

二苯多烯分子的光物理性质与共轭长度的关系

彭 谦¹, 牛英利¹, 帅志刚^{1,2}

(1. 中国科学院化学研究所, 100190 北京; 2. 清华大学化学系, 100084 北京)

摘要 应用无辐射跃迁理论, 结合密度泛函理论, 研究了共轭多烯体系光物理性质随共轭长度变化的规律. 结果表明, 辐射跃迁速率与共轭长度几乎无关, 但无辐射跃迁速率随链长而增加. 这是因为当共轭链增长时, 振子强度增加, 跃迁能减小, 从而对辐射跃迁速率相抵消, 而在无辐射跃迁过程中, 能隙规则起到主导作用.

关键词 二苯多烯烃; 电子结构计算; 共轭长度; 光物理性质; 无辐射跃迁速率

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)12-2435-05

高效有机发光分子在光电子领域有重要应用^[1,2]. 深入理解有机分子的光物理过程有助于设计发光材料^[3]. 通常, 分子聚集会导致荧光猝灭, 但在某些时候, 聚集却能增强发光, 这对于发光器件研究是有益的^[4~8]. 多烯分子是最典型的共轭有机体系, 具有丰富的光物理性质. 无辐射跃迁一直是实验和理论研究的难点. Huang 和 Rhys^[9] 以及 Lin 等^[10~12] 在 20 世纪 60~70 年代, 基于位移谐振子模型, 发展了一套内转换过程理论. 考虑到基态与激发态具有不同的抛物面, 我们提出了 Duschinsky 转动效应的无辐射跃迁理论^[13]. 我们的研究表明, 当染料分子带有可转动的侧基团时, Duschinsky 转动导致的正则模式混合对于理解聚集增强发光的机理很重要^[14]. 多烯染料在视觉神经^[15]、光合作用^[16,17] 及维生素 A 和 D^[18,19] 中都起到重要作用. 链端用苯环封口, 使多烯分子稳定, 从而使许多光过程实验得以进行^[20~23]. 本文采用无辐射跃迁理论, 结合密度泛函理论以共轭多烯分子(如图 1)为例, 研究了共轭长度对光物理性质的影响.

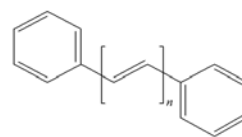


Fig. 1 Chemical structures of diphenylpolyenes $n = 2$ (DP2), 3 (DP3), 4 (DP4), 5 (DP5), 6 (DP6), 7 (DP7), 9 (DP9).

1 理论方法

1.1 辐射跃迁速率

基于爱因斯坦自发辐射关系和波恩-奥本海默近似, 辐射跃迁速率的量子力学表达式为

$$k_{r(f \leftarrow i)} = \frac{64\pi^4}{3h^4c^3} |\mu_{fi}|^2 \sum_{v_i} \sum_{v_f} P_{iv_i} \Delta E_{fv_f-iv_i}^3 |\langle \Theta_{fv_f} | \Theta_{iv_i} \rangle|^2 \quad (1)$$

这里 $\Delta E_{fv_f-iv_i}$ 为电子激发态到基态的跃迁能量; μ_{fi} 为电偶极跃迁矩; Θ_{fv_f} 和 Θ_{iv_i} 分别为初态和末态的振动波函数; P_{iv_i} 为初态的热分布函数. 辐射过程对温度不敏感, 因此, 可以简单地考虑零温, 得到:

$$k_{r(f \leftarrow 0)} = \frac{64\pi^4}{3h^4c^3} |\mu_{fi}|^2 \sum_{v_f} \Delta E_{fv_f-0}^3 |\langle \Theta_{fv_f} | \Theta_{00} \rangle|^2 \quad (2)$$

假如不考虑振动波函数的分布, 则 $k_r = f\Delta E_{fv_f-0}^2/1.499$, 其中 f 为无量纲振子强度, ν 的单位为波数 (cm^{-1}).

1.2 无辐射跃迁过程

在简谐近似下, 初态和末态的哈密顿量为

收稿日期: 2008-10-06.

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 10425420)和国家基金重点项目(批准号: 20433070)资助.

联系人简介: 帅志刚, 男, 博士, 研究员, 主要从事有机发光材料的理论研究. E-mail: zgshuai@tsinghua.edu.cn

$$\hat{H}_{ik} = (1/2)(\hat{P}_{ik}^2 + \omega_{ik}^2 \hat{Q}_{ik}^2), \quad \hat{H}_{fl} = (1/2)(\hat{P}_{fl}^2 + \omega_{fl}^2 \hat{Q}_{fl}^2) \quad (3)$$

\hat{P} 和 \hat{Q} 分别是核动量和正则模坐标: $\hat{P}_{ik} = -i\hbar(\partial/\partial Q_{ik})$, $\hat{P}_{fl} = -i\hbar(\partial/\partial Q_{fl})$. 方程(3)的本征矢量为 $\Theta_{i v_i} = \prod_k \chi_{i v_{ik}}(Q_{ik})$, $\Theta_{f v_f} = \prod_l \chi_{f v_{fl}}(Q_{fl})$, 本征值分别为 $E_{i v_i} = (v_{ik} + 1/2)\hbar\omega_{ik}$ 和 $E_{f v_f} = (v_{fl} + 1/2)\hbar\omega_{fl}$. 通常, 初态与末态的抛物面是不同的, 正则模坐标之间可以用一个么正变换和平移来表示: $Q_{ik} = \sum_l^{3n-6} S_{kl} Q_{fl} + D_k$, 式中, S 是 Duschinsky 正交矩阵^[24], D 是初态和末态最小点之间的位移矢量.

根据费米黄金规则, 无辐射跃迁速率可以表达为^[25~27]

$$W_{f \rightarrow i}(T) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_i} \sum_{v_f} P_{i v_i}(T) |\langle f v_f | \hat{H}' | i v_i \rangle|^2 \delta(E_{f v_f} + E_{i v_i} - E_{i v_i}) \quad (4)$$

对于内转换过程, 微扰项由 Born-Oppenheimer 算符给出

$$\langle f v_f | \hat{H}' | i v_i \rangle = -\hbar^2 \sum_k \left[\langle \Phi_f \Theta_{f v_f} \left| \frac{\partial \Phi_i}{\partial Q_{fk}} \frac{\partial \Theta_{i v_i}}{\partial Q_{fk}} \right. \right] - \frac{1}{2} \langle \Phi_f \Theta_{f v_f} \left| \Phi_i \frac{\partial^2 \Theta_{i v_i}}{\partial Q_{fk}^2} \right. \rangle \quad (5)$$

在 Condon 近似下, 第二项可以忽略. 这样方程(5)可以写为

$$W_{f \rightarrow i}(T) = \frac{2\pi}{\hbar} |R_l(fi)|^2 \sum_{v_i} \sum_{v_f} P_{i v_i} \left| \langle \chi_{f v_{fl}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_{fl}} \right| \chi_{i v_{il}} \rangle \right|^2 \prod_j' |\langle \chi_{f v_{fj}} | \chi_{i v_{ij}} \rangle|^2 \delta(E_{f v_f} + E_{i v_i} - E_{i v_i}) \quad (6)$$

为简单起见只考虑一个模式 l 为提升模式. 将式(6)中 Dirac-delta 函数做傅里叶展开

$$W_{f \rightarrow i}(T) = \frac{1}{\hbar} |R_l(fi)|^2 \frac{1}{Z_{i v_i}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \frac{1}{\hbar^2} e^{iE_{ij}\tau} \rho_l(\tau, \beta) \rho_a(\tau, \beta) \quad (7)$$

式中

$$\rho_l(\tau, \beta) \equiv \sum_{v_{il}} \sum_{v_{fl}} e^{-\beta E_{i v_{il}}} |\langle \chi_{f v_{fl}} | \hat{P}_{fl} | \chi_{i v_{il}} \rangle|^2 e^{i\tau(E_{i v_{il}} - E_{f v_{fl}})} = \sum_{v_{il}} \sum_{v_{fl}} \langle \chi_{i v_{il}} | \hat{P}_{fl} e^{-i\tau E_{f v_{fl}}} | \chi_{f v_{fl}} \rangle \langle \chi_{f v_{fl}} | \hat{P}_{fl} e^{-(\beta - i\tau) E_{i v_{il}}} | \chi_{i v_{il}} \rangle = \text{Tr}(\hat{P}_{fl} e^{-i\tau H_f^l} \hat{P}_{fl} e^{-(\beta - i\tau) H_i^l}) \quad (8)$$

$$\rho_a(\tau, \beta) \equiv \prod_{j \neq l} \sum_{v_{ij}} \sum_{v_{fj}} e^{-\beta E_{i v_{ij}}} |\langle \chi_{f v_{fj}} | \chi_{i v_{ij}} \rangle|^2 e^{i\tau(E_{i v_{ij}} - E_{f v_{fj}})} = \text{Tr}(\hat{P}_{fl} e^{-i\tau H_f^a} \hat{P}_{fl} e^{-(\beta - i\tau) H_i^a}) \quad (9)$$

$\rho_l(\tau, \beta)$ 和 $\rho_a(\tau, \beta)$ 称为基态和激发态的热关联函数. 实际上, 式(9)即为吸收和发射过程中考虑杜辛斯基转动的 Franck-Condon 因子, 对于谐振子哈密顿, 可应用高斯积分公式给出解析解^[28, 29]. 但式(8)包含了核动量算符, 导致了问题的复杂性.

用 \underline{x} , \underline{y} , \underline{z} 和 \underline{w} 代表末态坐标基, \underline{x}' 和 \underline{y}' 代表初态坐标基. 则

$$\langle \underline{x} | \hat{P}_{fl} | \underline{y} \rangle = -i\hbar \delta'(x_l - y_l) \prod_{j(\neq l)} [\delta(x_j - y_j)] \quad (10)$$

$$\langle \underline{y} | e^{-i\tau H_f^l} | \underline{z} \rangle = \sqrt{\frac{\det(\mathbf{a}_f)}{(2\pi i \hbar)^N}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{y}^T \mathbf{b}_f \mathbf{y} + \mathbf{z}^T \mathbf{b}_f \mathbf{z}) - \mathbf{y}^T \mathbf{a}_f \mathbf{z} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\langle \underline{w} | \underline{y}' \rangle = \delta[\underline{y}' - \underline{w}] = \delta[\underline{y}' - (\mathbf{S}\underline{w} + \mathbf{D})] \quad (12)$$

$$a_{fl}(\tau) = \omega_{fl} / \sin(\hbar\omega_{fl}\tau); \quad b_{fl}(\tau) = \omega_{fl} / \tan(\hbar\omega_{fl}\tau) \quad (13)$$

$$a_{fl}(\tau, \beta) = \omega_{fl} / \sin[\hbar\omega_{fl}(-\tau - i\beta)]; \quad b_{fl}(\tau, \beta) = \omega_{fl} / \tan[\hbar\omega_{fl}(-\tau - i\beta)] \quad (14)$$

方程(8)与(9)相乘得到总的关联函数为

$$\rho_{\text{total}}(\tau, \beta) = \rho_l(\tau, \beta) \rho_a(\tau, \beta) = \sqrt{\frac{\det[\mathbf{a}_f(\tau)] \det[\mathbf{a}_i(\tau, \beta)]}{(2\pi i \hbar)^{2N}}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\underline{x} d\underline{y} \mathbf{S}_{ll} [b_{fl}(\tau) x_l - a_{fl}(\tau) y_l] \cdot$$

$$\{ b_{il}(\tau, \beta) \mathbf{S}_l^T \underline{y} - a_{il}(\tau, \beta) \mathbf{S}_l^T \underline{x} + [b_{il}(\tau, \beta) - a_{il}(\tau, \beta)] D_l \} \cdot$$

$$\exp \left\{ (i/\hbar) \left[(1/2) (\underline{x}^T \mathbf{B} \underline{x} + \underline{y}^T \mathbf{B} \underline{y}) - \underline{x}^T \mathbf{A} \underline{y} + \mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{S} (\underline{x} + \underline{y}) + \mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{D} \right] \right\} \quad (15)$$

式中, \mathbf{S}_l^T 是一个向量, 表示 \mathbf{S} 矩阵的第 l 行; $\mathbf{A}(\tau, \beta) = \mathbf{a}_f(\tau) + \mathbf{S}^T \mathbf{a}_i(\tau, \beta) \mathbf{S}$; $\mathbf{B}(\tau, \beta) = \mathbf{b}_f(\tau) + \mathbf{S}^T \mathbf{b}_i(\tau, \beta) \mathbf{S}$; $\mathbf{E}(\tau, \beta) = \mathbf{b}_i(\tau, \beta) - \mathbf{a}_i(\tau, \beta)$. 在此, 重新定义变量:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{B} & -\mathbf{A} \\ -\mathbf{A} & \mathbf{B} \end{pmatrix}_{2N \times 2N}, \quad \mathbf{F} = (\mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{S}, \mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{S})_{2N}$$

$$\underline{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \mathbf{b}_f(\tau)_l \mathbf{E}(\tau, \beta)_l D_l \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\mathbf{a}_f(\tau)_l \mathbf{E}(\tau, \beta)_l D_l \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}_{2N}, \quad \underline{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ -\mathbf{a}_i(\tau, \beta)_l \mathbf{b}_f(\tau)_l \mathbf{S}_l^T & \mathbf{b}_f(\tau)_l \mathbf{b}_i(\tau, \beta)_l \mathbf{S}_l^T \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ \mathbf{a}_f(\tau)_l \mathbf{a}_i(\tau, \beta)_l \mathbf{S}_l^T & -\mathbf{a}_f(\tau)_l \mathbf{b}_i(\tau, \beta)_l \mathbf{S}_l^T \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \end{pmatrix}_{2N \times 2N}$$

进一步将变量 x, y 组合成为一个二分量向量 \mathbf{z} , $\mathbf{z}^T \equiv [x^T, y^T]$, 使得式(15)中的被积函数可以化简为标准的高斯函数积分形式, 则很容易求得:

$$\rho_{\text{total}}(\tau, \beta) = \sqrt{[\det(\mathbf{a}_f) \det(\mathbf{a}_i)] / \det \mathbf{K} S_{ll}} \{ -i\hbar [\text{Tr}(\mathbf{G} \mathbf{K}^{-1})] + \mathbf{H}^T \mathbf{K}^{-1} \mathbf{F} - (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{F})^T \mathbf{G} (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{F}) \} \cdot \exp\{ (i/\hbar) [- (1/2) \mathbf{F}^T \mathbf{K}^{-1} \mathbf{F} + \mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{D}] \} \quad (16)$$

若不考虑 Duschinsky 转动且初末态的抛物线完全相同, 则 $\sqrt{\det(\mathbf{a}_i \mathbf{a}_f) / \det(\mathbf{K})} / Z_w = 1$. 通常, 要小心处理该行列式因子, 因为复数的相因子随时间演化没有规律. 如此, 便完全解析地得到无辐射跃迁速率 [式(7)]. 通过量子化学求解基态和激发态的振动模式, 通过时间积分(8), 便得到无辐射跃迁速率.

1.3 计算细节

对于给定的分子, 可以通过 DFT (TDDFT)/B3LYP/6-31G* 分别优化基态和激发态结构, 在平衡构型下, 对于基态采用解析能量梯度, 对于激发态采用数值能量梯度得到正则模式. 对于二苯多烯分子, 先用 C_1 对称优化结构, 然后加上 C_{2h} 对称性限制, 再优化. 以上步骤用 Turbomole 程序^[30,31]完成. 基于上述结果, 采用 DUSHIN^[32,33] 程序求出 Duschinsky 转动矩阵和每个模式的位移矢量. 运用 Gaussian 03 程序包^[34], 在 TDDFT/B3LYP/6-31G* 水平上计算了分子在基态平衡构型下单电子电场算符的跃迁矩阵元; 分子的电子耦合矩阵是由文献[22]阐述的方法求得.

2 结果与讨论

图 2 给出了化合物的绝热激发能是双键个数 N (沿着连接末端 C 原子的分子骨架的最短路径上的双键个数, $N = n + 4$) 的倒数的函数. 实线是 Kuhn 拟合公式^[35]对数据点的拟合结果.

图 3 描绘了 7 个化合物的前线轨道. 由图 3 可见, 无论是最高占据轨道 (HOMO) 还是最低非占据轨道 (LUMO), 电荷密度主要分布在多烯烃骨架上. 随着多烯烃链的增长, 其电荷密度在两端苯环上的分布越来越少. 另外对于 HOMO, 多烯烃链的 $C=C$ 是成键的, $C-C$ 是反键的; 对于 LUMO, 则相反, $C=C$ 是反键的, 而 $C-C$ 是成键的. 因此, 电子激发时必将会导致键长交替变化.

图 4 和图 5 给出了这 7 个化合物从第一激发单线态到基态单线态的光物理性质, 其中包括辐射跃迁速率, 振子强度和辐射内转换速率. 前者的计算结果 (图 4) 显示, 化合物的辐射跃迁速率与多烯烃链长的变化几乎无关. 这是因为辐射跃迁速率正比于振子强度 [$f = (2/3) |\mu_{fi}|^2 \Delta E_{fi}^2$] 和两电子态之间能量差的平方 ΔE_{fi}^2 . 从图 4 的内插图很容易看出, 随着共轭链的增长, 振子强度是平稳增加的, 而能量差则是下降的. 两者的平衡效果使无辐射跃迁变化非常小. 图 5 为无辐射跃迁完全不同的情况. 从我们以前的工作^[36,37]发现, 对无辐射跃迁速率常数会产生很大影响的因素有: (1) 两个态的电子耦合强度 [$R_l(\tilde{n}) = -\hbar^2 \langle \Phi_f | \partial / \partial Q_l | \Phi_i \rangle$]; (2) 激发态

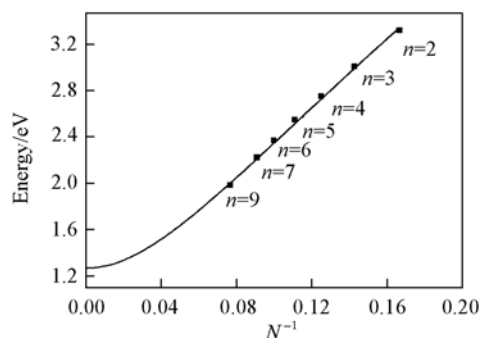


Fig. 2 Adiabatic excitation energies (square dots) and the Kuhn fit (solid lines) of the diphenylpolyenes

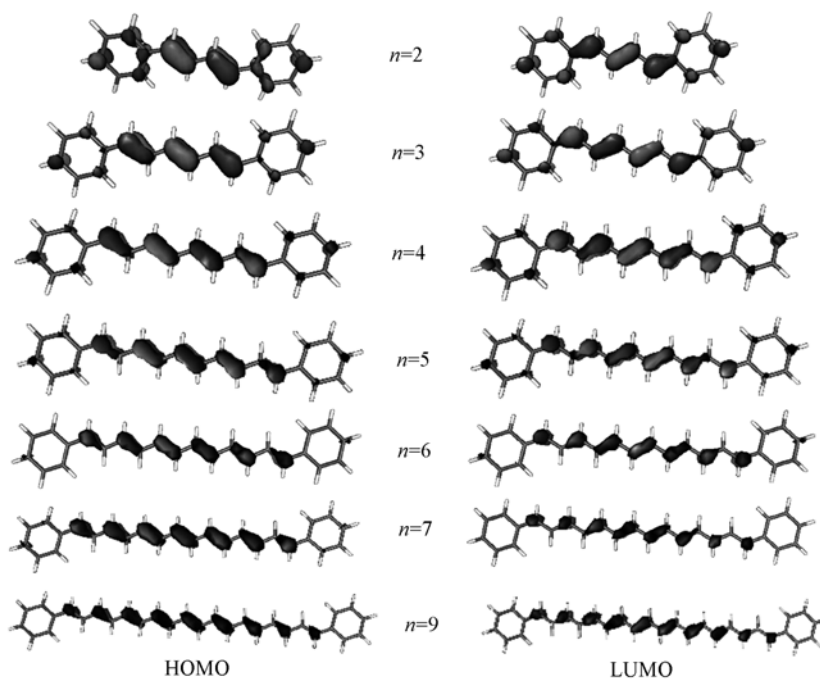


Fig. 3 Frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) of the diphenylpolyenes

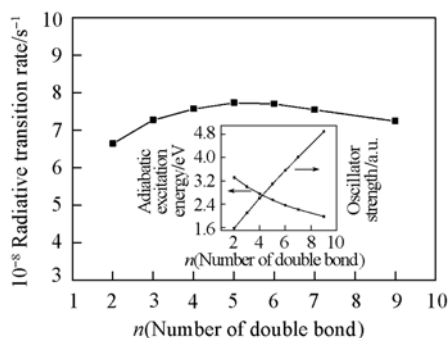


Fig. 4 Radiative transition rate constants from the first excited state S_1 to the ground state S_0 in diphenylpolyenes compounds as a function of chain length

The inset shows the oscillator strengths and the transition energies from S_1 to S_0 in diphenylpolyenes compounds.

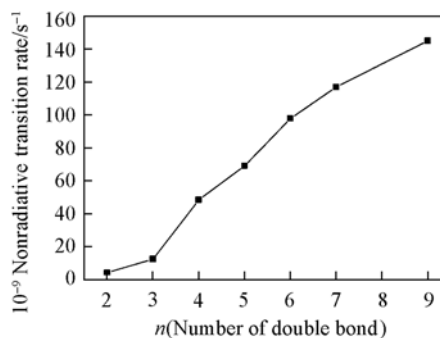


Fig. 5 Nonradiative transition rate constants from the first excited state S_1 to the ground state S_0 in diphenylpolyenes compounds as a function of chain length

的重整能, 一个正则模式的重整能 λ_l 等于此正则模式的 Huang-Rhys 系数 HR_l [$HR_l = (\omega_l \times D_l^2)/2\hbar$] 乘以振动能量 $\hbar\omega_l$, 即 $\lambda_l = HR_l \times \hbar\omega_l$. 由计算结果可知, 具有 B_u 对称性的正则模式对电子耦合贡献很大, 可以充当很好的提升模式; 而具有 A_g 对称性的正则模式在能量弛豫中有很大的重整能, 是很好的接受模式. 最后给出的无辐射跃迁速率是以所有的 B_u 对称性正则模式为提升模式计算的无辐射跃迁速率之和. 随着多烯烃链长的增加, 无辐射跃迁速率快速增加. 表明能隙规则在此过程将起到主导作用.

参 考 文 献

- [1] Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., *et al.*. Nature[J], 1999, **397**: 121—128
- [2] Forrest S. R.. Nature[J], 2004, **428**: 911—918
- [3] Birks J. B.. Photophysics of Aromatic Molecules[M], New York: Wiley, 1970
- [4] Luo J., Xie Z., Lam J. W. Y., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2001, **18**: 1740—1741
- [5] An B. K., Kwon S. K., Jung S. D., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 14410—14415
- [6] Lee S. H., Jang B. B., Kafafi Z. H.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 9071—9078
- [7] Dong Y. Q., Lam J. W. Y., Qin A. J., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2007: 40—42

- [8] Fan X. , Sun J. L. , Wang F. Z. , *et al.* . Chem. Commum. [J] , 2008 : 2989—2991
- [9] Huang K. , Rhys A. . Proc. Roy. Soc. Lond. A[J] , 1950 , **204** : 406—423
- [10] Lin S. H. . J. Chem. Phys. [J] , 1966 , **44** : 3759—3767
- [11] Lin S. H. , Bersohn R. . J. Chem. Phys. [J] , 1966 , **48** : 2732—2736
- [12] Lin S. H. . J. Chem. Phys. [J] , 1973 , **58** : 5760—2768
- [13] Peng Q. , Yi Y. P. , Shuai Z. G. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2007 , **126** : 114302(1—8)
- [14] Peng Q. , Yi Y. P. , Shuai Z. G. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2007 , **129** : 9333—9339
- [15] Abrahamson W. , Ostroy S. E. . The Photochemical Macromolecular Aspects of Vision, Progress in Biophysics and Molecular Biology, Vol. 7[M], Oxford: Pergamon, 1967
- [16] Cogdell R. J. , Frank H. A. . Biochim. Biophys. Acta[J] , 1968 , **895** : 63—79
- [17] Siefertmann-Harms D. . Biochim. Biophys. Acta[J] , 1985 , **811** : 325—355
- [18] Chichester C. O. , Nakayama T. O. M. . In Biogenesis of Natural Products[M] , Oxford: Pergamon, 1963
- [19] Jacobs H. J. C. , Havinga E. . Adv. Photochem. [J] , 1979 , **11** : 305—373
- [20] Hudson B. S. , Kohler B. E. . J. Chem. Phys. [J] , 1973 , **59** : 4984—5002
- [21] Hudson B. S. , Kohler B. E. , Shulten K. . Excited States[J] , 1982 , **6** : 1—95
- [22] Kohler B. E. . Chem. Rev. [J] , 1993 , **93** : 41—54
- [23] Itoh T. , Kohler B. E. . J. Phys. Chem. [J] , 1988 , **92** : 1807—1813
- [24] Duschinsky F. . Acta Physicochim. USSR[J] , 1937 , **7** : 551—566
- [25] Hayashi M. , Mebel A. M. , Liang K. K. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 1998 , **108** : 2044—2055
- [26] Mebel A. , Hayashi M. , Liang K. K. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J] , 1999 , **103** : 10674—10690
- [27] Lin S. H. , Chang C. H. , Liang K. K. , *et al.* . Advances in Chemical Physics[J] , 2002 , **121** : 1—88
- [28] Yan Y. J. , Mukamel S. . J. Chem. Phys. [J] , 1986 , **85** : 5908—5923
- [29] Ianculescu R. , Pollak E. , J. Phys. Chem. A[J] , 2004 , **108** : 7778—7784
- [30] Deglmann P. , Furche F. , Ahlrichs R. . Chem. Phys. Lett. [J] , 2002 , **362** : 511—518
- [31] Deglmann P. , Furche F. . J. Chem. Phys. [J] , 2002 , **117** : 9535—9538
- [32] Weber P. , Reimers J. R. . J. Phys. Chem. A[J] , 1999 , **103** : 9830—9841
- [33] Cai Z. L. , Reimers J. R. . J. Phys. Chem. A[J] , 2000 , **104** : 8389—8408
- [34] Frisch M. J. , Trucks G. W. , *et al.* . Gaussian 03[CP] , Pittsburgh PA: Gaussian Inc. , 2003
- [35] Kuhn W. , Helv W. . Chim. Acta[J] , 1948 , **31** : 1780—1799
- [36] Yu G. , Yin S. W. , Liu Y. Q. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005 , **127**(17) : 6335—6346
- [37] Yin S. W. , Peng Q. , Shuai Z. , *et al.* . Phys. Rev. B[J] , 2006 , **73** : 205409(1—5)

Effect of Polyene Chain Length on the Photophysical Properties in Diphenpolyenes

PENG Qian¹ , NIU Ying-Li¹ , SHUAI Zhi-Gang^{1,2*}

(1. Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract By employing our nonradiative decay rate process coupled with time-dependent Density functional theory(DFT) calculations, we investigate theoretically the conjugation length effects on both the radiative and the non-radiative decay rates for diphenyl-polyenes. We find that the radiative transition rate constants hardly vary with the chain length because of the trade-off between the reduction of energy gap and the enhancement of oscillator strengths, but the non-radiative transition rate increases steadily indicating that the energy gap law governs.

Keywords Diphenpolyene; Electronic structure; Conjugation length effect; Photophysical property; Non-radiative decay rate

(Ed. : D, I)