

## Theoretical investigations on the electron-vibration couplings and description of opto-electronic properties of materials

帅志刚

Citation: [中国科学 : 化学](#) **48**, 154 (2018); doi: 10.1360/N032017-00147

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00147>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/48/2>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

---

### Articles you may be interested in

[Design for two-level injection-locked low-phase noise opto-electronic oscillator and its stability control circuit](#)

SCIENTIA SINICA Informationis **44**, 1193 (2014);

[Design for fiber-delay line based low-phase noise opto-electronic oscillator and high-sensitivity phase noise measurement system](#)

SCIENTIA SINICA Informationis **44**, 1059 (2014);

[Theoretical description of the geometric and electronic structures of organic-organic interfaces in organic solar cells: a brief review](#)

SCIENCE CHINA Chemistry **57**, 1330 (2014);

[Theoretical study of mechanical properties and electronic structures of several BC<sub>2</sub>N superhard materials](#)

SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica **43**, 142 (2013);

[Theoretical characterization of electronic structures and properties of C-F...H-C pseudohydrogen bonds](#)

Chinese Science Bulletin **57**, 1964 (2012);

---

# 电子-振动耦合与材料光电功能的理论化学研究

帅志刚\*

清华大学化学系, 北京 100084

\*通讯作者, E-mail: [zgshuai@tsinghua.edu.cn](mailto:zgshuai@tsinghua.edu.cn)

收稿日期: 2017-09-05; 接受日期: 2017-10-05; 网络版发表日期: 2017-12-27

国家自然科学基金(编号: 21290191)资助项目

**摘要** 物理化学的核心之一是研究原子的运动, 包括化学键的断裂和形成. 如果原子只是围绕分子的平衡构型运动, 则不足以改变化学键, 这时电子与分子中原子的振动耦合决定了分子及其聚集状态的物理性能, 包括光、电、磁、热、力等响应行为. 我们以有机发光材料为例, 从最基本的电子结构出发, 阐述电子-振动耦合对发光效率的决定作用, 从中发展出预测光电性能的振动关联函数方法, 并介绍这些方法用于阐述聚集诱导发光的机理及所预言的聚集同位素效应得到实验证实的成功实例. 此外, 该方法还被用于高效发光有机-金属配合物的配体设计.

**关键词** 电子-振动耦合, 激发态弛豫, 振动关联函数, 有机发光理论

## 1 引言

1977年, 导电聚合物的发现<sup>[1]</sup>使得人们对有机材料有了完全不同的认识, 传统上认为的绝缘体可以在很低的掺杂状态下实现超过金属铜的电导. 1987年, 邓青云等<sup>[2]</sup>发明了有机电致发光; 1990年, Friend等<sup>[3]</sup>发明了聚合物电致发光. 这些进展使得有机电子学蓬勃发展, 尤其是在基本物理学知识方面, 有机/高分子光电材料的出现, 使人们产生了一些新的认识, 其中最核心的贡献就是电子-晶格耦合所带来的新效应, 如soliton和polaron作为元激发和载流子, 与传统半导体中的电子/空穴具有完全不同的物理性质<sup>[4]</sup>. Soliton或polaron, 本质上是电子或空穴与晶格振动耦合的复合粒子, 或者说电子/空穴带着自身产生的晶格畸变一起运动. 这与传统的光电材料如硅等无机材料完全不同, 后者有

明确的能带结构, 电子在晶格中形成扩展的能带电子态, 电子输运受到声子的散射作用, 但是电-声子的作用不足以强到导致电子形成自陷态(self-trapping). 正是有机材料具有的柔性特点, 才使得载流子处于独特的状态. 同时, 碳原子核的德布罗意波长超过硅的两倍, 量子效应显著, 不能沿用波恩-奥本海默近似. 今天, 有机发光的小尺寸显示器已经通过手机和平板显示器走进了千家万户, 中国大陆2017~2018年计划的投资已超过4000亿元, 刚发布的iphone 8和iphone X系列已经全部采用三星公司提供的有机发光二极管(OLEDs)显示屏. 大尺寸显示器-电视也正在得到广泛应用, 市场需求仍将急剧增加. 在有机电子学的工业化方面, 目前韩国走在前列, 小尺寸显示技术和OLEDs电视的主要市场分别被三星公司和LG公司占据.

理论化学的学科可以大致分为两部分, 即在固定

**引用格式:** 帅志刚. 电子-振动耦合与材料光电功能的理论化学研究. 中国科学: 化学, 2017, 47  
Shuai Z. Theoretical investigations on the electron-vibration couplings and description of opto-electronic properties of materials. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 154-163, doi: [10.1360/N032017-00147](https://doi.org/10.1360/N032017-00147)

原子位置下的电子结构理论和描述原子运动的动力学理论,当然还包括研究大量粒子行为的统计力学.而光电材料的核心物理参数包括发光效率和载流子迁移率,其基本物理过程都是由电子-振动耦合主导的,这是在平衡构型基础上,考虑微小的原子运动(包括零点运动和有限温度带来的运动效应)对电子状态的影响.例如,有机发光的效率由辐射跃迁和无辐射跃迁两者的竞争来决定.前者的物理基础是爱因斯坦自发辐射,即处于具有非零的跃迁偶极矩的高能级状态与真空极化相互作用从而发出光子,这是无处不在的量子电动力学效应.对于二能级系统,辐射跃迁速率可以写为 $k_r = \frac{8\pi^3 \nu_{if}^3}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \mu_{if}^2 \approx \frac{f \nu_{if}^2}{1.5}$ ,  $\mu_{if}$ 是初态至末态的电偶极跃迁, $f$ 是刻画该跃迁的振子强度, $\nu$ 是跃迁能级差的波数,从而得出速率单位为 $s^{-1}$ .对于有机荧光(单线态发光),通常在 $10^8 \sim 10^9$ 量级;而对于有机磷光(即三线态发光),则要慢得多且覆盖范围广得多,为 $10^1 \sim 10^6 s^{-1}$ .无辐射跃迁的物理根源比较复杂,包括通过电子-振动耦合来消耗电子激发能,即非绝热耦合效应;自旋-轨道耦合导致的系间串越;通过分子间的相互作用,改变了最低激发态的对称性,如Davydov splitting使得本来偶极允许的跃迁变为禁阻;通过分子间的电子转移或/和能量转移,拆分了发光的状态;材料中的杂质/缺陷等淬灭了发光等.由此可见,理论上讲,对于发光,辐射跃迁过程很简单,但是无辐射跃迁过程非常复杂.尽管近年来复杂体系的量子动力学取得了重要进展,特别是surface hopping理论的发展,使得人们能够研究复杂分子体系和纳米材料与界面的光电电荷分离和锥形交叉(conical intersection)等现象<sup>[5]</sup>.由于这些现象均发生在几十飞秒至几十皮秒的量级,当今的计算化学手段确实能够将激发态的动力学跑到这个时间尺度.但是,由于辐射跃迁过程至少得高出4个数量级,因此,通常锥形交叉过程很快,不会对可见光的发射产生影响.如果只是简单地延长动力学的计算时间,必将导致误差严重累积,超出应有的精度.特别是如果考虑磷光过程,时间又会增加3个以上数量级.

基于费米黄金规则的微扰理论尽管是近似,但却不失为实用的选择.实际上,1950年,黄昆与Rhys<sup>[6]</sup>提出的半导体中色心发光过程的多声子弛豫理论属于无辐射跃迁研究的早期工作,与Lax和Pekar等共同建立了基本的框架,然后林圣贤<sup>[7]</sup>、Jortner等<sup>[8]</sup>在20世纪

60年代扩展到了分子体系.尤其是Marcus在这个基础上提出的电荷转移(也是一种无辐射跃迁过程)的半经典量子理论,半个世纪以来一直是非绝热过程的典范模型.我们的贡献是面向复杂分子,发展了一套关联函数的理论,将非绝热耦合与旋轨耦合相结合,得到了各种速率的含时形式,利用快速傅里叶变换的手段,实现了 $N^3$ 的标度计算,并综合考虑了Duschinsky转动和Herzberg-Teller效应,从而更加普适<sup>[9,10]</sup>.本文第一部分,我们将介绍面向复杂分子体系的若干扩展及其高效的计算程序开发,发现该理论形式确实能定量地给出发光效率,并能定量地阐述分子聚集所带来的效应<sup>[11,12]</sup>,如近年来新发现的聚集诱导发光(AIE)现象.

电荷迁移率是光电材料的核心参数之一.对于硅晶体,迁移率是由能带电子与声子的散射导致的弛豫所决定,玻尔兹曼方程的理论结合第一性原理计算可以近乎完美地给出实验结果.但是在20世纪50年代,人们就已经指出分子晶体中强烈的电-声子相互作用会导致载流子的局域化,即电荷运动产生晶格的形变(极化子),从而使得电荷传输与能带中的电子态完全不同<sup>[13]</sup>.对于有机半导体,由于特征性的分子参数,如分子间的电子积分、分子内的电荷弛豫能、振动频率等均接近,且在较大的范围变化,使得电荷传输机理覆盖了从局域到离域.经过近10年的探索,可以将已有的电荷传输微观理论分为4种:(1)完全局域的半经典模型,以Marcus半经典电子转移理论为基础<sup>[14,15]</sup>,结合计算化学工具实现分子间的电荷转移速率计算并揭示电荷传输规律.该理论形式简单实用,已经在分子设计中取得重要应用,因此非常流行,如Brédas等<sup>[16]</sup>10年前的综述论文已经被引用2000余次;(2)局域电荷的量子核隧穿模型<sup>[17]</sup>,即在费米黄金规则的基础上采用量子化的振动作为电荷环境,可以证明在高温强耦合的极限下,与Marcus公式等价<sup>[18]</sup>.由于有机半导体中与电子耦合的振动模主要都是来自碳原子,其量子效应通常被认为不重要,但是自我们提出该模型之后,越来越多的实验证据表明核隧穿效应在有机光电器件中有显著的行为<sup>[19,20]</sup>;(3)从电子与原子耦合的动力学演化出发,研究电荷的传输,原则上这是接近严格模拟手段,因此,吸引了大量的研究人员.实际上,最早的导电聚合物理论模拟就已经采用该方法,如Su和Schrieffer<sup>[21]</sup>发展的Soliton理论就是半经典分子动力学,即将原子的运动作为经典力学处理,电

子态是量子理论(通常是平均场), 典型的计算方案包括Ehrenfest动力学和Surface Hopping动力学<sup>[22,23]</sup>. 由于问题的复杂性, 也常常采用模型哈密顿, 特别是如果需要将电子与原子都采用量子力学处理的话, 目前只能采用紧束缚模型结合谐振子, 然后应用含时波包演化<sup>[24]</sup>或者用虚时路径积分<sup>[25]</sup>均取得较普适的结果, 能够描述从局域到离域的输运行为; (4) 对于规整的、紧密堆积的分子晶体或刚性的聚合物链内电荷传输, 尤其是近年来人们很感兴趣的二维材料体系, 能带模型不失为一个重要的出发点. 针对石墨烯和石墨炔, 本课题组<sup>[26,27]</sup>最早提出了在玻尔兹曼输运理论的框架下采用形变势模型来近似计算电子与声子散射的弛豫时间和载流子迁移率. 该方法立即得到同行的广泛应用, 从聚合物<sup>[28]</sup>、分子晶体<sup>[29]</sup>、多种二维层状材料<sup>[30]</sup>到新型钙钛矿光伏材料体系<sup>[31]</sup>, 人们在研究其电子结构的同时, 都会增加用形变势来计算迁移率的部分. 引入形变势模型在一定程度上改变了人们从事材料计算的方式. 但是, 我们发现, 形变势方法也会失效: 由于该模型仅考虑了纵向声学(LA)声子对电子的散射, 且忽略了色散效应, 对于非平面且缺少镜面对称的体系, 面外声学声子(ZA)和横向声学声子(TA)变得很重要<sup>[32]</sup>, 有些情况下, 甚至连光学声子也会有贡献<sup>[33]</sup>. 这样, 只有完全考虑电-声子相互作用才能全面地计算研究载流子的传输. 但是, 由于电子态有 $(n,k)$ 指标( $n$ 是能带,  $k$ 是色散), 声子有 $(\lambda,q)$ 指标( $\lambda$ 是 $3N-6$ 正则模,  $q$ 是每个模的色散). 因此, 电-声子相互作用矩阵巨大无比, 即使对石墨烯单胞只有两个原子的简单体系, 在计算弛豫时间时, 也需要计算 $10^9$ 个矩阵元才能得到收敛的积分结果, 每个矩阵元都很耗时. 因此, 电-声子相互作用问题是电子结构与振动结构的耦合问题, 要复杂得多. 本课题组<sup>[33]</sup>发现, 如果采用量子化学中发展的局域化理论, 在Wannier空间做截断, 可以大大降低计算量, 如对石墨烯, 矩阵元可以从 $10^9$ 下降到 $10^3$ , 从而可以推广到复杂的固态材料.

因此, 我们认为电-振动(声子)耦合是理解材料功能的核心, 比电子结构和振动结构都要更加复杂, 因为还需要计算它们之间的耦合. 本文仅仅围绕发光性能, 提出了有效的振动耦合关联函数的理论框架及其数值计算方案. 无论是定量解释实验还是在预言实验方面, 均取得了成果. 对于其他相关方面的理论发展, 我们将另外撰写综述文章.

## 2 激发态弛豫的热振动关联函数形式及应用

### 2.1 理论形式

处于电子激发态的分子弛豫到基态包含非常丰富的物理和化学过程. 由于发光材料的基本要求是光稳定, 因此, 激发态上的化学反应通常不需考虑, 主要是物理过程, 即著名的雅布隆斯基图. 导致在不同的电子状态之间发生无辐射跃迁的基本相互作用是非绝热耦合和自旋-轨道耦合:

$$\bar{H} \Psi_{i_i} = \bar{H}^{B0} \Phi_i(r; Q) \Theta_{i_i}(Q) + \bar{H}^{S0} \Phi_i(r; Q) \Theta_{i_i}(Q) \quad (1)$$

式中 $\Psi_i$ 代表初态,  $v$ 是振动态指标,  $r$ 是电子坐标算符,  $Q$ 是振动正则坐标. 采用费米黄金规则, 假定初态和末态振动能级均满足麦-波统计分布, 初态取平均、末态求和之后, 先考虑式(1)中的第一项, 可以将两个态之间的无辐射跃迁速率表示为:

$$k_{IC} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_i, v_f} Z_{i_i}(T) \left| \sum_k \langle \Phi_f | \hat{P}_k | \Phi_i \rangle \langle \Theta_{v_f} | \hat{P}_k | \Theta_{v_i} \rangle \right|^2 \delta(E_{i_i} - E_{v_f}) \quad (2)$$

式中 $Z_i$ 是处于电子初态的振动热分布配分函数,  $P_k$ 是第 $k$ 个振动模式的正则动量, 刻画原子振动带来的非绝热耦合效应. 将 $\delta$ -函数表达为时间的积分后, 插入振动态的完备集条件, 可以将式(2)表达为含时的积分表达式:

$$k_{IC} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_f t} \sum_{k,l} Z_i^{-1} R_{kl} \rho_{IC,kl}(t, T) \quad (3)$$

式中 $\rho$ 是振动关联函数,  $R_{kl}$ 是非绝热耦合矩阵元( $k$ 和 $l$ 是正则模指标), 具体表达式和推导过程可以参考文献[9]. 加上旋轨耦合的解析形式可以参考文献[10]. 以内转换过程为例, 关联函数为:

$$\rho_{IC,kl}(t, T) = \int_{-\infty}^{\infty} dQ' \langle Q' | \hat{P}_k e^{-i\tau \hat{H}_i} \hat{P}_l e^{-i\tau \hat{H}_i} | Q \rangle \quad (4)$$

假如去掉式(4)中的两个动量算符 $P$ , 则该函数即为Franck-Condon因子. 由于 $H$ 是谐振子, 式(4)可以解析地求解, 具体做法是不断地插入完备集, 然后利用以下公式计算:

$$\langle Q' | Q \rangle = \delta[Q' - (SQ + D)] \quad (5)$$

$$\langle \mathbf{Q}_{1k} | \hat{P}_{\mathbf{R}} | \mathbf{Q}_{2k} \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}_{1k}} \delta(\mathbf{Q}_{1k} - \mathbf{Q}_{2k}) \quad (6)$$

$$\langle x | e^{-iHt} | y \rangle = \sqrt{\frac{a(\tau)}{2\pi i \hbar}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[ \frac{1}{2} b(\tau)(x^2 + y^2) - a(\tau)xy \right] \right\} \quad (7)$$

式中  $a(\tau) = \omega / \sin(\hbar\omega\tau)$ ,  $b(\tau) = \omega / \tan(\hbar\omega\tau)$ .  $\mathbf{Q}(\mathbf{Q}')$  分别是初态(末态)振动坐标矢量,  $\mathbf{S}$  称为Duschinsky转动矩阵,  $\mathbf{D}$  是两态原点的位移矢量.

含时的表达式有诸多优点, 如避免了对  $3N-6$  个模式的振动能级求和, 时间积分可以采用最新发展的快速傅里叶变换技术, 从而使得计算标度仅为  $N^3$ . 类似地, 辐射跃迁速率、吸收光谱、发射光谱<sup>[34]</sup>、系间穿越系数<sup>[10]</sup>等光物理参数均可以表达为不同的振动关联函数的形式<sup>[10-12]</sup>. 以大分子的吸收光谱计算为例, 尽管标准的计算化学程序如高斯也提供类似的功能, 但是, 一方面谱线的展宽需要人为地设置参数, 特别是计算有限温度的光谱采用态求和方法, 计算量随体系呈指数增长<sup>[35]</sup>, 见图1. 因此, 振动关联函数方法的  $N^3$  标度优势明显. 更加突出的优点在于计算无辐射跃迁速率时, 可以将基态与激发态的势能抛物面区别考虑, 即尽管都是在平衡位置附近的谐振子近似, 但是初态与末态的振子形式可以不同.  $\mathbf{S}$  矩阵将两个态之间的振动模式做了混合, 我们发现, 对于低频振动与电子激发耦合较强的体系, 该混合效应导致振动弛豫会在模式间迅速扩散, 从而大大地加速无辐射跃迁<sup>[36]</sup>, 如在AIE体系表现突出.

## 2.2 在聚集诱导发光体系的应用

我们所发展的速率计算方法可以很直接地应用于唐本忠等<sup>[37]</sup>发现的AIE体系. 分子间聚集产生的分子间相互作用会导致发光的淬灭, 但是却有一些例外, 即有些分子体系如silole会表现出越聚集发光越强的行为. 这对有机发光材料、化学与生物检测等有重要意义.

硅烷的一种结构(1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole, HPS)如图2所示. 具体的数值计算方案如下<sup>[38]</sup>: (1) 首先分别用DFT和TDDFT优化单个分子的基态和激发态结构, 并计算正则振动模. 溶液下的状态可以采用溶剂化模型; (2) 从晶体结构中切出一个包含75个分子的团簇作为分子聚集体的计算模型, 包含3个区域, 即中间的QM分子, 周围的MM活动区, 其结构由优化确定,

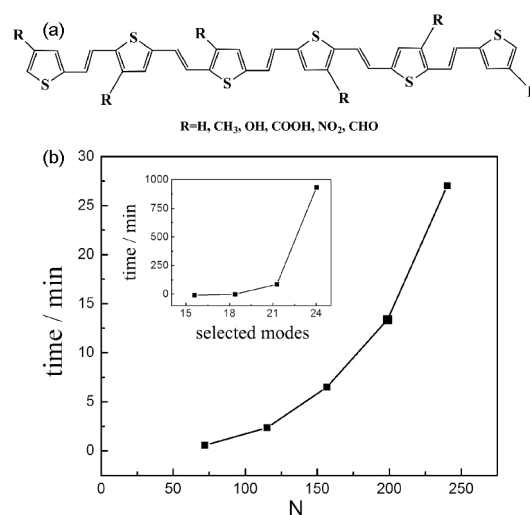


图1 噻吩乙烯衍生寡聚物(2~6个噻吩环) (a)和发射光谱的计算时间(b)<sup>[35]</sup>. 插图是仅保留两个振动量子态, 并且仅取少量振动模式(横坐标)的传统计算方法

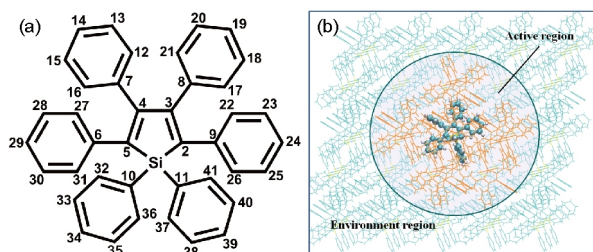


图2 HPS分子结构(a)和计算模型(b)<sup>[38]</sup> (网络版彩图)

还有外围的MM固定的环境区. 固相的频率由数值差分方法求得, 包含了环境的静电极化作用. 这里, 我们不考虑分子间电子转移、能量转移或者激子效应, 也假定QM区域的激发态电子密度不引起周围MM分子的电荷重新分布.

计算得到的辐射速率( $k_r$ )和无辐射速率( $k_{nr}$ )见表1. 由表可知: (1) 从单分子到聚集体, 辐射速率增大了约6倍, 这主要是因为固相分子内部的共轭度更大, 使得电偶极跃迁更大. 然而, 辐射速率这么小的增大不足以提高发光效率; (2) 从单分子到聚集体, 无辐射跃迁速率下降了约4个数量级, 导致荧光量子效率  $\eta_f = k_r / (k_r + k_{nr})$  增大约2000倍, 即从0.003%增大到76%, 与实验上观察到的AIE现象非常一致<sup>[38]</sup>. 这说明我们的理论可以定量地计算AIE效应.

我们对比研究了吡嗪衍生物——具有AIE特性的2,3-dicyano-5,6-diphenylpyrazine (DCDPP) 和非AIE分

**表 1** HPS单分子和聚集体的 $k_r$ 和 $k_{nr}$  (300 K)

	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )
单分子	$1.05 \times 10^7$	$3.76 \times 10^{11}$
聚集体	$6.56 \times 10^7$	$2.06 \times 10^7$

子2,3-dicyanopyrazino phenanthrene (DCPP)<sup>[39]</sup>(图3).

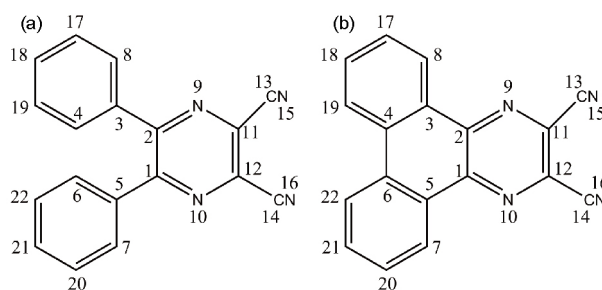
采用QM/MM的同样的计算模型, 得到从20 K到300 K两种分子在聚集体和单分子状态下的辐射与无辐射跃迁速率, 分别见表2和表3.

从表2和表3得出以下结论: (1) 辐射跃迁速率无论在何种情况下基本上不随温度变化; (2) 非AIE分子的无辐射跃迁速率对于温度也不敏感; (3) AIE分子在单分子状态, 无辐射跃迁从20 K到300 K增加了近2个数量级; (4) AIE体系从单分子到聚集体, 在各个温度下无辐射跃迁速率均下降.

这些结果表明, AIE的根源确实是聚集抑制无辐射跃迁. 当然, 更直接的证明应该从理论上给出实验

可检验的预言. 因此, 我们从理论上提出了两种检验AIE机理的实验方法: 共振拉曼光谱<sup>[40]</sup>和同位素AIE效应<sup>[41]</sup>. 由于共振拉曼光谱的强度正比于振动模与电子跃迁(共振)的耦合, 理论计算表明AIE分子的低频振动区与激子耦合对单分子很强, 而在聚集体中得到抑制而减弱, 那就应该在共振拉曼光谱上表现出低频区的强度减弱, 如图4所示.

由于辐射跃迁过程仅仅牵涉电子态, 从而没有同



**图 3** DCDPP (a)和DCPP (b)的分子结构<sup>[39]</sup>

**表 2** 振动关联函数方法给出的AIE分子DCDPP在聚集体和单分子状态下的 $k_r$ 、 $k_{nr}$ 和荧光量子效率 $\eta_f$ 随温度的变化

$T$ (K)	聚集体			单分子		
	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta_f$	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta_f$
300	$7.5 \times 10^6$	$1.8 \times 10^7$	0.30	$9.3 \times 10^6$	$4.5 \times 10^9$	$0.2 \times 10^{-2}$
250	$7.9 \times 10^6$	$9.0 \times 10^6$	0.47	$9.8 \times 10^6$	$2.4 \times 10^9$	$0.4 \times 10^{-2}$
200	$8.3 \times 10^6$	$4.5 \times 10^6$	0.65	$1.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^9$	$0.8 \times 10^{-2}$
150	$8.7 \times 10^6$	$2.4 \times 10^6$	0.78	$1.1 \times 10^7$	$5.3 \times 10^8$	0.02
100	$9.0 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$	0.87	$1.1 \times 10^7$	$2.1 \times 10^8$	0.05
77	$9.1 \times 10^6$	$1.1 \times 10^6$	0.89	$1.2 \times 10^7$	$1.4 \times 10^8$	0.08
50	$9.3 \times 10^6$	$9.6 \times 10^5$	0.91	$1.2 \times 10^7$	$9.0 \times 10^7$	0.12
20	$9.3 \times 10^6$	$9.0 \times 10^5$	0.91	$1.2 \times 10^7$	$6.7 \times 10^7$	0.15

**表 3** 振动关联函数方法给出的非AIE分子DCPP在聚集体和单分子状态下的的 $k_r$ 、 $k_{nr}$ 和荧光量子效率 $\eta_f$ 随温度的变化

$T$ (K)	聚集体			单分子		
	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta_f$	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta_f$
300	$1.64 \times 10^6$	$8.37 \times 10^5$	0.66	$1.59 \times 10^6$	$3.29 \times 10^5$	0.83
250	$1.71 \times 10^6$	$5.12 \times 10^5$	0.77	$1.60 \times 10^6$	$2.74 \times 10^5$	0.85
200	$1.78 \times 10^6$	$3.30 \times 10^5$	0.84	$1.61 \times 10^6$	$2.42 \times 10^5$	0.87
150	$1.85 \times 10^6$	$2.26 \times 10^5$	0.89	$1.61 \times 10^6$	$2.25 \times 10^5$	0.88
100	$1.90 \times 10^6$	$1.68 \times 10^5$	0.92	$1.62 \times 10^6$	$2.15 \times 10^5$	0.88
77	$1.93 \times 10^6$	$1.52 \times 10^5$	0.93	$1.62 \times 10^6$	$2.13 \times 10^5$	0.88
50	$1.94 \times 10^6$	$1.40 \times 10^5$	0.93	$1.62 \times 10^6$	$2.11 \times 10^5$	0.88
20	$1.95 \times 10^6$	$1.36 \times 10^5$	0.93	$1.62 \times 10^6$	$2.09 \times 10^5$	0.89

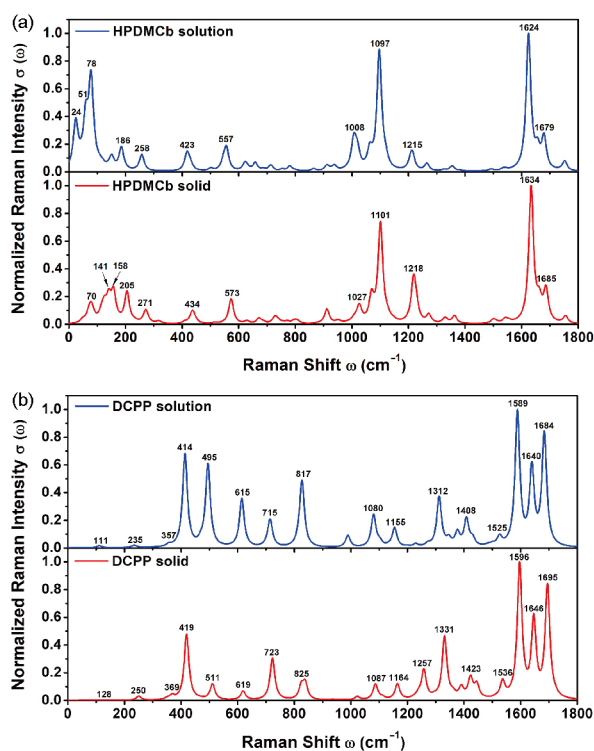


图4 理论预言的AIE体系(a)与非AIE体系的共振拉曼光谱<sup>[40]</sup> (网络版彩图)

位素效应. 无辐射跃迁涉及电子激发态与振动的耦合, 因此会带来同位素效应, 可以定义氘代的同位素效应如下:

$$IE = \frac{k_{nr}^D - k_{nr}^H}{k_{nr}^H}$$

根据我们的振动关联函数理论, 可以预言如图5所示的AIE对比非AIE的同位素效应(聚集体对比于单分子).

该理论预言可以用于检验AIE的机理, 从而引起了实验化学家的兴趣. 唐本忠课题组<sup>[41]</sup>针对HPS, 对2-, 3-, 4-, 5-位的苯环做了氘代, 分别在溶液和微晶的状态下测量了同位素效应, 发现在溶液下同位素效应只有1.9% (理论计算值为-5.7%), 而在微晶下高达-63.6% (理论计算值为-66.3%). 理论预言与实验结果完全一致(理论上都应该是负的, 我们认为1.9%仅代表很小, 完全在实验的不确定范围内). 实验与理论的一致性, 证实了理论的两个假定: (1) 低频模式有较强的混合效应(Duschinsky转动), 导致无辐射过程的加速; (2) 分子聚集会抑制这些低频振动与电子激发态的耦合, 而

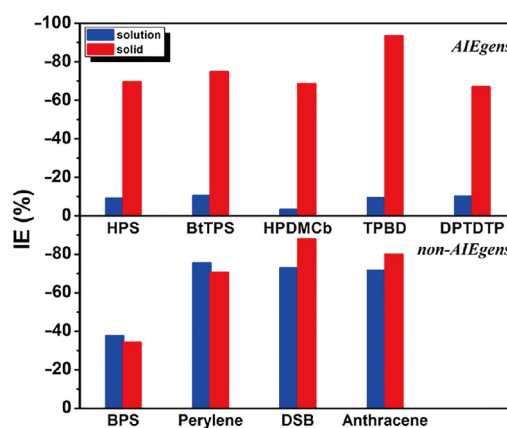


图5 理论预言无辐射跃迁速率的同位素效应<sup>[41]</sup>. 从单分子到聚集体, AIE体系在聚集状态下同位素效应很大而在单分子状态下很小; 非AIE体系在两种状态下同位素效应很接近且都较大(网络版彩图)

不是有些文献提出的“聚集提升辐射跃迁”的机理<sup>[42]</sup>. 文献中还报道了多种其他机理, 如激基缔合物、光诱导质子转移、锥形交叉的抑制等, 在此不一一阐述. 由于AIE的现象本身很丰富, 这些过程都有可能出现, 并且在聚集态下都会受到抑制从而表现出AIE. 我们的理论并没有排除其他的可能性. 但至少可以说, 我们的振动关联函数理论是一种计算发光效率的有效方法, 其理论预言已经得到实验检验. 尤其要考虑的一点是, 辐射发光过程是从10 ns到微妙甚至毫秒以上的、微观上及其漫长的过程, 觉察不到任何亚皮秒的过程. 因此, 对计算发光效率有用的无辐射跃迁仍然是非绝热耦合和旋轨耦合的微扰作用.

### 2.3 有机金属配合物的磷光光谱与效率

有机电致发光现象是显示与照明技术的基础, 电子与空穴从两个电极注入发光活性层复合形成束缚态, 自旋统计给出1:3的单线与三线态. 如果三线态不能发光, 则内量子效率受限为25%. 有机金属配合物利用重元素的旋轨耦合来高效地收集三线态, 即电致磷光. 重元素包括Ir、Pt、Os和Ru等, 其中Mark Thompson和Steven Forrest等开发的Ir配合物是目前的主流材料, 已经被他们发起成立的UDC公司注册专利保护. 目前实现彩色显示和白光照明方案是采用蓝、绿、红三基色. 其中绿光材料不仅稳定, 而且效率高, 红光材料的效率也很高, 尽管稳定性有待提高, 但是蓝光材料长期以来都存在效率低、不稳定的问题. 理

论计算化学能否对开发蓝光材料提出指导性意见, 并给出分子设计的思路? 我们将从电子结构与发光效率的角度来探讨蓝光材料的问题。

我们选取Ir基的配体化合物作为研究对象, 其Ir(ppy)<sub>3</sub>配合物是常见的高效绿光材料, 氮取代的配体phenylpyridyl (**1**, 图6)更有优势<sup>[43]</sup>。人们为了获得蓝光材料, 在**1**的基础上进一步用氟代得到phenylpyrazolyl (**2**)和bipyridinato (**3**) (图6)。尽管由于拉电子的作用使得这两个化合物的最高已占轨道(HOMO)降低, 从而发射光蓝移, 但是效率急剧下降。我们通过振动关联函数方法来计算辐射和无辐射跃迁速率, 从这两个方面分析了效率下降的原因。在此基础上, 提出了新的分子设计, 即化合物pyrimidinpyridyl (**4**)和pyrimidinprazolyl (**5**) (图6)。我们发现, **4**和**5**确实是蓝光材料, 并且可以逆转效率下降的趋势, 能提升效率, 尽管有限。

由于这类配合物的发光都是最低的三线态T<sub>1</sub>至基态S<sub>0</sub>的磷光, 而T<sub>1</sub>的构成主要是HOMO-最低未占轨道(LUMO)的跃迁, HOMO的成分主要是Ir的d轨道与配体的π轨道的组合, LUMO主要来自配体的π\*轨道。我们首先分析从**1**到**3**的电子结构变化。氟代导致配体的能级降低, 并且在T<sub>1</sub>中, 配体的贡献在逐渐增加, 或者说金属的d轨道的贡献越来越少, T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>的旋轨耦合

也在减弱, 因此在发光蓝移的同时, 效率下降。实际上, 在一级微扰下, 系间穿越的电偶极跃迁可以表达为:

$$\mu_{S_0 \leftarrow T_{1,m}} \equiv \sum_{I \in \text{singlet}} \frac{\langle S_0 | \mu | S_I \rangle \langle S_I | H^{SO} | T_{1,m} \rangle}{E_{T_1} - E_{S_I}} + \sum_{n \in \text{triplets}} \sum_{j=-1,0,1} \frac{\langle S_0 | H^{SO} | T_{n,j} \rangle \langle S_{n,j} | \mu | T_{1,m} \rangle}{E_{S_0} - E_{T_n}} \quad (8)$$

由于高激发的三线态比基态高很多, 使得第二项的分母大, 而第一项的求和中主导项是S<sub>1</sub>。因此, 我们将计算得到的旋轨耦合矩阵元(采用Dalton程序)列在表4中。

我们将计算得到的T<sub>1</sub>的绝热跃迁能、辐射和无辐射跃迁速率列于表5中。少数几个已有的实验数据也在表中给出。可以发现, 我们的方法对已知体系能够给出与实验一致的结果, 从而具有预测性。根据振动关联函数计算得到的辐射跃迁速率如图7所示。根据自然跃迁轨道(NTO)分析, 可以得到Ir在T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>的跃迁过程中贡献的成分。可以看到, 该成分确实与辐射跃迁速率关联紧密。

化合物**4**和**5**是基于**2**、**3**的结构微调, 但是确实会使得辐射跃迁速率得到提升。

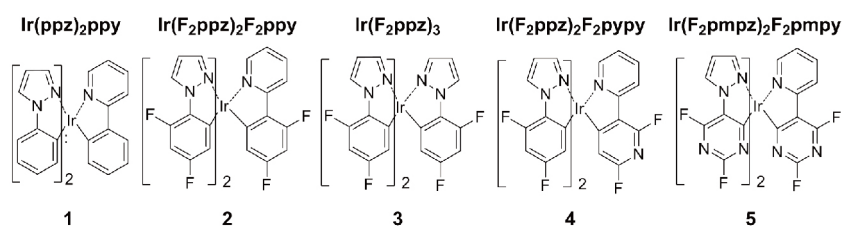


图6 化合物**1**~**5**的分子结构

表4 计算得到的T<sub>1</sub>与S<sub>0</sub>之间的自旋-轨道耦合(cm<sup>-1</sup>)

	1	2	3	4	5
$\langle S_0   H^{SO}   T_{1,x} \rangle$	97.35	95.54	-1.29	75.61	69.38
$\langle S_0   H^{SO}   T_{1,y} \rangle$	-262.81	-249.25	7.02	-288.38	-180.16
$\langle S_0   H^{SO}   T_{1,z} \rangle$	-118.56	-85.60	-242.21	-26.07	-65.58
Ave. <sup>a)</sup>	175.69	161.84	139.90	172.78	117.72

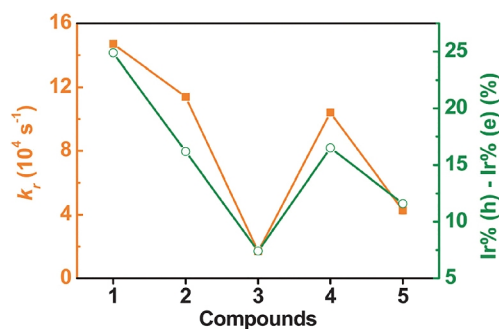
$$a) \text{ Ave.} = \sqrt{\left( \left| \langle S_0 | H^{SO} | T_{1,x} \rangle \right|^2 + \left| \langle S_0 | H^{SO} | T_{1,y} \rangle \right|^2 + \left| \langle S_0 | H^{SO} | T_{1,z} \rangle \right|^2 \right) / 3}$$



**表 5** 化合物1~5的绝热跃迁能( $\Delta E_{ad}$ )和换算成的波长( $\lambda_{max}$ )、辐射跃迁和无辐射跃迁速率(括号中数据为已有的实验数据,以便进行比较)

	$\Delta E_{ad}$ (eV)	$\lambda_{max}$ (nm), at 298 K	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ )
1	2.81	496.1 (500) <sup>a)</sup>	$1.47 \times 10^5$ ( $4.2 \times 10^5 \sim 5.6 \times 10^5$ ) <sup>a),b)</sup>	$3.08 \times 10^5$ ( $0.29 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5$ ) <sup>a),b)</sup>
2	2.99	467.0 (457) <sup>a)</sup>	$1.14 \times 10^5$ ( $4.6 \times 10^5$ ) <sup>a)</sup>	$2.47 \times 10^5$ ( $3.1 \times 10^5$ ) <sup>a)</sup>
3	3.40	435.8	$1.70 \times 10^4$	$3.43 \times 10^7$ ( $\sim 10^8$ ) <sup>a)</sup>
4	3.09	453.8	$1.04 \times 10^5$	$2.35 \times 10^6$
5	3.12	447.9	$4.26 \times 10^4$	$3.97 \times 10^6$

a) Ref. [44]; b) Ref. [45].



**图 7** 辐射跃迁速率(左)与NTO分析得到的T<sub>1</sub>中Ir所占的成分(右)<sup>[43]</sup> (网络版彩图)

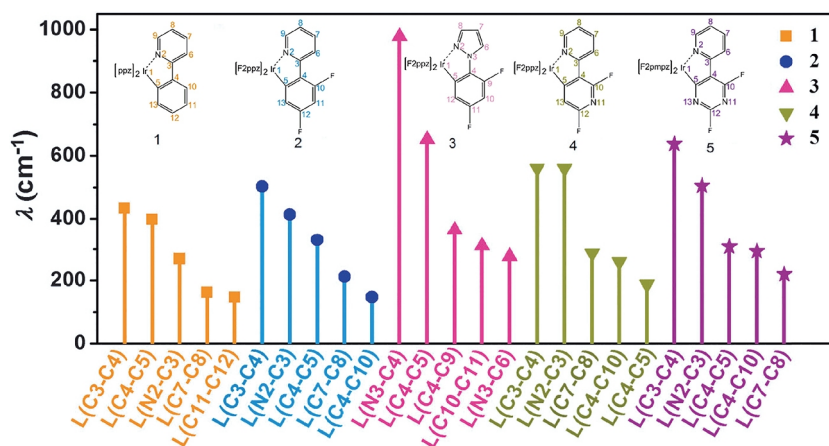
下面从无辐射跃迁的角度来分析配体的设计. 由前文可知, 配体可以调控前线轨道中金属d电子对激发态的贡献. 同时, 配体的电子-振动弛豫在消耗激发能方面也很重要. 用我们以前提出的将激发态的弛豫能在内坐标分解的方法<sup>[46]</sup>, 可以将激发态的重组能分解为化学键伸缩或键角或二面角的贡献, 如图8所示. 由图可以发现, 贡献大的都来自键伸缩. 化合物3中

N3-C4键具有很高的弛豫能, 从而可以解释为什么在实验上根本看不到发光, 因为效率太低, 仅在77 K下才有微弱的磷光<sup>[44]</sup>. 而4和5均表现出弛豫能的下降.

图9所示为无辐射跃迁速率. 为比较方便, 同时将化合物的激发态振动弛豫总能量 $\lambda$ 也画在图中, 可以看到二者有紧密关联. 化合物4和5确实具有较低的弛豫能和无辐射跃迁速率. 尽管发射的光没有3那么蓝, 但是效率应该要高很多<sup>[47]</sup>.

### 3 结论与展望

在过去的10年, 我们紧紧抓住电子-振动耦合这一决定光电性能的关键因素, 围绕着发光效率、电荷迁移率、热电转换等核心物理量, 发展了振动关联函数的速率理论, 提出了电荷迁移的核隧穿模型, 并在能带理论的框架下提出了形变势和电-声子弛豫的输运性质计算方案, 同时用Wannier-Fourier截断的方法大力降低了计算电子-声子耦合的计算标度. 本文总结了振动关联函数方法在有机发光方面的两个应用, 即



**图 8** 激发态的弛豫能分解到化学键(每个化合物仅给出最大的5个值)<sup>[43]</sup> (网络版彩图)

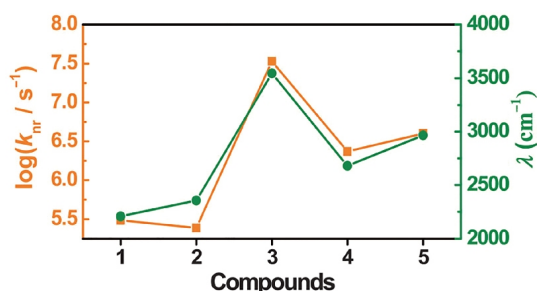


图9 振动关联函数计算得到的5种化合物的无辐射跃迁速率(左)和激发态振动弛豫能(右)<sup>[43]</sup> (网络版彩图)

阐明了聚集诱导发光的机理和理论设计高效有机-金属配合物磷光发射分子。尽管振动关联函数方法包含了若干近似,如谐振子、非绝热耦合与旋轨耦合的微

扰性、速率过程的假设、量子-经典结合等,这些近似成立的条件是分子间的相互作用很弱,使得在光激发下电子转移和能量转移发生的几率相对于发光过程来说很小。有机发光材料是个很复杂的体系,目前的理论描述还是非常依赖模型和假设。幸运的是,我们的模型应该是符合物理规律的,因此,所计算的辐射和无辐射跃迁速率都能接近已知的实验结果,特别是预言的同位素效率得到了实验的证实。可以相信,新的理论提议如用共振拉曼光谱检验AIE机理、配体设计提升发光效率等会得到进一步的实验支持。此外,我们通过研究聚集体的光谱,发现AIE体系普遍具有分子间激子耦合远小于分子内的振动弛豫能,导致聚集体的吸收和发射光谱均由分子内的电子激发与振动耦合主导<sup>[48]</sup>。

**致谢** 感谢彭谦、耿华、牛英利、吴群燕、江昱倩和张天等博士对本工作的杰出贡献。感谢张存浩先生的关心与支持,尤其是对组织第15届国际量子化学大会的帮助。

## 参考文献

- Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, 578–580
- Tang CW, VanSlyke SA. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burns PL, Holmes AB. *Nature*, 1990, 347: 539
- Su WP, Schrieffer JR, Heeger AJ. *Phys Rev Lett*, 1979, 42: 1698
- Cui G, Fang W. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 11544–11550
- Huang K, Rhys A. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1950, 204: 406–423
- Lin SH. *J Chem Phys*, 1966, 44: 3759–3767
- Englman R, Jortner J. *Mol Phys*, 1970, 18: 145–164
- Peng Q, Yi Y, Shuai Z, Shao J. *J Chem Phys*, 2007, 126: 114302–114302
- Peng Q, Niu Y, Shi Q, Gao X, Shuai Z. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 1132–1143
- Shuai Z, Peng Q. *Phys Rep*, 2014, 537: 123–156
- Shuai Z, Peng Q. *Nat Sci Rev*, 2017, 4: 224–239
- May V, Kühn O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 3rd Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011
- Brédas JL, Calbert JP, da Silva Filho DA, Cornil J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 5804–5809
- Deng WQ, Goddard WA. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8614–8621
- Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas JL. *Chem Rev*, 2007, 107: 926–952
- Nan G, Yang X, Wang L, Shuai Z, Zhao Y. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115203
- Geng H, Peng Q, Wang L, Li H, Liao Y, Ma Z, Shuai Z. *Adv Mater*, 2012, 24: 3568–3572
- Asadi K, Kronemeijer AJ, Cramer T, Koster LJA, Blom PWM, de Leeuw DM. *Nat Commun*, 2013, 4: 1710
- van der Kaap NJ, Katsouras I, Asadi K, Blom PWM, Koster LJA, de Leeuw DM. *Phys Rev B*, 2016, 93: 140206R
- Su WP, Schrieffer JR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1980, 77: 5626–5629
- Troisi A. *Adv Mater*, 2007, 19: 2000–2004
- Wang L, Beljonne D. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1888–1894
- Zhong X, Zhao Y. *J Chem Phys*, 2013, 138: 014111
- Song L, Shi Q. *J Chem Phys*, 2015, 142: 174103
- Long MQ, Tang L, Wang D, Wang L, Shuai Z. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17728–17729

- 27 Long M, Tang L, Wang D, Li Y, Shuai Z. *ACS Nano*, 2011, 5: 2593–2600
- 28 Shi W, Zhao T, Xi J, Wang D, Shuai Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12929–12938
- 29 Shi W, Chen J, Xi J, Wang D, Shuai Z. *Chem Mater*, 2014, 26: 2669–2677
- 30 Cai Y, Zhang G, Zhang YW. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6269–6275
- 31 He Y, Galli G. *Chem Mater*, 2014, 26: 5394–5400
- 32 Nakamura Y, Zhao T, Xi J, Shi W, Wang D, Shuai Z. *Adv Electron Mater*, 2017, 306: 1700143
- 33 Xi J, Wang D, Yi Y, Shuai Z. *J Chem Phys*, 2014, 141: 034704
- 34 Niu Y, Peng Q, Deng C, Gao X, Shuai Z. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7817–7831
- 35 Jiang Y, Peng Q, Gao X, Shuai Z, Niu Y, Lin SH. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4491
- 36 Peng Q, Yi Y, Shuai Z, Shao J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9333–9339
- 37 Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Tang BZ, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2001, 18: 1740–1741
- 38 Zhang T, Jiang Y, Niu Y, Wang D, Peng Q, Shuai Z. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 9094–9104
- 39 Wu Q, Deng C, Peng Q, Niu Y, Shuai Z. *J Comput Chem*, 2012, 33: 1862–1869
- 40 Zhang T, Ma H, Niu Y, Li W, Wang D, Peng Q, Shuai Z, Liang WZ. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5040–5047
- 41 Zhang T, Peng Q, Quan C, Nie H, Niu Y, Xie Y, Zhao Z, Tang BZ, Shuai Z. *Chem Sci*, 2016, 7: 5573–5580
- 42 Gierschner J, Park SY. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5818
- 43 Peng Q, Shi Q, Niu Y, Yi Y, Sun S, Li W, Shuai Z. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 6829–6838
- 44 Sajoto T, Djurovich PI, Tamayo AB, Oxgaard J, Goddard Iii WA, Thompson ME. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9813–9822
- 45 Dedeian K, Shi J, Shepherd N, Forsythe E, Morton DC. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4445–4447
- 46 Geng H, Niu Y, Peng Q, Shuai Z, Coropceanu V, Brédas JL. *J Chem Phys*, 2011, 135: 104703
- 47 Peng Q, Fan D, Duan R, Yi Y, Niu Y, Wang D, Shuai Z. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 13448–13456
- 48 Li W, Peng Q, Xie Y, Zhang T, Shuai Z. *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 902

## Theoretical investigations on the electron-vibration couplings and description of opto-electronic properties of materials

Zhigang Shuai\*

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

\*Corresponding author (email: [zgshuai@tsinghua.edu.cn](mailto:zgshuai@tsinghua.edu.cn))

**Abstract:** One of the challenging topics for physical chemistry is the theoretical modeling of atomistic dynamics at quantum mechanical level, including the processes for chemical bond breaking and formation. If the atomic motions are simply slight deviations away from the equilibrium, their couplings with electrons will determine the physical properties related to mechanical, including opto-, electric/magnetic, and thermal functions. Taking organic light-emitting materials as examples, we developed a vibration correlation function formalism to elucidate the essential role of electron-vibration couplings in evaluating the optical spectrum and light-emitting quantum efficiency starting from electronic structures. Such formalism has been successfully applied to explain the exotic aggregation induced emission phenomena and help molecular design of highly efficient organo-metallic ligand compounds. The predicted aggregation causing isotope effect has been validated by experiment.

**Keywords:** electron vibronic coupling, excited state relaxation, vibration correlation function, theory for organic light-emitting

**doi:** [10.1360/N032017-00147](https://doi.org/10.1360/N032017-00147)