)
	209	−7.677	28.8	66.4	4.8	d(Ir)+π(ptaz)
	206	−8.340	21.1	53.3	25.6	d(Ir)+π(ptaz)+π(bicb)
	203	−8.862	3.9	78.7	17.3	π(ptaz)+π(bicb)

如表4所示，配合物**1**~**4**的最低吸收峰分别位于408，376，382和365 nm处，与实验值都非常接近，证明了理论计算的准确性. 配合物**1**和**3**的吸收振荡强度很小，在图4的吸收曲线中基本观测不到，而配合物**2**和**4**的吸收振荡强度却很大，存在明显的吸收峰. 它们都属于$S_0\rightarrow S_1$的激发，主要来自

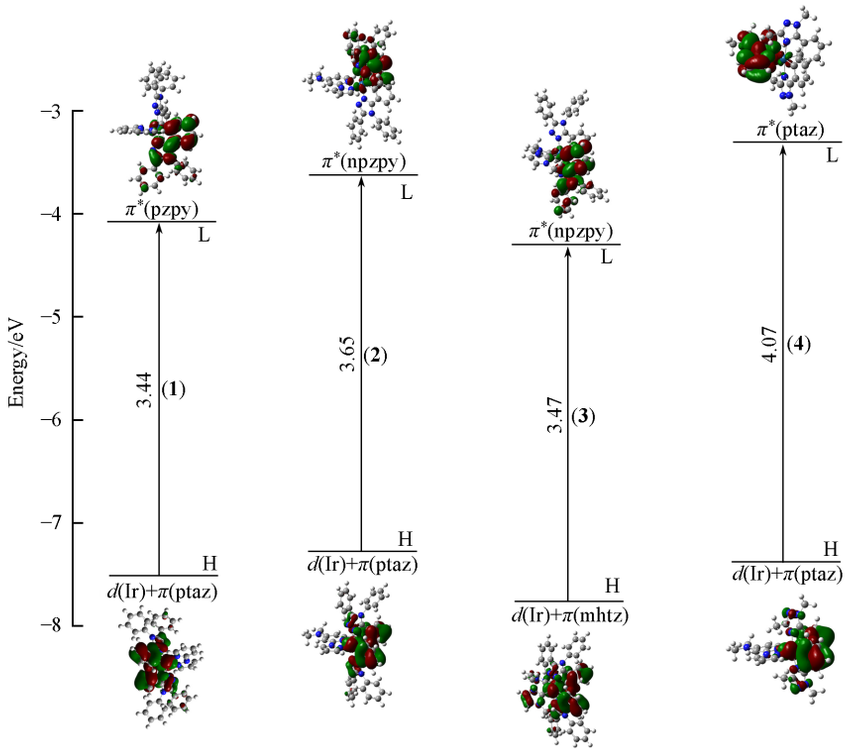


Fig. 3　Single electron transition with the lowest energy absorption of complexes 1—4 in CH_3CN

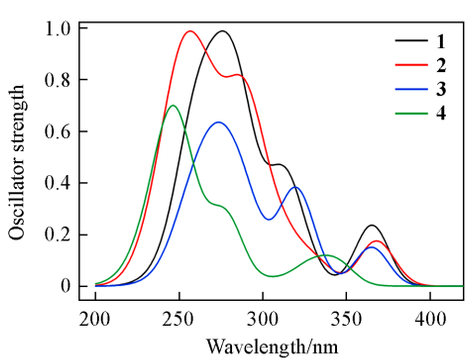


Fig. 4　Simulated absorption spectra of complexes 1—4 in CH_3CN

于 HOMO→LUMO 的跃迁. 依照表 5 的边界分子轨道占据, 配合物**1**的HOMO轨道主要由Ir原子和ptaz配体贡献, 而其LUMO轨道主要占据在pzpy配体上, 因此, 最低吸收峰起源于[d(Ir)+π(ptaz)]→[π^*(pzpy)]的激发, 具有混合的金属到pzpy配体和ptaz配体到pzpy配体的($ML_{pzpy}CT/L_{ptaz}L_{pzpy}CT$)跃迁特征. 相应地, 对于配合物**2**和**3**, 该吸收具有相似的$ML_{N^\wedge N}CT/L_{C^\wedge N}L_{N^\wedge N}CT$特征. 然而, 对于配合物**4**, HOMO轨道占据与配合物**1**~**3**类似, 而其LUMO轨道主要由π(ptaz)(97.0%)组成, 因此, 365 nm处的最低吸收峰被描述为[d(Ir)+π(ptaz)]→[π^*(ptaz)]跃迁, 具有不同的$ML_{ptaz}CT/IL_{ptaz}CT$混合跃迁特征, 该跃迁过程中C^C配体几乎没有任何作用. 比较4个配合物的最低能吸收, C^N和A^A配体的微小改变, 可以使配合物的吸收波长发生蓝移, 使用非共轭的C^C配体(bicb), 甚至可以改变此类配合物的跃迁性质. 图3能直观地理解最低吸收峰的电子云排布及跃迁情况.

如表4、表5和图4所示, 4个分子计算得到的第一个明显吸收带分别在365, 367, 345和320 nm处, 与实验值的误差都在10 nm以内, 且具有较大的振荡强度. 它们的跃迁都发生在前两个占据和非占据分子轨道之间, 跃迁起始轨道以Ir和C^N配体为主, 而终止轨道对于配合物**1**和**3**为π^*(N^N)型轨道, 对于配合物**2**和**4**为π^*(C^N)型轨道, 因此它们分别属于$ML_{N^\wedge N}CT/L_{C^\wedge N}L_{N^\wedge N}CT$和$ML_{C^\wedge N}CT/IL_{C^\wedge N}CT$混合跃迁性质, 配合物**2**和**4**的辅助配体并没有参与跃迁.

由表4还可见, 4个分子的第2个明显吸收带出现在278~315 nm之间. 类似于上面的轨道占据分析, 它们也被指认为MLCT/ILCT(**1**)和MLCT/LLCT(**2**~**4**)混合跃迁. 该吸收在最高吸收峰之前, 如果与高吸收峰接近则容易被掩盖, 如配合物**4**与高吸收峰重叠, 在图4中并未观测到明显的峰位置.

配合物**1**~**4**的高吸收峰分别位于285, 249, 251和258 nm处, 该峰由相邻几个高强度峰叠加而成,

其跃迁主要发生在两个配体上，金属基本不参与．由表4可见，配合物**1**在285 nm处的吸收主要由HOMO-5→LUMO跃迁贡献，被指认为[π(ptaz)→π^*(pzpy)]的$L_{C^\wedge N}L_{N^\wedge N}$CT跃迁性质．对于配合物**2**和**3**，该吸收是由HOMO-7→LUMO贡献，与配合物**1**具有相似的跃迁性质．而对于配合物**4**在258 nm处的吸收，也来自HOMO-7→LUMO的跃迁，被指认为[π(bicb)+π(ptaz)→π^*(ptaz)]的激发，虽也具有$L_{C^\wedge C}L_{C^\wedge N}$CT跃迁性质，但与配合物**1~3**具有本质差别，其跃迁的初终态相反．通常强的共轭配体会使高吸收峰具有更大的振荡强度，由于配合物**4**引入一个非共轭咪唑配体，因此高吸收峰强度最低(图4)．

2.3 磷光发射光谱

在CIS方法优化T_1态结构的基础上，使用TD-DFT方法得到了配合物**1~4**在CH_3CN溶剂中的发射光谱(表6)．可见，4个配合物的最大发射波长分别出现在503，506，468和511 nm处．计算得到的配合物**1**的发射波长与其496 nm的实验值相比偏差只有17 nm，配合物**4**的偏差最大也只有24 nm．配合物**3**的发射光谱在室温下观测不到，在77 K时出现在488 nm处．

Table 6 Phosphorescence spectra of complexes 1—4 in CH_3CN at CIS level and experimental values

Complex	λ_{max}/nm(E_{max}/eV)	Configuration	Assignments	Expt.
1	503(2.46)	202→201(0.45)	^{3}MLCT/^{3}LLCT	486[18]
2	506(2.45)	214→213(0.43)	^{3}MLCT/^{3}LLCT	489[18]
3	468(2.65)	150→149(0.49)	^{3}MLCT/^{3}LLCT	488[19]
4	511(2.43)	211→210(0.45)	^{3}MLCT/^{3}ILCT	487[18]

与最低吸收能相对应，4个配合物的发射也都来自于HOMO→LUMO跃迁组态贡献．对于配合物**1~3**，其HOMO轨道主要占据在Ir和**C^N**配体上，而LUMO均为π^*(**N^N**)型轨道．因此，该发射具有$^3ML_{N^\wedge N}CT/^3L_{C^\wedge N}L_{N^\wedge N}$CT跃迁特征．配合物**4**在511 nm处存在发射，由于LUMO轨道被ptaz配体占据，因此为$^3ML_{C^\wedge N}CT/^3IL_{C^\wedge N}$CT跃迁．从其吸收和发射的理论值和实验值来看，C^N和A^A配体的结构变化并未对发射光谱产生明显改变．但是，配合物**3**的发射光谱在常温下消失，可通过磷光量子效率计算进一步探究．

2.4 磷光量子效率

磷光量子效率(Φ_p)主要取决于辐射跃迁速率常数(k_r)和非辐射跃迁速率常数(k_{nr})，由公式$\Phi_p=k_r/(k_r+k_{nr})$计算得到，通常k_r越大，k_{nr}越小，Φ_p越高．表7列出了计算得到的配合物**1~4**的磷光量子效率理论和实验值及其重要参数．图5为不同振动频率下的重组能贡献以及高频和低频区具有最大重组能的振动位移矢量图．

Table 7 Experimental and calculated radiative decay constants k_r, nonradiative decay constants k_{nr}, $\langle T_1|H_{soc}|S_0\rangle$ coupling, the reorganization energy, and the internal quantum efficiency values of complexes 1—4

Complex	$10^{-5}k_r$/s^{-1}		$10^{-5}k_{nr}$/s^{-1}		$\langle T_1\|H_{SOC}\|S_0\rangle$/cm^{-1}	$E_{reor.}$/cm^{-1}	$\Phi_{p,exp.}^{[18]}$	$\Phi_{p,theory}$
	Exp.[18]	Theory	Exp.[18]	Theory				
1	1.0	1.15	49	31.6	325	2583	0.02	0.035
2	1.1	1.92	7.3	7.17	299	1232	0.13	0.211
3	—	0.47	—	2310	276	4569	—	0.000203
4	0.7	0.60	1.1	0.81	263	975	0.37	0.426

2.4.1 辐射跃迁速率常数 使用自发辐射Einstein系数方法得到k_r．由表7可见，配合物**1~4**的k_r理论值与实验值符合得很好，表明理论计算的可靠性．如配合物**1**的理论值为1.0×10^5 s^{-1}，其相应的实验值为1.15×10^5 s^{-1}，然而，配合物**1**，**2**与**3**，**4**却有较大的差别，表明不同种类的配体或取代基会影响辐射跃迁过程．由配合物**1~4**可见，主配体(C^N)上存在大的取代基团或辅助配体(N^N)强的共轭效应都可以促进辐射跃迁过程．

2.4.2 非辐射跃迁速率常数 受取代基或配体的影响，k_r的变化往往不如k_{nr}大，因此，k_{nr}成为决定配合物Φ_p大小的主要因素．采用卷积方法计算了它们的k_{nr}值，重点考虑分子的两部分简谐振动，即起源于

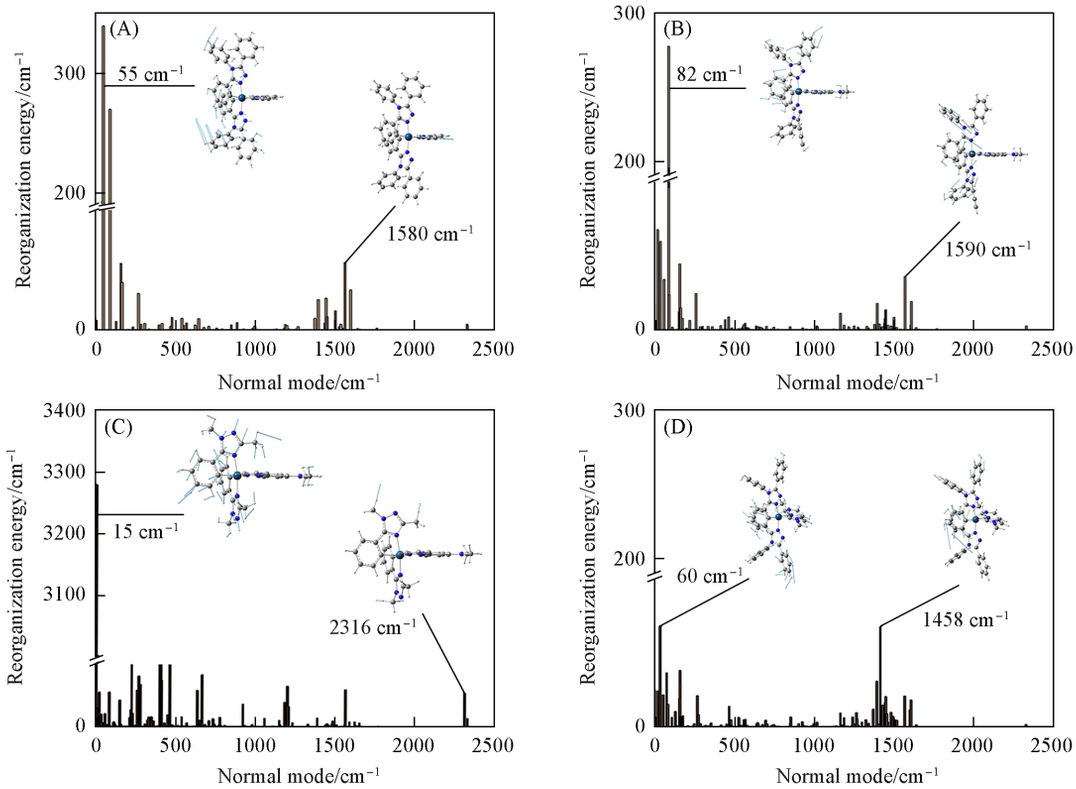


Fig. 5 Calculated reorganization energies *versus* the normal mode frequencies for complexes 1—4

Insets are normal-mode displacement vectors for the largest reorganization energy in the low-frequency and high-frequency region.

金属和配体的低频振动和由轻原子决定的高频振动，该方法已经在许多过渡金属配合物中得到了验证[35,37].

由表7可见，配合物**1~4**的k_{nr}理论值与实验值吻合得也很好，而且k_{nr}值差别非常大，甚至高达几千倍. 如配合物**3**的k_{nr}值达到2310×10^5 s^{-1}，直接造成了它的量子效率非常低. 为了进一步探究造成k_{nr}差异性的原因，探究了影响k_{nr}的关键因素(SOC矩阵元和重组能). 由表7还可见，配合物**1~4**的SOC数值大小相当，因此，SOC矩阵元并不是决定k_{nr}大小的主要因素，其差异主要来自于重组能的不同.

配合物**1~4**的重组能大小顺序分别为4569 cm^{-1}(**3**)>2583 cm^{-1}(**1**)>1232 cm^{-1}(**2**)>975 cm^{-1}(**4**)，这与k_{nr}值大小顺序一致. 比较配合物**1**，**2**和**4**的重组能，可见3个分子的高频区重组能都集中在1500 cm^{-1}附近，强度基本相当(图5). 因此，主要差别来自于低频区，低频区最大重组能分别为342 cm^{-1}(**1**)，278 cm^{-1}(**2**)和70 cm^{-1}(**4**)，其振动主要来自于主配体的面内振动，其中，配合物**1**的高频区还伴有少量的辅助配体面内振动. 而对于配合物**3**，其靠近纵坐标的低频区，有一个重组能非常高的振动，达到3278 cm^{-1}，远高于其它3个分子，而且具有较大重组能的振动分布范围非常广，几乎遍布整个低频区. 在高频区波数为1220、1615和2316 cm^{-1}处也有较大重组能贡献，属于主配体上甲基的C—H伸缩和面外振动，这些都表明配合物**3**的量子效应更加突出，造成其k_{nr}显著增大，从而大大降低了配合物的发光效率，以致实验上观测不到.

3 结　　论

采用基态和激发态不同的计算方法得到了配合物**1~4**与实验值相近的计算结果. 结果表明，C^N和N^N配体的结构变化，并未对配合物的发光颜色产生明显改变，但对它们的跃迁性质和磷光量子效率产生重大影响. 配合物**1~3**的非占据分子轨道主要由A^A配体贡献，而配合物**4**的非占据分子轨道基本都占据在C^N配体上，因此，配合物**4**的非共轭C^C配体对跃迁的参与度显著下降，导致配合物**4**与配合物**1~3**具有某些不同的跃迁性质. 量子效率研究表明，与k_r相比，k_{nr}受配体结构影响较大，主要

表现为不同配体正则振动模式对重组能的贡献不同. 配合物**1**, **2**和**4**主配体体积大, 低频区对重组能贡献大, 表现为配体的平动. 而配合物**3**由于主配体体积变小, 高频区对重组能的贡献明显增多, 配体的振动弛豫增加了激发态衰减路径, 提升了k_{nr}数值, 降低了发光效率. 表明增加主配体体积和降低辅助配体共轭能力都能提升此类配合物的磷光量子效率.

参 考 文 献

[1] Du H., Akakuru O. U., Yao C., Fang Y., Wu A., *Transl. Oncol.*, **2021**, *15*(1), 101264
[2] Somayeh T., Zahra D., Fariba G. N., Hadi B., Peyman M. J., Antonio D. B., *Biosens. Bioelectron.*, **2022**, *216*, 114674
[3] Li Y. Y., Gan P. F., Jiang R. H., Zhao Z. W., Ye J. Y., Liu W., Tong M. P., Liang J. L., *Sci. Total Environ.*, **2021**, *787*, 147626
[4] Costa R. D., Orti E., Bolink H. J., Monti F., Accorsi G., Armaroli N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(33), 8178—8211
[5] Bai R. B., Meng X. W., Wang X. X., He L., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(33), 1907169
[6] Ma D., Tsuboi T., Qiu Y., Duan L., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(3), 1603253
[7] Fernandez-Hernandez J. M., Yang C. H., Beltran J. I., Lemaur V., Polo F., Frohlich R., Cornil J., Cola L. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(27), 10543—10558
[8] Kim K. H., Moon C. K., Lee J. H., Kim S. Y., Kim J. J., *Adv. Mater.*, **2014**, *26*(23), 3844—3847
[9] Yu T., Bao Y., Zhao Y., Zhang H., Xu Z., Wu X., *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *825/826*, 33—40
[10] Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzap F., Thompson M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(18), 4304—4312
[11] Cho W., Sarada G., Park J. S., Gal Y. S., Lee J. H., Jin S. H., *Org. Electron.*, **2014**, *15*(10), 2328—2336
[12] Lam W. H., Lam E. S. H., Yam V. W. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(40), 15135—15143
[13] Peng Q., Shi Q. H., Niu Y. L., Yi Y. P., Sun S. R., Li W. Q., Shuai Z. G., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*(28), 6829—6838
[14] Fan J. Z., Zhang Y. C., Zhang K., Liu J., Jiang G. Y., Lin L. L., Wang C. K., *Org. Electron.*, **2019**, *71*(1), 113—122
[15] Zhang K., Cai L., Fan J. Z., Zhang Y. C., Lin L. L., Wang C. K., *Spectrochim. Acta A*, **2019**, *209*, 248—255
[16] Wang X. L., Chen C., Li Y. Y., Ning P., Wu W. P., Wang L., *Org. Electron.*, **2017**, *49*, 360—367
[17] Shi Q. H., Peng Q., Sun S. R., Shuai Z. G., *Acta Chim. Sinica*, **2013**, *71*, 884—891
[18] Tian M., Yu R., Chen M., He L., *Dyes Pigments*, **2021**, *193*(1), 109477
[19] Wang X., Wang S., Pan F., He L., Duan L., *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*(18), 12132—12145
[20] Hay P. J., Wadt W. R., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*(1), 299—310
[21] Petersson G. A., Bennett A., Tensfeldt T. G., Al-Laham M. A., Shirley W. A., Mantzaris J., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 2193—2218
[22] Barone V., Cossi V., Tomasi J., *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 3210—3221
[23] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1988**, *37*, 785—789
[24] Zhao Y., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 5121—5129
[25] Zhao Y., Truhlar D. G., *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215—241
[26] Yanai T., Tew D. P., Handy N. C., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51—57
[27] Bak K. L., Jorgensen P., Helgaker T., Ruud K., Jensen H. J. R. A., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 8873—8887
[28] Foresman J. B., Head-Gordon M., Pople J. A., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 135—149
[29] Liu T., Zhang H. X., Shu X., Xia B. H., *Dalton Trans.*, **2007**, *19*, 1922—1928
[30] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewsk V. G., Montgomery J. A. Jr., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B. G., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A., *Gaussian* 09, *Revision D*. 02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
[31] Tevelde G. T., Bickelhaupt F. M., Baerends J., Guerra C. F., Ziegler T. J., *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*(9), 931—967
[32] Chong D. P., *Mol. Phys.*, **2005**, *103*(6—8), 749—761
[33] Smith A. R. G., Burn P. L., Powell B. J., *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, *12*(13), 2428—2437
[34] Zhang Y., Zhang Z. X., Wang Y., Li H., Bai F. Q., Zhang H. X., *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 1016—1025
[35] Wang Y., Bao P., Wang J., Jia R., Bai F. Q., Zhang H. X., *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(11), 6561—6570
[36] Reimers J. R., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*(20), 9103—9109
[37] Wang S. P., Li Y., Zhang Z. X., Zhang Y., Wang Y., Kong S. M., Li H. C., Jian W., Bai F. Q., Zhang H. X., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 1480—1490

(Ed.: Y, K, S)