



面向有机光电材料的电子激发态结构与过程的计算方法

帅志刚*

教育部有机光电子与分子工程重点实验室; 清华大学化学系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: zgshuai@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2013-08-02; 接收日期: 2013-08-28; 网络版发表日期: 2013-11-26

doi: 10.1360/N032013-00021

摘要 共轭聚合物与有机分子材料中的电子激发态结构与过程决定了材料的光电功能: 根据 Kasha 规则, 低能级激发态的排序决定能否发光; 最低激发态至基态的辐射跃迁与无辐射跃迁之间的竞争决定了发光效率, 后者主要由非绝热耦合(声子作用)决定; 电荷激发态载体的传输由电子分布与振动耦合或杂质和无序的散射弛豫过程决定. 本文针对有机功能材料的发光性能, 介绍两种理论方法的研究进展, 即可用于计算共轭聚合物激发态结构的量子化学密度矩阵重整化群方法和计算发光效率的多模耦合无辐射跃迁速率方法. 这些方法被应用于有机功能材料的性能预测和分子设计中.

关键词

电子相关性
激发态结构
振动耦合
无辐射跃迁速率

1 引言

尽管电子结构理论在过去几十年来发展迅猛, 但是在大体系的电子激发态结构计算方面面临着巨大挑战. 基于多参考组态相互作用的方法仅局限于小分子体系; 含时密度泛函理论可用于足够大的体系, 但结果的精度很依赖于体系. 材料的性能不仅与电子结构相关, 还与电子的动态过程相关. 面向材料光电性能, 目前的计算方法还很受限制, 需要建立一定的模型, 从目前的电子结构计算得到所需的参数. 自 1977 年 Shirakawa 等^[1]发现可以通过氧化还原反应对聚合物进行掺杂来实现高电导以来, 邓青云等^[2]、Friend 等^[3]分别发现了有机与聚合物电致发光电子器件, 有机光电子学得到了飞速发展, 共轭分子与聚合物呈现出广阔的应用前景. 目前, 除了有机发光外, 有机场效应管^[4]、有机光伏^[5]、有机生物传感^[6]、有机磁性^[7]等领域也得到了快速发展. 电子过程是这些光电功能实现的基础, 例如, 电子激发态与动态过程

决定了发光性能, 电激发态与振动或杂质的散射弛豫决定了载流子的传输. 有机发光器件中, 电子和空穴从电极中注入, 在有机半导体中传输, 然后经过复合形成激子, 即分子激发态的线性组合. 根据 Kasha 规则^[8], 分子的发光性质由最低激发态决定, 即如果是偶极跃迁禁阻的态, 则不会发光. 如最早发现的导电聚合物聚乙炔, 没有任何荧光, 这是因为最低的激发态具有与基态相同的宇称, 即 $2A_g$ 态^[9]. 在平均场的单粒子分子轨道图像下, 最低激发态是指 HOMO 至 LUMO 的单激发组态, 是偶极跃迁允许的. 但量子化学组态相互作用计算已表明, 多烯分子的最低激发态不是 HOMO 至 LUMO 的单电子激发, 更多的是 HOMO 至 LUMO 的双电子激发^[10], 从而偶极跃迁禁阻, 几乎没有荧光. 因此, 电子相关性决定了电子体系低激发态的排序. 根据最低激发态的对称性, 聚合物分为发光与不发光, 如聚乙炔、聚二乙炔、聚噻吩等属于无荧光或弱荧光, 因为其最低激发态均为 $2A_g$, 而聚苯、聚对苯撑、聚苋等最低激发态

具有 $1B_u$ 对称性, 从而是发光材料. Soos 等^[11]通过精确对角化(Full CI)方法计算发现, 对于共轭聚合物, 低激发态的排序由共轭链的键交错参数(δ)决定, $\delta = |t_s - t_d| / (t_s + t_d)$, 其中 t_s (t_d)是单键(双键)的电子共振积分, 共轭环可以用有效的共振积分来代表. 当 δ 小于临界值(δ_c)时, $2A_g < 1B_u$; 当 δ 大于临界值时, $2A_g > 1B_u$. 由于精确对角化只能处理小分子体系, 而对于聚合物的描述, 需发展能处理大体系电子相关体系激发态的理论. 目前, 所广泛使用的含时密度泛函(TDDFT)面临着单激发组态近似的困扰, 尽管近几年也有理论发展涵括双激发组态^[12], 但其仍然局限于泛函的经验性. 本文将介绍为解决聚合物激发态排序问题而发展的处理长程库仑势的密度矩阵重整化群理论^[13], 该工作与随后的若干工作开创了量子化学密度矩阵重整化群方法^[14].

假如最低的激发态确实是偶极跃迁允许, 则发光效率的高低还取决于辐射跃迁与无辐射跃迁的竞争. 根据爱因斯坦自发辐射理论, 辐射跃迁速率即电偶极辐射光谱的积分, 因此, 可以结合目前的量子化学方法得到较可靠的计算结果. 但是, 无辐射跃迁过程很复杂, 涉及激发态的电子能量与原子核运动的耦合. 本质上, 这是一个非绝热电子动力学过程, 目前, 完全的量子力学描述仅局限于 3~4 个原子体系; 实际上, 由于辐射跃迁的时间尺度在 ns, 甚至长达 μs ~ ms (磷光), 而电子动力学的时间步长一般选为几十阿秒, 原子核运动的步长为 fs, 对于目前大分子体系的非绝热动力学还仅局限于 ps 尺度, 并且原子核的量子效应还没有可靠的方法可以处理. 对于电子过程, 核运动的量子效应很关键. 由于发光所关注的时间尺度远远大于通常的动力学过程, 因此, 本课题组从费米黄金规则出发, 在微扰的框架下, 发展了多振动模式混合的全量子激发态无辐射跃迁理论形式^[15], 并应用于定量预测发光效率^[16], 解释了一些奇异的光物理行为, 如聚集诱导发光等^[17].

电荷在有机半导体中的传输几乎与其所有的光电性能密切相关, 从而得到广泛关注. 近年来, 大量的有机场效应器件得到迅猛发展^[18], 其核心参数是有机半导体的迁移率. 迁移率越大, 材料的用途越广. 但是, 几十年来, 人们对电荷传输机制一直存在激烈的争论. 传统的图像有两种, 即能带模型与跳跃模型. 前者认为, 电荷处于扩展的能带状态, 电子与振动的散射是电荷传输的阻碍因素, 从而升高温度可降低

迁移率; 后者则认为, 电子与振动耦合非常强, 导致电荷局域在分子或若干分子上, 而电荷传输是从一个分子到另一个分子的跳跃, 每次都退相干, 从而升高温度有利于电子摆脱分子的束缚. 一些低温单晶测量数据表明了能带图像^[19]; 但是, 基于局域电荷的图像结合 Marcus 电子转移理论所得出的分子设计策略得到很广泛的应用, 说明局域图像的合理性^[20]. 近年来一种流行的观点认为, 动态无序是主导电荷迁移的主导因素, 即在低温下电子处于扩展的能带状态, 随着温度升高, 分子之间的取向和电子共振积分出现涨落, 导致电子越来越局域化, 从而迁移率随温度升高而下降^[21]. 该模型似乎解决了离域与局域的争端. 我们从量子化的多振动模式与电子耦合的局域图像出发, 导出了隧穿跳跃模型^[22], 解释了实验中出现的矛盾现象, 即光探测给出“局域电荷”而电输运测量却给出“扩展电荷”的事实^[23]. 该模型还表明, 动态无序不会改变电荷的迁移行为^[24], 迁移率理论值与实验更符合^[23]. 随后的实验测量明确地表明, 局域化的电荷传输确实存在我们理论上所指出的多模式的核隧穿现象^[25], 并且超快光探测实验证明, 动态无序的确不会改变电荷的迁移率^[26], 明确强调与我们的理论预期十分吻合. 这表明, 我们的理论模型具有预测性, 可以描述一大类有机半导体的电荷传输. 本文将集中总结本课题组在发光性能方面的研究进展.

2 低激发态的排序问题——量子化学密度矩阵重整化群理论

量子多体问题是现代物理和化学的核心挑战. 量子化学分子轨道理论基于 Hartree-Fock 平均场建立起来, 忽略了电子的相关性. 几十年来, 量子化学的核心挑战是发展电子相关的计算方法. DFT 则抛开波函数的图像, 引入电子密度作为核心变量, 原则上避开了电子相关的问题, 但由于准确的电子交换关联泛函不可求, 目前仍处于理论的发展阶段, 尽管已经得到了非常广泛的应用. 激发态的困难实质上是电子相关的困难. 对于传统的无机半导体材料, 由于介电常数很大($\epsilon > 10$), 使得电子之间的相互作用得到有效屏蔽($V(r) = e^2/\epsilon r$), 从而基于单电子图像的能带理论可以很成功地描写电子结构. 但是, 在有机/聚合物体系中, 由于介电常数很小($\epsilon = 2\sim 3$), 电子之间

的相互作用无法被屏蔽, 因此, 电子相关效应主导了电子过程. Soos 等^[27]通过 Full CI 在 π 电子模型基础上, 指出了一系列与单粒子模型不同的性质. 尽管高精度处理电子相关的量子化学方法可以得到可靠的激发态信息, 但是其仅适用于小分子体系, 计算量随着体系增大而呈指数增长. 1992 年, White^[28]提出了密度矩阵重整化群(density matrix renormalization group, DMRG)理论, 成为量子多体理论的重要突破. 1996 年, Ramasesha 等^[29]在此基础上发展了对称化 DMRG: 由于传统的 DMRG 的守恒量只有粒子数和自旋的 z -分量, 从而在最低光激发态与基态之间存在大量的入侵(intruder)状态, 导致激发态难以定位, 其约化密度矩阵难以确定. 引入空间反演、电荷共轭、自旋宇称等对称操作后, 光激发态将成为相关不可约表示空间的最低能态, 从而与定位基态一样, 可保持高精度计算激发态.

DMRG 主要用于求解一维量子体系, 如 Hubbard 模型^[30]、t-J 模型^[31]和 Heisenberg 模型^[32], 其共同特点是局域的短程关联, 实际上到了二维(等价于一维长程体系), 计算精度大大降低. 对于电子体系的 Hubbard 模型, 在半填充强关联的极限下, 最低电荷激发能为 $U-2t$, 即在一个格点产生一个双占据、一个空位, 同时, 电子和空位的动能导致总能量降低. 但是, 电子与空穴之间却没有吸引力, 因为 Hubbard 模型中只考虑最少的电子相关, 即双占据轨道惩罚能(U). 对于任何激子行为的描述, 必须引入长程势. 考虑以下的 PPP (Pariser-Parr-Pople)模型^[33], 即半经验量子化学模型:

$$H = -\sum_i t[1 + (-1)^i \delta](c_{i\sigma}^+ c_{i+1\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i < j} V(r_{ij})(n_i - 1)(n_j - 1) \quad (1)$$

式中, t 是共振积分, δ 是键交错参数, U 是双占据轨道惩罚能, V 是格点间的长程库仑势, 可以刻画电子与空穴的吸引势能($-V$), 一般选取为 Ohno-Klopman 形式^[34].

一般认为, DMRG 不适用于长程作用势, 如将二维的 t-J 模型投影到一维链, 计算表明, 约化密度矩阵的截断会带来很大误差^[35]. 但是, 二维投影至一维时, 近邻的电荷跳跃项, 即式(1)的第一项变成长程, 这是带来精度急剧降低的主要原因. 从量子纠缠的角度来讲, 体系与环境的纠缠与边界接触面的指数

成正比. 但是, PPP 模型中长程势实际上是经典的静电相互作用, 在粒子数表象下完全对角, 不会带来量子纠缠. 因此, 具有式(1)的长程势在 DMRG 变换过程中, 仍然能够保持高精度. 数值计算表明, 无论是基态还是激发态^[36], 甚至是非线性光学响应^[37], 对称化的 DMRG 均给出高精度的结果. 之后, Fano 等^[38]也独立实现了 PPP 模型的 DMRG 计算. 随后, White 和 Martin 在从头算的基础上, 采用向涛发展的动量空间 DMRG 方法^[39], 求解了完整的量子化学哈密顿量^[40]. 这些工作被广泛认为开创了量子化学密度矩阵重整化群方法^[14, 41]. 近年来, Chan 等^[42]极大地提升了量子化学 DMRG 的计算效率, 将多参考组态的活化空间从 ~ 20 提高到 100.

对于一维共轭链电子体系, DMRG 方法如下: (1) 首先定义一个格点的四维 Hilbert 空间, 即空占据、自旋上、自旋下、双占据, 称为“系统”, 然后, 增加一个四维格点, 称为“环境”, 从而将系统与环境组成 16 维的完备空间; (2) 在“系统”和“环境”分别增加一个格点, 将哈密顿式(1)在此 4 个格点的空间作精确对角化, 得到目标态(基态或激发态)的波函数, 即 $\psi = \sum_{sb} C_{sb} |s\rangle|b\rangle$, 然后对“环境”求和, 构造“系统”(含“环境”贡献)的约化密度矩阵为: $\rho_{s,s'} = \sum_b C_{sb} C_{s'b}$.

其中 s 和 b 分别为“系统”和“环境”的指标. 根据波函数的归一性可以看出, ρ 的迹 $\text{Tr}[\rho] = 1$, 即如果将 ρ 对角化, 所有的本征值之和等于 1. 由于约化密度矩阵是正定的, 所有本征值均 ≥ 0 . 现将哈密顿量以及所有算符均从 Hilbert 空间变换到 ρ 的本征矢量空间 O , $\tilde{C}_{i+1} = O^+ C_{i+1} O$. 此时未引入切断, 由于其维度一样, 这是么正变换, 不会改变任何物理内涵; (3) 继续(2)的操作, 向“系统”和“环境”分别添加一个格点, 此时“系统”的空间增大为 4 倍. 将新的“系统”约化密度矩阵对角化, 按本征值从大到小排序, 保留 m 个最大本征值的本征矢量, 将所有算符均变换到密度矩阵本征空间, 然后构造“系统+环境”的哈密顿, 采用 Davidson 方法对角化, 得到目标(target)态的波函数, 并计算新的“系统”约化密度矩阵. 重复步骤(3)直到期待的尺度.

该方法的突出特点是将环境的贡献通过约化密度矩阵进入到系统, 从而大大保证了计算精度. 简单归纳为: 若希望计算的尺度为 N , 则从 1 开始, 由 1 +

1 + 1 + 1 到 2 + 1 + 1 + 2, ..., 直到 L + 1 + 1 + L (= N). 这称为 DMRG 的无限算法(infinite algorithm, 图 1). 由于增长过程总是用小一些的体系来扩增, 尽管密度矩阵具有局域性, 但仍存在误差. 此时, 可以继续 DMRG 的有限算法, 即从 L + 1 + 1 + L 到 (L-1) + 1 + 1 + (L+1), (L-2) + 1 + 1 + (L+2), ..., 1 + 1 + 1 + (2L-1). 然后, 从左边开始增加: 2 + 1 + 1 + (2L-2), ..., 直到回到起始的 L + 1 + 1 + L. 此步骤称为一次 DMRG 扫描(sweep), 将所有的格点空间均用长度为 N 的波函数优化.

一维链具有空间反演对称性, 通常讨论半填满, 因此还有电荷共轭和自旋宇称(上下)对称性: 偶宇称对应于自旋 S = 0, 2, 4, ..., 奇宇称为 S = 1, 2, 3, ... 电荷共轭对称操作(J_i)作用在 i 格点上将产生算符与湮灭算符交换: J_i|0>=|X>, J_i|↑>=(-1)ⁱ|↑>, J_i|↓>=(-1)ⁱ|↓>, J_i|X>=(-1)ⁱ|0>, 其中|0>为空占据, |X>为双占据. 自旋宇称操作(P_i)作用在格点 i: P_i|0>=|0>, P_i|↓>=|↑>, P_i|↑>=|↓>, P_i|X>=-|X>. 符号来自费米子反对易. 空间反演将“系统”与“环境”对调, 相因子为二者的电荷总数相乘. 这 3 个操作各自独立, 互相对易, 从而构成 8 个元素的阿贝尔群, 其 8 个不可约表示标为: °A⁺, °A⁻, °A⁺, °A⁻, °B⁺, °B⁻, °B⁺, °B⁻. 构造投影算符:

$$\hat{P}_\Gamma = \frac{1}{h} \sum_R \chi_\Gamma(\hat{R}) \hat{R} \quad (2)$$

式中, χ_Γ是特征标(+1 或者-1), Γ是不可约表示. 将投影算符作用到整个体系的基矢, 将新的基矢用 Gram-Schmidt 法消去线性相关的矢量, 即可得到特定不可约表示的基矢, 即原先矢量的线性组合. 组合矩阵为对称变换矩阵, 可表示为系统与环境的直积:

$$\langle i, \sigma, \sigma', i' | S_{2l+2} | j, \tau, \tau', j' \rangle = \langle i | S_L | j \rangle \langle \sigma | S_l | \tau \rangle \langle \sigma' | S_l | \tau' \rangle \langle i' | S_R | j' \rangle \quad (3)$$

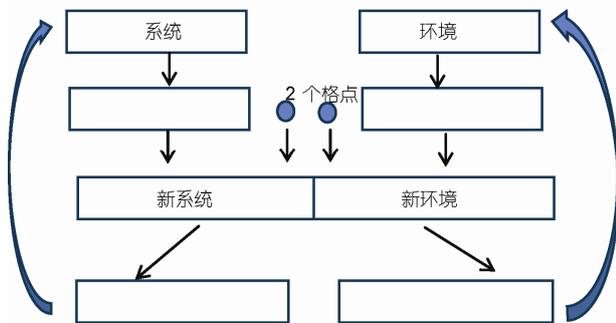


图 1 DMRG 无限算法的示意图

该矩阵在 DMRG 换过程中, 与哈密顿量一并进行重整化群变换: $\tilde{S}_{i+1} = O^+ S_{i+1} O$. 最后, 在直积空间的哈密顿量从未对称化空间变换到对称化空间: $\tilde{H}_{2l+2} = S_{2l+2}^+ H_{2l+2} S_{2l+2}$. 需注意的是, 除了最后对角化的矩阵维数减少约 8 倍外, 对称化并不能减少计算量. 实际上, 主要计算过程即哈密顿量作用在非对称化基矢上得到新的矢量过程并没有省略. 对称化的最大优点是用于光激发态: 基态空间为 °A⁺, 而光激发态的空间为 °B⁻. 数值计算表明, 8 个子空间能态的排序为: °A⁺ < °A⁻ < °B⁺ < °B⁻ < °B⁻ < °A⁻ < °B⁺ < °A⁺. 因此, 大量的入侵态得到排除, 从而保证了激发态的计算精度.

由于以上对称操作均在格点上进行, “系统+环境”整个体系的操作为所有格点的乘积: $J = \prod_i J_i$, $P = \prod_i P_i$. 长程相互作用项要求每个格点的占据数算符 n_i 矩阵在每一步重整化过程中均用密度矩阵本征矢量作变换, 此与以前的短程哈密顿量不同, 是带来计算量增加的部分. 由于动能项只有最近邻跳跃, 因此, 重整化过程中仅需要对与新增格点相连的端点的产生和湮灭算符作变换. 整体的哈密顿矩阵由四块矩阵直积空间表示, 右边的空间可以通过 C₂ 变换从左边得到, 不需重新构造. 引进长程相互作用, 构造哈密顿矩阵时相互作用的项数增加很多, 导致整体的哈密顿矩阵稀疏度大大降低. 但是数值计算表明, 这并没有影响计算精度. DMRG 的计算精度可以从截断后的约化密度矩阵的迹与 1 之差来判断(因为没有截断的迹精确等于 1). 结果发现, 在 m = 130 时, 对于长程的 Ohno 势, 迹达到 0.99999^[36]. 因此, 我们的方法能够保证精度.

最低激发态排序决定了发光性质. 本课题组应用对称化的 DMRG 方法探讨一维电子体系的低激发态排序. 由于对于多烯分子的单电子模型, HOMO-LUMO 的单激发跃迁(具有 B_u 对称性)总比 HOMO 至 LUMO+1 或 HOMO-1 至 LUMO (具有 A_g 对称性, 通常标为 2A_g, 因为基态是 1A_g)的能级低. 但一旦考虑电子相关, 则 2A_g 低于 B_u. 实际上, 2A_g 态随电子相关强度(U)的增加呈下降趋势, 这是因为 2A_g 可以看成两个三线态(T₁ + T₁)组合而成^[43]. 实际上, 根据 Haldane 猜想, 半整数自旋 Heisenberg 模型(强关联的极限下的 Hubbard 模型), 无限大体系自旋

激发没有能隙. 而对于电荷型激发 $1B_u$, 则随 U 增大而增大. 因此, U 增大时, 两个态交错. 以前的研究受限于方法均只能局限于小体系, 对于大体系, 在 $U = 0$ 的极限下, $1B_u$ 与 $2A_g$ 几乎简并, 此时, 态交错行为成为关心的问题. 应用我们发展的方法, 可以很容易地给出答案, 如图 2 所示. 在大体系 ($N = 80$) 中, 当 U 较小时, $2A_g$ 态增长, 然后趋平, 最后下降; 而 $1B_u$ 态则单调上升. 凑巧的是, 对于 $N = 8$ 和 $N = 80$, 两态交错点基本相同, $Ult \approx 2.5$. 图 2 的结果采用最近邻作用的 U-V 模型, 具有普适性. 之后, 讨论大体系下键交错 δ 对激发态的影响. 对于小体系, 增加 δ 会导致 $2A_g$ 高于 $1B_u$ ^[11]. 实际上, 共轲聚合物均为 π 电子体系, 介电常数相差不大, 从而 U 接近, 导致激发态排序不同, 从而有些材料强发光而有些不发光的原因是共轲链的化学键结构不同, 在 PPP 模型(1)中, 用参数 δ 表示. 我们对大体系的计算证实了前人在小体系中得到的结果^[44]. 但是发现, 发生态交错的临界值对于小体系更大, 如当 $Ult = 3$ 时, δ 的临界值分别为 0.15 ($N = 8$) 和 0.09 ($N = 80$); 当 $Ult = 4$ 时, 临界值分别为 0.32 ($N = 8$) 和 0.22 ($N = 80$). 仅当电子相关强度适中时才发生 δ 带来的态交错, 因为对于强关联体系, $2A_g$ 总小于 $1B_u$; 而对于弱关联体系, $2A_g$ 总大于 $1B_u$. 而共轲聚合物正好在此范围, 这也是理论上的难点所在: 对于强关联体系, 在对铜氧化物超导行为的研究中, 已经发展了许多方法和概念; 而对于弱关联体系, 微扰论已经给出了许多结果^[45]; 但是, 当关联强度适中时, 所有的已知方法均失效, 对于大体系只有 DMRG 能给出定量的结果.

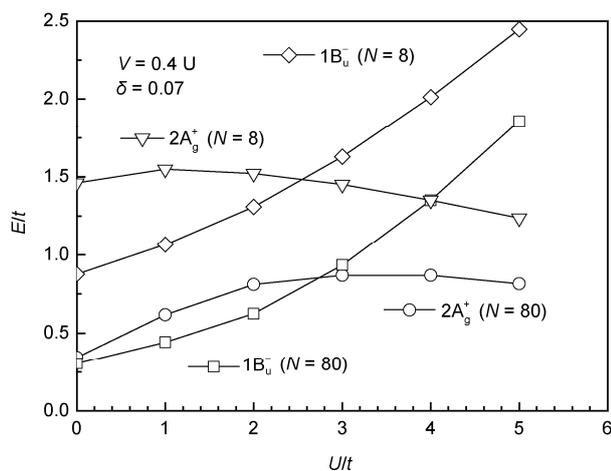


图 2 一维 U-V 模型 $1B_u$ 和 $2A_g$ 态随电子相关强度的演化

以上结果的一个直接推论是尺度也会带来态交错: 由于大体系与小体系的临界 δ 不同, 则只需在两者之间选取一个值, 一定会导致链长的态交错. 图 3 所示为 $Ult = 4$ 、 $\delta = 0.27$ (介于 0.22~0.32 之间) 的态交错.

该结果预示, 对于共轲链体系, 链长增加会导致发光/不发光的变化. 由于参数空间的限制, 这并不是普遍现象, 实际上, 聚合物的 δ 值均偏小, 如聚乙炔 $\delta = 0.07$, 各种尺度均不发光, 而 PPV 的 δ 约为 0.21, Ult 在 3~4 之间, 从而使得参数窗口较窄. 但是, 这毕竟是一种新的有关发光的尺度相关效应, 该结果被 Diederich 等^[46]用于解释共轲寡聚物发光行为的尺度效应, 摒弃了前人采用自旋轨道耦合的说法.

以上结果基于仅考虑最近邻 V. 为便于与量子化学结果相比较, 考虑完全的长程相互作用 (Ohno potential). 对于聚乙炔, 实际参数根据以前的文献报道选取 $U = 11.26$ eV, $t = -2.4$ eV, $\delta = 0.07$, 单键与双键的长度分别为 1.36 和 1.45 Å. 对于完全的长程库仑势, DMRG 仍然被认为近精确, 表现在: (1) 当将密度矩阵的截断维数从 100 增加到 120 时, 基态能量只降低了 10^{-3} eV; (2) 截断维数在 100 时, 所保留的本征值之和与 1 的差值小于 10^{-5} , 这是 White 给出的标准的精度判据^[28]. 针对聚乙炔的参数, $1B_u$ 、 $2A_g$ 以及 2 倍的 T_1 随链长的变化如图 4 所示, 3 个激发态的能量值见表 1. 可以看出, 除 $N = 4$ 外, $2A_g$ 均低于 $1B_u$, 与之前的实验一致; $2A_g$ 的数值确实与 2 倍的 T_1 值很接近, 证实 $2A_g$ 是由两个三线态组成的单线态. 这表明, 多烯分子可以作为单线态裂变 (singlet fission) 研究的

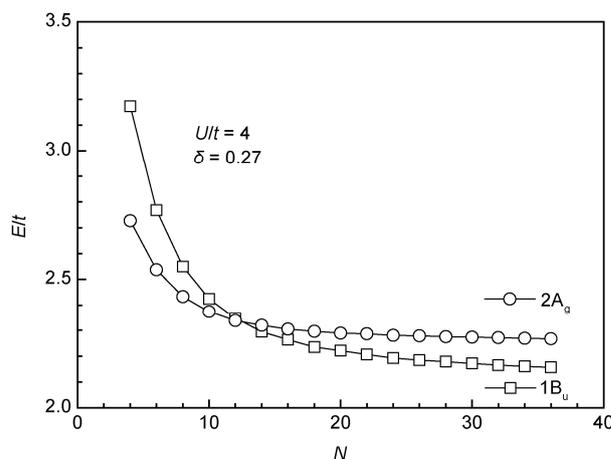


图 3 激发态排序与链长的交错

表1 对称化 DMRG 计算 PPP 模型得出的多烯分子低激发态能级(eV) ($N = 4-30$)

N	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
$1B_u$	5.84	5.05	4.56	4.23	3.99	3.82	3.69	3.59	3.51	3.45	3.39	3.35	3.32	3.29
$2A_g$	5.33	4.35	3.74	3.35	3.09	2.92	2.79	2.70	2.63	2.58	2.55	2.52	2.50	2.48
T_1	2.66	2.17	1.90	1.73	1.62	1.55	1.50	1.46	1.43	1.41	1.39	1.38	1.36	1.36

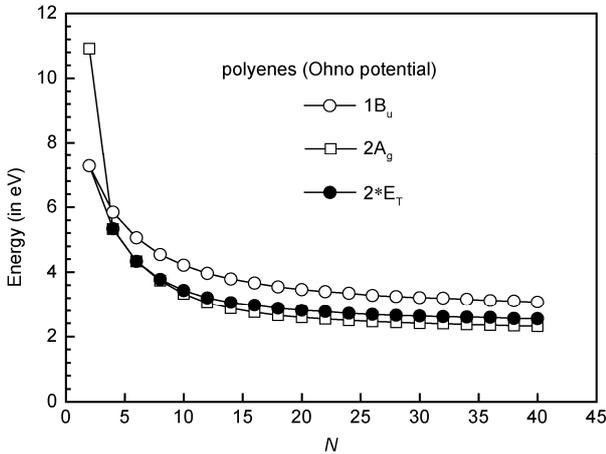


图4 PPP 模型多烯分子的激发态结构

体系, 即光激发首先产生 $1B_u$ 态, 之后非常迅速地衰变为 $2A_g$, 然后可分解为两个 T_1 .

密度矩阵重整化群在量子化学中的应用经历了早期的半经验模型, 包括 1997 年和 1998 年本课题组^[13, 36, 37]及 Fano 等^[38]的工作, 主要是面向聚合物的应用, 包括应用于理解聚合物中激子束缚能的争端^[47]. 从头算哈密顿量的 DMRG 始于 1999 年 White 和 Martin 的研究^[40]. 近年来, 其发展得力于 Chan 及 Yanai 等^[48], 他们先后分别因量子化学 DMRG 方法的发展而获得 2010 年和 2013 年国际量子分子科学院年度奖. DMRG 本质上是一维算法, 而量子化学是三维的电子相关问题, 导致 DMRG 至今未能得到广泛应用, 关于方法的发展仅局限于少数几个课题组, 所应用的范围局限在一维性较好的分子体系. 近几年发展的矩阵乘积态、张量重整化群等方法, 对于解决二维问题取得了实质性进展^[49], 毫无疑问, 这是量子化学密度矩阵重整化群理论的突破口.

激发态的序列可以通过化学取代来调节, 这已经被理论和实验所证实^[50]. 由于发光的性质不仅取决于电子结构, 还与激发态的动态过程相关, 因此, 后续研究中, 我们所关注的重点在于与材料性能更直接相关的激发态过程以及载流子输运.

3 激发态无辐射跃迁的多模耦合速率理论

若一个分子的最低激发态已经具有偶极跃迁许可对称性, 仅能说明其原则上可以发光, 但强度如何则取决于辐射衰变与无辐射衰变的竞争. 发光的量子效率可以表述为: $\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{IC} + k_{ISC}}$. 其中 k_r 为辐射跃迁速率, 由电偶极跃迁决定, 对于 $2A_g$ 态, $k_r = 0$. 对于两能级系统, 爱因斯坦自发辐射理论指出:

$$k_r = \frac{fE^2}{1.499} \quad (f \text{ 为无量纲的振子强度; } E \text{ 为跃迁能}(\text{cm}^{-1}));$$

k_r 为辐射跃迁速率(s^{-1}). 考虑初态与末态的振动分布、跃迁过程的偶极变化(Herzberg-Teller), 甚至初态末态的振动模式不同(如 Duschinsky rotation)等因素, 原则上均较易实现, 这是传统的光谱理论已解决的问题. 理论上的核心困难在于内转换速率(k_{IC}), 即电子激发态与振动耦合, 由核动能带来的电子态之间的跃迁, 是本节讨论的主要问题. k_{ISC} 描述跨自旋多重度的系间穿越, 微扰算符是自旋-轨道耦合. 由于目前的量子动力学理论难以解决复杂体系, 因此采用微扰论, 即费米黄金规则:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_v \sum_{v'} e^{-\beta E_{iv}} Z_{iv}^{-1} \cdot \left| H'_{iv',iv} + \sum_{n\mu} \frac{H'_{iv',n\mu} H'_{n\mu,iv}}{E_{iv} - E_{n\mu}} \right|^2 \delta(E_{iv'} - E_{iv}) \quad (4)$$

式中, Z_i 为对初态求平均的振动配分函数(玻尔兹曼分布). 对于无辐射跃迁, 微扰 H' 由非绝热耦合和自旋-轨道耦合组成:

$$\hat{H}'\Psi_{iv} = \hat{H}^{BO}\Phi_i(\mathbf{r};Q)\Theta_{iv}(Q) + \hat{H}^{SO}\Phi_i(\mathbf{r};Q)\Theta_{iv}(Q) \quad (5)$$

式中, Φ_i 为电子初态的波函数; Θ 为对应的核运动波函数, 对于正则模, 则是谐振子波函数; H^{BO} 是 Born-Oppenheimer 非绝热耦合算符. 忽略二阶导数项为:

$$\langle \Phi_i \Theta_{iv} | \hat{H}^{BO} | \Phi_i \Theta_{iv} \rangle = -\hbar^2 \sum_k \left\langle \Phi_i \Theta_{iv} \left| \frac{\partial \Phi_i}{\partial Q_{ik}} \frac{\partial \Theta_{iv}}{\partial Q_{ik}} \right. \right\rangle$$

$$= \sum_k \left\langle \Phi_f \Phi_{iv} \left| \left(\hat{P}_{fk} \Phi_i \right) \left(\hat{P}_{ik} \Phi_{iv} \right) \right. \right\rangle \quad (6)$$

式中, Φ_f 为电子末态的波函数. 将式(6)代入式(4), 可以得到:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |R_l(\text{fi})|^2 \sum_v \sum_{v'} e^{-\beta E_{iv}} Z_{iv}^{-1} \cdot \left\langle \Phi_{fv'} \left| \frac{\partial \Phi_{iv}}{\partial Q_l} \right. \right\rangle^2 \delta(E_{fv'} - E_{iv}) \quad (7)$$

式中, $R_l(\text{fi}) = -\hbar^2 \left\langle \Phi_f \left| \frac{\partial}{\partial Q_l} \Phi_i \right. \right\rangle$, 为电子初态与末态之间的非绝热电子耦合, 可采用量子化学方法计算得到. 将振动波函数表示为 $3N-6$ 个谐振子模式的乘积, 然后将 δ 函数表示为傅里叶积分, 得到以下紧凑的振动关联函数表达式:

$$W_{i \rightarrow f} = \sum_{l,k} \frac{1}{\hbar} R_{lk}^f \frac{1}{Z_{iv}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iE_f \tau} \text{Tr}[\hat{P}_{fk} e^{-\tau_i H_f} \hat{P}_{il} e^{-\tau_i H_i}] \quad (8)$$

式中, $\hat{P}_{il} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{il}}$ 是电子末态(f)势能面上第 l 个正则模式的动量算符, 非绝热耦合矩阵为:

$$R_{lk}^f = \left\langle \Phi_f \left| \hat{P}_{il} \Phi_i \right. \right\rangle \left\langle \Phi_i \left| \hat{P}_{fk} \Phi_f \right. \right\rangle \quad (9)$$

式中, l 与 k 可以不同, 表示不同模式的耦合也可以对电子跃迁作贡献. 采用 Duschinsky 转动描述二者的差异:

$$Q_{ik} = \sum_l^{3N-6} \mathbf{S}_{i \leftarrow f, l} Q_{il} + D_{i \leftarrow f, k} \quad (10)$$

式中, D 是初态与末态势能面的位置; S 矩阵为两态之间模式的混合, 即初态的任一个模式, 可以看成末态所有模式的线性组合. 若 S 矩阵是单位矩阵, 则式(10)即回到传统的位移谐振子模型.

1950年, 黄昆与 Rhys^[51] 在研究半导体 F-中心(色心)发光时, 在位移谐振子的模型下, 最早采用多声子无辐射跃迁速率表示, 即晶格弛豫以多声子发射的形式来补偿电子跃迁的能量, 所发射的声子数目现在被广泛称为黄昆因子(Huang-Rhys factor). 之后的发展包括 Lax、Toyozawa 等, 其理论形式上更为普遍^[52]. 20世纪 60~70年代, 林圣贤和 Jortner 等^[53] 针对分子的激发态过程发展了无辐射跃迁理论. 本课题组^[54] 近几年的研究发现, 在一类具有聚集诱导发光(AIE)的材料体系中, 低频模式与激发态的耦合十分

重要. 因此, 在前人工作的基础上, 本课题组^[15] 在理论上进行了以下发展: (1) 对 Duschinsky 转动效应进行了解析处理, 发现低频模式的混合效应对 AIE 体系很重要; (2) 将所有振动模式均当成可以发生非绝热耦合的模式, 如式(9)所示, 之前的研究中采取“提升模”近似, 即从 $3N-6$ 个模式中选一个贡献最大的模, 相当于在式(9)中, 令 $l = k = 1$, 对于复杂分子体系, 许多模式均十分重要, 不存在所谓的“提升模”; (3) 采用振动关联函数的路径积分形式, 给出了式(8)的解析表达式. 这些进展使得无辐射跃迁理论实用性更强, 可以与量子化学计算紧密结合, 定量地预测发光效率^[16], 同时合理地解释了“聚集诱导发光”的奇异光物理现象^[17]. 与此同时, 本课题组^[55] 采用同样的形式, 将光吸收和光发射(辐射过程)理论进行了统一描述, 如光吸收的微扰形式为:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3c} \sum_{v_i, v_f} P_{v_i}(T) \left\langle \Phi_{fv_f} \left| \bar{\mu}_{fi} \Phi_{iv_i} \right. \right\rangle^2 \cdot \delta(\hbar\omega - E_{fi} - E_{fv_f} + E_{iv_i}) \quad (11)$$

光发射谱:

$$\sigma_{\text{em}}(\omega) = \frac{4\omega^3}{3c^3} \sum_{v_i, v_f} P_{v_i}(T) \left\langle \Phi_{fv_f} \left| \bar{\mu}_{fi} \Phi_{iv_i} \right. \right\rangle^2 \cdot \delta(E_{if} + E_{iv_i} - E_{fv_f} - \hbar\omega) \quad (12)$$

式中, E_{if} 为两态之间的绝热跃迁能量(0-0 跃迁), $\tau_f \equiv \tau$, $\tau_i \equiv -i\beta - \tau$, $\beta = 1/k_B T$; $H_{f(i)}$ 为末态(初态)的振子哈密顿集合, 可以不相同, 即基态的势能面与激发态的势能面在平衡位置附近的二阶导数可以不同, 从而具有不同的振动频率和模式; $\bar{\mu}$ 为电偶极算符, 在 Herzber-Teller 近似下, 表达为 $\bar{\mu}_{fi} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \bar{\mu}_k Q_k$.

式(12)可写成以下的振动关联函数形式:

$$\sigma_{\text{em}}(\omega) = \sigma_{\text{em}}^{\text{FC}}(\omega) + \sigma_{\text{em}}^{\text{FC/HT}}(\omega) + \sigma_{\text{em}}^{\text{HT}}(\omega) \quad (13)$$

$$\sigma_{\text{em}}^{\text{FC}}(\omega) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} |\bar{\mu}_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_f)t} Z_{iv}^{-1} \text{Tr}[e^{-i\tau_f H_f} e^{-i\tau_i H_i}] dt \quad (14)$$

$$\sigma_{\text{em}}^{\text{FC/HT}}(\omega) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \sum_k \bar{\mu}_k \cdot \bar{\mu}_k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_f)t} Z_{iv}^{-1} \text{Tr}[Q_{fk} e^{-i\tau_f H_f} e^{-i\tau_i H_i}] dt \quad (15)$$

$$\sigma_{\text{em}}^{\text{HT}}(\omega) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \sum_{k,l} \bar{\mu}_k$$

$$\cdot \bar{\mu}_l \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega-\omega_l)t} Z_{iv}^{-1} \text{Tr}[Q_{ik} e^{-i\tau H_i} Q_{il} e^{-i\tau H_i}] dt \quad (16)$$

式中, FC 为常数跃迁偶极近似(Franck-Condon 近似); HT 则为 Herzberg-Teller 项; FC/HT 是 Franck-Condon 与 Herzberg-Teller 混合项; 辐射跃迁速率是指发射谱的全频积分, $k_r = \int_0^{\infty} \sigma_{em}(\omega) d\omega$.

光吸收的振动关联函数形式与此类似. 所需要的 3 个关联函数(以求迹的表示)均已解析得到表达式. 式(14)中的关联函数($\text{Tr}[\dots]$)是有限温度下的 FC 因子. 以式(8)为例:

$$\begin{aligned} \text{Tr}[P_{rk} e^{-\tau H_r} P_{rl} e^{-\tau H_l}] &= \langle x | \hat{P}_{rk} e^{-\tau \hat{H}_r} \hat{P}_{rl} e^{-\tau \hat{H}_l} | x \rangle \\ &= \langle x | \hat{P}_{rk} | y \rangle \langle y | e^{-\tau \hat{H}_l} | z \rangle \langle z | \hat{P}_{rl} | u \rangle \langle u | m' \rangle \langle m' | e^{-\tau \hat{H}_r} | n' \rangle \langle n' | x \rangle \end{aligned}$$

式中, x, y, z, u 为末态正则模坐标; n' 和 m' 为初态坐标. 该式的解析求解过程中需要应用以下公式:

$$\langle x | \hat{P}_{rk} | y \rangle = -i\hbar \delta'(x_k - y_k) \prod_{j(\neq k)} [\delta(x_j - y_j)] \quad (17)$$

$$\langle y | e^{-\tau \hat{H}_l} | z \rangle = \sqrt{\frac{\det(\mathbf{a}_f)}{(2\pi i\hbar)^N}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{y}^T \mathbf{b}_f \mathbf{y} + \mathbf{z}^T \mathbf{b}_f \mathbf{z}) - \mathbf{y}^T \mathbf{a}_f \mathbf{z} \right] \right\} \quad (18)$$

$$\langle u | m' \rangle = \delta[m' - u] = \delta[m' - (\mathbf{S}u + \mathbf{D})] \quad (19)$$

式(17)为关于核动量算符的矩阵元, 其中 δ' 为对该模式的 δ 函数求导数; 式(18)是多维谐振子的高斯积分, 是能解析求解的核心; 式(19)是初态与末态之间的变换矩阵, 即 Duschinsky 转动在多维积分中的具体表达.

该理论形式有以下优点: (1) 由于是解析表达式, 所以计算速度非常快, 对时间的积分采用快速傅里叶变换技术, 因此, 对于每个时间点, 计算标度为 N^3 , 即仅为 N -维矩阵的运算, 而一般的光谱计算如在 0 温下写成态求和形式, 则是 $(a+1)^N$ (a 是振动量子数的最大值); (2) 适用于任意温度, 并且不需要任何人为的谱线展宽因子.

对于磷光过程, 无辐射系间穿越速率的微扰表达式为:

$$k_{f \leftarrow i}^{(0)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v, u} \hat{P}_{iv} \left| \langle \Phi_i \Theta_{iv} | \hat{H}^{SO} | \Phi_f \Theta_{fv} \rangle \right|^2 \delta(E_{iv} - E_{fv}) \quad (20)$$

其振动关联函数为:

$$k_{f \leftarrow i}^{(0)} = \frac{1}{\hbar^2} R_{if}^{\text{isc}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_f t} Z_{iv}^{-1} \text{Tr} \left[e^{-i\tau_i \hat{H}_i} e^{-i\tau_f \hat{H}_f} \right] \quad (21)$$

式中, $R_{if}^{\text{isc}} \equiv |H_{if}^{\text{SO}}|^2 \equiv \left| \langle \Phi_f | \hat{H}^{\text{SO}} | \Phi_i \rangle \right|^2$, 为自旋轨道耦合.

磷光的辐射跃迁速率与式(12)相同, 只是现在的偶极跃迁元成为:

$$\begin{aligned} \mu_{S \leftarrow T_m} &\equiv \langle S' | \hat{\mu} | T_m' \rangle = \sum_n \sum_{m'=-1}^1 \frac{\langle S | \hat{H}^{\text{SO}} | {}^3n_{m'} \rangle \langle {}^3n_{m'} | \hat{\mu} | T_m \rangle}{{}^1E_S - {}^3E_n} \\ &+ \sum_k^{\{\text{singlets}\}} \frac{\langle S | \hat{\mu} | k \rangle \langle k | \hat{H}^{\text{SO}} | T_m \rangle}{{}^3E_T - {}^1E_k} \end{aligned} \quad (22)$$

式中, S、T 态表示没有自旋轨道耦合的纯自旋态, 而 S'、T' 态表示微扰后的波函数. 对于自旋轨道耦合很弱的体系的无辐射过程, 还需要考虑自旋轨道耦合与非绝热耦合联合的二阶微扰. 当一阶微扰很小时, 二阶过程成为主导过程^[56], 详细的表述和讨论见文献^[56].

上述理论形式在有机光电材料中得到实际应用. 下面将从两个方面对其进行讨论.

(1) 聚合物光伏材料的吸收与发射光谱问题

对于体相异质结聚合物光伏材料, 聚合物是电子给体, 吸收太阳光后产生激发态, 然后经过能量转移在聚合物中传输, 到达给电子受体(如富勒烯)界面时发生电子转移. 聚合物内部的能量转移过程需要吸收谱与发射谱有足够的光谱交叠, 即态密度因子. 强发光的材料光伏性能较差, 这是因为太阳光激发聚合物之后, 又以荧光的形式返回(发光与发电是完全相反的过程); 但不发光材料也没有光伏性能, 因为光激发态能量很难得到传输, 导致电荷分离过程的态密度因子很小. 因此, 光伏材料的发光不能强也不能弱, 很具挑战性. 聚噻吩乙烯(polythienyl-enevinylene, PTV, 图 5)能隙低(1.5~1.8 eV), 没有荧光, 同时光伏效率也几乎为 0, 这是因为其 $2A_g$ 态低于 $1B_u$ 态, 光吸收后迅速弛豫到 $2A_g$, 激发能无法在聚合物中传播, 从而电荷分离效率极低. 实验上, 希望能在 PTV 上进行修饰, 使 $1B_u$ 更低. 本课题组针对 5 种取代基, 采用量子化学多参考组态方法计算了最低激发态的结构. 结果发现, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 基团取代不能调节低激发态的排序. 但 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CHO}$ 取代可以使 $1B_u$ 成为最低的激发态^[57], 并且实验证明, $-\text{COOH}$ 取代后荧光明显增强, 同时光伏效率达到了 2%^[58]. 随后, 本课题组针对这 3 种取代基计算了吸收与发射光谱, 分子结构、电子激发态以及振动模式均采用 DFT/TDDFT/B3LYP/6-31G* 方法, 为我们的理论

提供了第一性原理的参数. 其中, $-\text{COOH}$ 取代的理论谱与实验谱线结果如图 6 所示, 除了谱线原点外, 二者一致. 而原点不一致的原因是 TDDFT 的激发能计算不准确. 我们的理论形式给出的是谱线的形状与展宽, 在没有人为展宽因子的情况下, 结果很令人满意.

计算得到的 3 种取代基的吸收发射光谱如图 7 所示. 可以看出, CHO-PTV 的吸收发射交叠最大, 表明其能量转移的能力最强. 为进一步刻画激子传输 (即能量转移) 性能, 将这 3 种体系的辐射速率、无辐射速率和激发态寿命列于表 2 中. 可以看到, CHO-

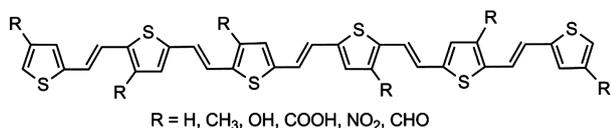


图 5 PTV 与取代基分子结构

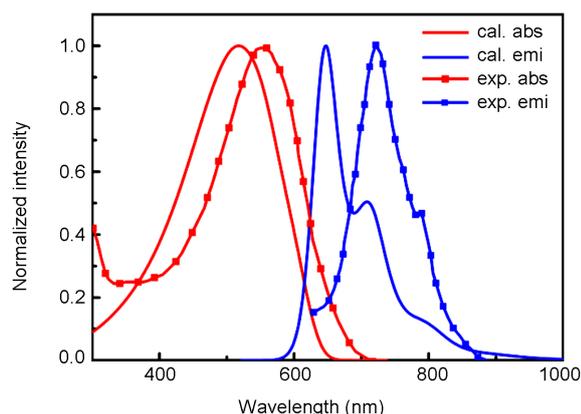


图 6 COOH-PTV 理论与实验吸收和发射光谱 ($T = 300 \text{ K}$)

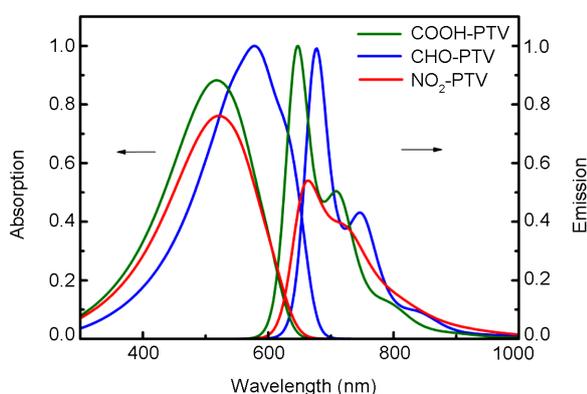


图 7 3 种取代 PTV 的理论光谱

PTO 除了具有大的光谱交叠外, 其激发态寿命也最长, 从而表明激子的扩散长度最大. 此外, 此方法在计算效率上有着无与伦比的优势 (图 8). 以发射光谱为例, 常用的程序采用态求和方法, 仅能保留极少振动模式和两个量子数, 而此方法因为解析形式, 并且时间积分采用快速傅里叶变换技术, 从而使得对模式和量子数无需做任何限制.

(2) 分子聚集体的光物理性质

聚集猝灭发光是分子光物理的基本规律, 其原因包括: (1) 聚集导致能量转移, 激发能最终以其他形式消耗; (2) 聚集导致电子转移, 从而降低了电荷复合的机会; (3) 聚集导致 Davydov 劈裂, 经常使得跃迁偶极矩互相抵消. 但唐本忠等^[59]于 2001 年发现, 存在一些分子体系, 越聚集, 发光越强, 称为聚集诱导发光 (aggregation induced emission, AIE). 本课题组^[54]计算表明, 此类分子 (以 silole 为代表) 的激发态与低频扭转模式存在很强的耦合. 采用本课题组^[16]发展的无辐射跃迁公式计算表明, 低频模式之间耦合效应会导致很强的温度依赖关系, 即降低温度会冻结苯环的扭转模而恢复荧光. 之后, 本课题组^[17]进

表 2 PTV 衍生物的辐射与内转换速率和激发态寿命

R	$k_r (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{IC}} (\text{s}^{-1})$	$\tau (\text{ns})^{\text{a}}$
COOH	5.25×10^8	1.19×10^6	1.90
NO_2	3.94×10^8	2.24×10^8	1.62
CHO	4.50×10^8	2.51×10^6	2.21

a) $\tau = 1 / (k_r + k_{\text{IC}})$

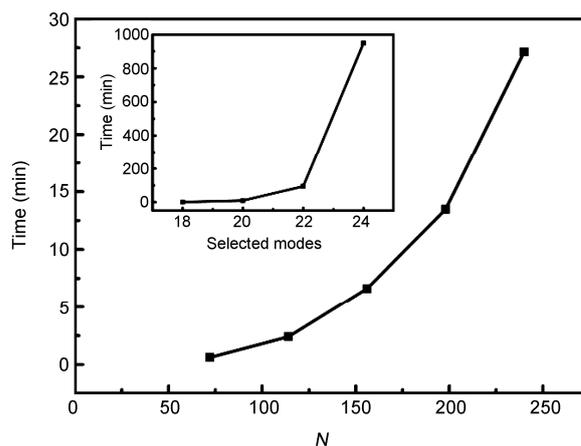


图 8 计算时间的比较. 内插图为采用常用程序包所得结果, 只保留有限模式和两个振动量子数; 我们方法所得结果自动包含所有振动模式和任意多的量子数

一步考察了聚集态对分子光物理过程的影响. 采用量子力学/分子力学(QM/MM)技术, 将需要考察的分子放在中间按QM处理, 周围的分子作为环境按MM处理, QM与MM区域间存在静电相互作用, 从而忽略了分子之间的电子或激子转移, 或者能级劈裂等导致荧光猝灭的因素, 仅考察环境对单分子的光物理影响. 对比研究了2,3-dicyano-5,6-diphenylpyrazine (DCDPP)和2,3-dicyanopyrazino phenanthrene (DCPP)分子(图9), 计算模型如图10所示. 计算结果表明: (1) k_f 与温度不敏感, 尽管升高温度会展宽发射光谱, 但辐射速率是对整个频谱的积分, 基本不变; (2) 分子聚集对辐射过程影响很小, 在此模型中, 未考虑激子效应和Davydov劈裂等因素; (3) 聚集极大地抑制了DCDPP的无辐射跃迁速率, 从单分子的 $4.45 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 到聚集体的 $1.78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 但是聚集对DCPP的无辐射速率影响很小; (4) 降低温度与聚集的趋势一样, 即从300 K到20 K, DCDPP的无辐射速率从 $1.78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 降到 $9.04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 而对DCPP却影响很小. 结果分析表明, 二者的差别在于DCDPP中两个苯环的扭转模式在DCPP受到限制, 从而表现出截然不同的光物理行为. 理论计算不仅完全可以解释实验结

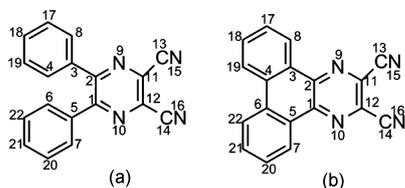


图9 DCDPP (a)与DCPP (b)分子结构

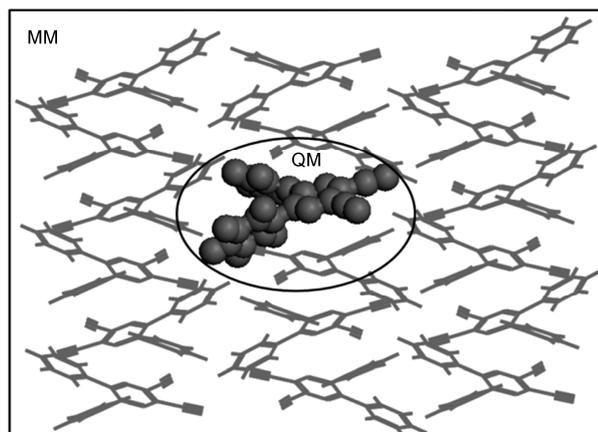


图10 QM/MM示意图. 从DCDPP分子的晶体结构切割出18个分子团簇

果^[60], 而且给出了更多的定量数据, 如各种速率, 有待实验进一步验证, 从而推进对AIE机理的深入理解.

由于白光照明和高效显示材料的发展, 磷光荧光共发射的有机金属配合物得到更多的关注. 本课题组^[56]将所发展的理论初步应用到Ir配合物体系. 电致发光过程中, 电荷注入后, 由于库仑相互作用, 电子与空穴会复合形成三线态和单线态激子. 传统理论认为, 三线态占75%、单线态占25%, 而本课题组提出的理论认为, 对于共轭聚合物或者扩展的 π 共轭体系, 单线态的比例会超过25%^[61]. 无论比例是多少, 根据自旋对称性, 电激发所产生的三线态不能发射荧光, 只有通过引入金属元素, 加强自旋轨道耦合, 才能实现磷光发射, 有效地利用三线态^[62].

Ir配合物是目前广泛使用的磷光体系, 在照明和显示领域有重要的应用前景, 也是光物理、光化学研究得较彻底的体系. 作为检验方法的合理性, 本课题组选取了Ir(ppy)₃分子(图11), 采用DFT/CAM-B3LYP/PVZT (LANL2DZ)计算基态与三线态及其振动结构, 采用有效单电子近似下的线性响应理论计算自旋-轨道耦合系数, 三线态到基态的跃迁偶极矩通过二次响应理论计算得到, 这些均在Dalton程序^[63]中得到实现. 自旋-轨道耦合系数 $\langle S_0 | \hat{H}^{SO} | T_1 \rangle$ 的3个分量(对应于三线态的三个微态)为0.66、0.91和133.61 cm^{-1} . 计算得到的不同温度下的磷光发射光谱($T_1 \rightarrow S_0$)如图12所示, 并与实验所得光谱进行了比较. 结果发现, 升高温度导致发射主峰红移, 振动态的卫星结构越来越宽. 同时, 图12给出了磷光过程的黄昆因子, 其代表磷光发射过程中, 每个振动模式软化对分子结构弛豫的贡献.

辐射跃迁速率仍然是通过对发射光谱的全波段积分得到. 系间串越导致的无辐射跃迁速率由式(20)

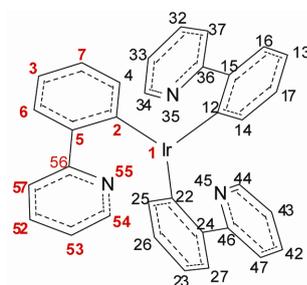


图11 Fac-Ir(ppy)₃的分子结构

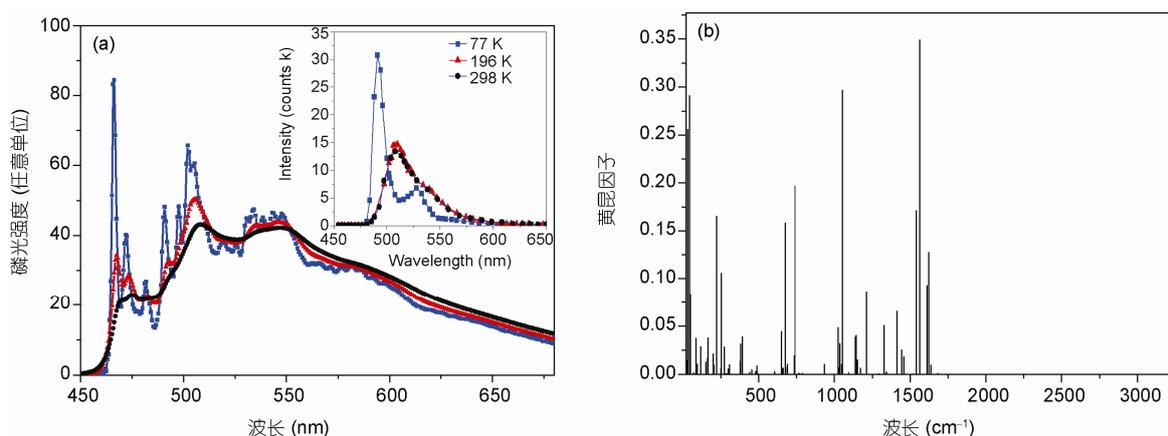


图 12 (a) 在 77、196 和 298 K 下计算得到的磷光光谱, 内插图为实验所得光谱; (b) 各个正则模式的黄昆因子

给出. 计算得到的室温下速率为: $k_r = 6.36 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{ISC}} = 5.04 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; 相应的实验数值为: $k_r = 5.6 \times 10^5$ (CH_2Cl_2 溶液) 和 $6.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (2-MeTHF 溶液)^[64], $k_{\text{ISC}} = 3.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ^[65]. 该化合物磷光效率的理论值为 92.7%, 室温下不同溶液下的实验结果为 90%~96%^[64, 65]. 可以看到, 无论是磷光光谱还是速率或效率, 计算结果均与实验相符^[66].

对于该方法的一个普遍疑虑是简谐振子模型. 对于辐射跃迁, 通常非谐效应小, 因为两个电子态之间的差距主要由光吸收或者发射能量补偿. 但是在无辐射过程中, 电子态的能级差全部由结构弛豫补偿, 非谐效应很严重. 对于双原子分子, 两个电子态之间的跃迁是完全非谐性的, 因为能隙大, 而仅有一个振动模式, 需要很高的振动量子数才能弥补电子态能隙. 但对于发光分子(大体系)或聚合物, 能隙比双原子小很多(2~3 eV), 且振动模式数为几十、几百或者更多, 能参与结构弛豫的模式数目同样很多, 因此, 对于每个模式来讲, 弛豫过程所分配到的振动量子数很小, 使得非谐性的贡献不太显著. 这是此方法所得结果与实验一致的主要原因. 此外, 对于聚集态, 未考虑传统的导致聚集猝灭的因素如能量转移、电子转移、Davydov 劈裂以及扩展的激子能带效应, 这是进一步理论发展的重要方向.

4 结论

本文总结了有机发光领域所发展的理论方法. 由于有机材料的介电常数比无机材料小很多, 因此电子-电子相互作用无法被屏蔽, 表现出与无机材料

不同的性质, 不能简单地用单电子近似为基础的能带理论来描述光电性质. 电子关联体系与单电子体系具有完全不同的行为, 对于发光问题, 最低激发态的排序起到关键作用. 为定量计算共轭聚合物的激发态序列问题, 我们将理论物理中处理量子多体问题的密度矩阵重整化(DMRG)理论推广到量子化学的长程相互作用, 并采用对称化方案, 发现了激发态交错现象的量子尺度效应. 该工作与随后的一些进展被认为是开创了量子化学 DMRG 方法, 目前已经成为高精度计算的高效方法, 将多参考组态的活化空间从 20 扩展到 100 以上.

光电性能不仅与电子结构或激发态结构有关, 还与电子过程密切相连. 发光效率由激发态的动态过程决定, 即辐射与无辐射的竞争. 有机材料由于结构柔性而表现出强烈的电子-振动耦合, 这是有机材料与无机材料不同的另一个显著特征. 一般地, 共轭体系存在单-双键伸缩振动模与电子激发态强烈耦合. 但对于 AIE 分子体系, 分子的低频振动如环的扭转也与激发态强烈耦合. 在此基础上, 我们提出了多模混合/耦合的无辐射跃迁计算公式, 采用路径积分技术得到了完全解析的形式. 该理论方法在前人的基础上进行了两方面的拓展: (1) 多模混合效应, 这对于 AIE 体系较为关键; (2) 抛弃了“提升模”近似, 所有振动模式均成为了“提升模”, 从而对于大分子体系具有普适性, 该方法不仅能有效地预测分子的发光效率和发射光谱, 同时也定量地解释了奇异的聚集诱导发光现象. 本文仅考虑了一种分子聚集效应, 即分子间的静电作用, 而忽略了分子间的电子转移型激发和激子效应. 这对许多 AIE 体系是成立的, 因

为聚集体的光谱与溶液下的光谱位置没有显著变化。一般地, 分子聚集体的激发态过程比本文的情形复杂, 实际上, 凝聚相的电子动力学是当今理论化学的重要挑战之一^[67]。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21290191, 91233105)支持, 特此感谢。此外, 感谢 Jean-Luc Bredas、S. Ramasesha、邵久书、彭谦、牛英利、尹世伟和江昱倩等对本工作的贡献。

参考文献

- 1 Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977: 578–580
- 2 Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 3 Burroughes JH, Bradley DDC, Broun AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burn PL, Holmes AB. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539–541
- 4 Horowitz G. Organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 1998, 10: 365–377
- 5 Yu G, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. Polymer photovoltaic cells—Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 6 Gaylord BS, Heeger AJ, Bazan GC. DNA detection using water-soluble conjugated polymers and peptide nucleic acid probes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 10954–10957
- 7 Xiong ZH, Wu D, Vardeny ZV, Shi J. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 2004, 427: 821–824
- 8 Kasha M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss Faraday Soc*, 1950, 9: 14–19
- 9 Hudson BS, Kohler BE. A low-lying weak transition in the polyene α,ω -diphenyloctatetraene. *Chem Phys Lett*, 1972, 14: 299–304
- 10 Ohmine I, Karplus M, Schulten K. Renormalized configuration interaction method for electron correlation in the excited states of polyenes. *J Chem Phys*, 1978, 68: 2298–2318
- 11 Soos ZG, Galvao DS, Etemad S. Fluorescence and excited-state structure of conjugated polymers. *Adv Mater*, 1994, 6: 280–287
- 12 Grimme S, Waletzke M. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5645–5655
- 13 Shuai ZG, Bredas JL, Ramasesha S, Pati SK. Quantum confinement effects on the ordering of the lowest-lying excited states in conjugated polymers. *Proc SPIE*, 1997, 3145: 293–302
- 14 Reiher M. DMRG control using an automated Richardson-type error protocol. *Mol Phys*, 2010, 108: 501–512
- 15 (a) Peng Q, Yi YP, Shuai ZG, Shao JS. Excited state radiationless decay process with Duschinsky rotation effect: Formalism and implementation. *J Chem Phys*, 2007, 126: 114302; (b) Niu YL, Peng Q, Shuai ZG. Promoting-mode free formalism for excited state radiationless decay process with Duschinsky rotation effect. *Sci China Ser B: Chem*, 2008, 51: 1153–1158
- 16 Peng Q, Yi YP, Shuai ZG, Shao JS. Toward quantitative prediction of molecular fluorescence quantum efficiency: Role of Duschinsky rotation. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9333–9339
- 17 Wu QY, Deng CM, Peng Q, Niu YL, Shuai ZG. Quantum chemical insights into the aggregation induced emission phenomena: A QM/MM study for pyrazine derivatives. *J Comput Chem*, 2012, 33: 1862–1869
- 18 Minemawari H, Yamada T, Matsui H, Tsutsumi JY, Haas S, Chiba R, Kumai R, Hasegawa T. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 2011, 475: 364–367
- 19 Fratini S, Ciuchi S. Bandlike motion and mobility saturation in organic molecular semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 2666601
- 20 (a) Bredas JL, Calbert JP, da Silva Filho DA, Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc Natl Acad USA*, 2002, 99: 5804–5809; (b) Sokolov AN, Atahan-Evrenk S, Mondal R, Akkerman RS, Sanchez-Carrera RS, Granados-Focil S, Schrier J, Mannsfeld SCB, Zoombelt AP, Bao ZN, Aspuru-Guzik A. From computational discovery to experimental characterization of a high hole mobility organic crystal. *Nature Commun*, 2011, 2: 437
- 21 Troisi A, Orlandi G. Charge-transport regime of crystalline organic semiconductors: Diffusion limited by thermal off-diagonal electronic disorder. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 086601
- 22 NanGJ, Yang XD, Wang LJ, Shuai ZG, Zhao Y. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115203
- 23 Geng H, Peng Q, Wang LJ, Li HJ, Liao Y, Ma ZY, Shuai ZG. Toward quantitative prediction of charge mobility in organic semiconductors:

- Tunneling enabled hopping model. *Adv Mater*, 2012, 24: 3568–3572
- 24 Wang LJ, LI QK, Shuai ZG, Chen LP, Shi Q. Multiscale study of charge mobility of organic semiconductor with dynamic disorders. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 3309–3314
- 25 Asadi K, Kronemeijer AJ, Cramer T, Koster LJA, Blom PWM, de Leeuw DM. Polaron hopping mediated by nuclear tunneling in semiconducting polymers at high carrier density. *Nature Commun*, 2013, 4: 1710
- 26 Platt AD, Kendrick MJ, Loth M, Anthony JE, Ostroverkhova O. Temperature dependence of exciton and charge carrier dynamics in organic thin films. *Phys Rev B*, 2011, 84: 235209
- 27 Ramasesha S, Soos ZG. Correlated states in linear polyenes, radicals, and ions: Exact PPP transition moments and spin densities. *J Chem Phys*, 1984, 80: 3278–3287
- 28 (a) White SR. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 2863–2866; (b) White SR. Density-matrix algorithm for quantum renormalization groups. *Phys Rev B*, 1993, 48: 10345–10356
- 29 Ramasesha S, Pati SK, Krishnamurthy HR, Shuai ZG, Bredas JL. Symmetrized density-matrix renormalization-group method for excited states of Hubbard models. *Phys Rev B*, 1996, 54: 7598–7601
- 30 Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1963, 276: 238–257
- 31 Zhang FC, Rice TM. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys Rev B*, 1988, 37: 3759–3761
- 32 White SR, Huse DA. Numerical renormalization-group study of low-lying eigenstates of the antiferromagnetic $S = 1$ Heisenberg chain. *Phys Rev B*, 1993, 48: 3844–3852.
- 33 (a) Pariser R, Parr RG. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. *J Chem Phys*, 1953, 21: 466–471; (b) Pople JA. Electronic interaction in unsaturated hydrocarbons. *Trans Faraday Soc*, 1953, 49: 1375–1385
- 34 Ohno K. Some remarks on the Pariser-Parr-Pople method. *Theor Chim Acta*, 1964, 2: 219–227
- 35 White SR, Scalapino DJ. Density matrix renormalization group study of the striped phase in the 2D t-J model. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 1272–1275
- 36 Yaron D, Moore EE, Shuai ZG, Bredas JL. Comparison of density renormalization group calculations with electron-hole models of exciton binding in conjugated polymers. *J Chem Phys*, 1998, 108: 7451–7458
- 37 Shuai ZG, Bredas JL, Saxena A, Bishop AR. Linear and nonlinear optical response of polyenes: A density matrix renormalization group study. *J Chem Phys*, 1998 109: 2549–2555
- 38 Fano G, Ortolani F, Ziosi L. The density matrix renormalization group method: Application to the PPP model of a cyclic polyene chain. *J Chem Phys*, 1998, 108: 9246–9452
- 39 Xiang T. Density-matrix renormalization-group method in momentum space. *Phys Rev B*, 1996, 53: R10446–R10448
- 40 White SR, Martin RL. *Ab initio* quantum chemistry using the density matrix renormalization group. *J Chem Phys*, 1999, 110: 4127–4130
- 41 (a) Hachmann J, Cardoen W, Chan GKL. Multireference correlation in long molecules with the quadratic scaling density matrix renormalization group. *J Chem Phys*, 2006, 125: 144101; (b) Dorando JJ, Hachmann J, Chan GKL. Targeted excited state algorithms. *J Chem Phys*, 2007, 127: 084109; (c) Zgid D, Nooijen M. The density matrix renormalization group self-consistent field method: Orbital optimization with the density matrix renormalization group method in the active space. *J Chem Phys*, 2008, 128: 144116; (d) Zgid D, Nooijen M. Obtaining the two-body density matrix in the density matrix renormalization group method. *J Chem Phys*, 2008, 128: 144115
- 42 Chan GKL, Sharma S. The density matrix renormalization group in quantum chemistry. *Annu Rev Phys Chem*, 2011, 62: 465–481
- 43 Tavan P, Schulten K. Electronic excitations in finite and infinite polyenes. *Phys Rev B*, 1987, 36: 4337–4358
- 44 Shuai ZG, Bredas JL, Pati SK, Ramasesha S. Quantum-confinement effects on the ordering of the lowest-lying excited states in conjugated chains. *Phys Rev B*, 1997, 56: 9298–9301
- 45 Heeger AJ, Kivelson S, Schrieffer JR, Su WP. Solitons in conducting polymers. *Rev Mod Phys*, 1988, 60: 781–850
- 46 Martin RE, Gubler U, Cornil J, Balakina M, Boudon C, Bosshard C, Gisselbrecht JP, Diederich F, Guenter P, Gross M, Bredas JL. Monodisperse poly(triacetylene) oligomers extending from monomer to hexadecamer: Joint experimental and theoretical investigation of physical properties. *Chem Eur J*, 2000, 6: 3622–3635
- 47 Shuai ZG, Pati SK, Su WP, Bredas JL, Ramasesha S. Binding energy of 1Bu excitons in the one-dimensional extended Hubbard-Peierls model. *Phys Rev B*, 1997, 55: 15368–15371
- 48 (a) Chan GKL. An algorithm for large scale density matrix renormalization group calculations. *J Chem Phys*, 2004, 120: 3172–3178; (b) Chan GKL. Density matrix renormalization group Lagrangians. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 3454–3459; (c) Yanai T, Kurashige Y, Neuscamman E, Chan GKL. Multireference quantum chemistry through a joint density matrix renormalization group and canonical transformation theory. *J Chem Phys*, 2010, 132: 144115

- 49 Schollwoeck U. The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states. *Ann Phys*, 2011, 326: 96–192
- 50 (a) Chen LP, Hou XJ, Zhu LY, Yin SW, Shuai ZG. Theoretical design of light-emitting polymers—Substitution effects of excited state ordering of polydiacetylene and polyacetylene. *J Theo Comput Chem*, 2006, 5: 391–400; (b) Lam JWY, Tang BZ. Liquid-crystalline and light-emitting polyacetylenes. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2607–2629
- 51 Huang K, Rhys A. Theory of light absorption and non-radiative transition in F-centers. *Proc Roy Soc Lond A*, 1950, 204: 406–423
- 52 Lax M. The Franck-Condon principle and its application to crystals. *J Chem Phys*, 1952, 20: 1752–1760
- 53 (a) Lin SH. Rate of interconversion of electronic and vibrational energy. *J Chem Phys*, 1966, 44: 3759; (b) Englmann R, Jortner J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol Phys*, 1970, 18: 145–164
- 54 Yin SW, Peng Q, Shuai ZG, Fang WH, Wang YH, Luo Y. Aggregation-enhanced luminescence and vibronic coupling of silole molecules from first principles. *Phys Rev B*, 2006, 73: 205409
- 55 Niu YL, Peng Q, Deng CM, Gao X, Shuai ZG. Theory of excited state decays and optical spectra: Application to polyatomic molecules. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7817–7831
- 56 Peng Q, Niu YL, Shi QH, Gao X, Shuai ZG. Correlation function formalism for triplet excited state decay: Combined spin-orbit and nonadiabatic couplings. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 1132–1143
- 57 Jiang YQ, Peng Q, Gao X, Shuai ZG, Niu YL, Lin SH. Theoretical design of polythienylenevinylene derivatives for improvements of light-emitting and photovoltaic performances. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4491–4501
- 58 Huo L, Chen TL, Zhou Y, Hou JH, Chen HY, Yang Y, Li YF. Improvement of photoluminescent and photovoltaic properties of poly(thienylene vinylene) by carboxylate substitution. *Macromolecules*, 2009, 42: 4377–4380
- 59 Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan XW, Liu YQ, Zhu DB, Tang BZ. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem Commun*, 2001: 1740–1741
- 60 Qin AJ, Lam JWY, Mahtab F, Jim CKW, Tang L, Sun J, Sung HY, Williams ID, Tang BZ. Pyrazine luminogens with “free” and “locked” phenyl rings: Understanding of restriction of intramolecular rotation as a cause for aggregation-induced emission. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 253308
- 61 (a) Cao Y, Parker ID, Yu G, Zhang C, Heeger AJ. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers. *Nature*, 1999, 397: 414–417; (b) Shuai ZG, Beljonne D, Silbey RJ, Bredas JL. Singlet and triplet exciton formation rates in conjugated polymer light-emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 131–134
- 62 (a) Ma YG, Zhang HY, Shen JC, Che CM. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge transfer excited state of transition metal complexes. *Synthetic Met*, 1998, 94: 245–248; (b) Baldo MA, O’Brien DF, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson ME, Forrest SR. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 63 Dalton. A molecular electronic structure program. <http://daltonprogram.org>, 2011
- 64 Sajoto T, Djurovich PI, Tamayo AB, Oxgaard J, Goddard WA, Thompson ME. Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9813–9822
- 65 Yersin H, Rausch AF, Czerwieniec, Hofbeck T, Fischer T. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2622–2652
- 66 史清华, 彭谦, 孙少瑞, 帅志刚. 蓝光材料 Ir(III)配合物的磷光效率与光谱的振动关联函数研究. *化学学报*, 2003, 71: 554–591
- 67 Shuai ZG, Liu WJ, Liang WZ, Shi Q, Chen H. Theoretical study of the low-lying electronic excited states for molecular aggregates. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1258–1262

Computational methodologies for the electronic excited states structure and processes for organic optoelectronic materials

SHUAI ZhiGang*

MOE Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering; Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: zgshuai@tsinghua.edu.cn)

Abstract: The electronic excited states structure and their processes determine the optoelectronic properties for conjugated organic molecules and polymers: According to Kasha's rule, the ordering of the lowest-lying excited states determines whether a molecule or material can emit light or not; the luminescence quantum efficiency stems from the competition between the radiative and the non-radiative transition determines the light-emitting efficiency, the latter being dictated by non-adiabatic coupling (electron-phonon interaction); charge carrier transport is determined by the scattering/relaxation of electron distribution function with vibrations or impurities or disorders. In this review, we summarized the advances in theoretical methodology development towards quantitative prediction of the optoelectronic properties for organic materials, including the quantum chemistry density matrix renormalization group theory for the excited state structure in conjugated chains, and the multi-mode mixing non-radiative decay formalism for light-emitting efficiency. The methods have been applied to the prediction of optoelectronic properties of organic functional materials and molecular design.

Keywords: electron correlation, excited state ordering, vibronic coupling, non-radiative decay rate