

聚集诱导发光现象的理论研究

吴群燕, 彭谦, 张天 and 帅志刚

Citation: 中国科学: 化学 **43**, 1078 (2013); doi: 10.1360/032013-201

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/032013-201>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/43/9>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[二苯乙烯基蒽聚集诱导发光材料体系研究进展](#)

中国科学: 化学, ;

[压致变色聚集诱导发光材料](#)

中国科学: 化学 **43**, 1090 (2013);

[原始科研创新是发展中国高质量学术期刊的必由之路](#)

科学通报 **61**, 285 (2016);

[聚集诱导发光分子在生物检测领域的应用](#)

科学通报 **55**, 1206 (2010);

[聚集诱导发光特性的杂环分子体系研究进展](#)

科学通报 **61**, 304 (2016);



自然科学基金项目进展专栏

专题论述 聚集诱导发光专辑

聚集诱导发光现象的理论研究

吴群燕^①, 彭谦^{②*}, 张天^①, 帅志刚^{①②*}^① 有机光电子与分子工程教育部重点实验室; 清华大学化学系, 北京 100084^② 有机固体院重点实验室; 北京分子科学国家实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通信作者, E-mail: qpeng@iccas.ac.cn; zgshuai@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2013-06-05; 接受日期: 2013-06-18; 网络版发表日期: 2013-08-16

doi: 10.1360/032013-201

摘要 本文系统介绍了本课题组发展的分子辐射跃迁和无辐射跃迁速率常数的热振动关联函数理论方法的最新进展及其在聚集诱导发光领域的典型应用. 基于第一性原理计算, 定量考察了位阻、温度、聚集等因素对分子体系发光性质的影响. 从微观角度给出了分子聚集诱导发光机理: 分子激发态的无辐射能量衰减通道主要是对应于低频模式的芳香环扭转和高频模式的碳碳伸缩振动. 当位阻增加、温度降低或者分子聚集时, 芳香环的转动受限, 无辐射能量衰减通道被抑制, 导致无辐射跃迁速率常数降低, 而其对辐射跃迁速率常数影响不大, 从而提高分子的荧光量子产率, 荧光增强.

关键词热振动关联函数
聚集诱导发光
辐射衰减速率常数
无辐射衰减速率常数
荧光量子产率

1 引言

高效发光材料在有机电子学、光电子学、材料科学和生物学等领域具有潜在的应用价值, 因此越来越受到科学界的关注. 2010年初, 国际著名杂志 *Science*^[1] 和 *Chemical Reviews*^[2] 同时以专刊形式综述了光电材料和器件的研究现状和发展趋势. 最近, 《中国科学: 化学》也以专刊的形式深入讨论了有机半导体与有机发光^[3]. 这些专刊的出版进一步表明有机光电领域的前沿性和挑战性. 其中一个最具有挑战性的问题是: 大多数有机发光材料在溶液状态下具有很好的发光性能, 但是在聚集状态下发光效率会大大降低甚至不发光, 即聚集导致猝灭 (aggregation caused quenching, ACQ)^[4-6], 而有机发光材料在有机显示、有机照明、太阳能电池、生物传感、光探测和光通讯等各个方面有着广泛的应用, 这些材料大多是固态或有机薄膜. 聚集导致猝灭极大地限制了有机发光材料的应用范围.

2001年, 香港科技大学唐本忠课题组^[7, 8]发现了1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基硅杂化戊二烯分子(1-methyl-

1,2,3,4,5-pentapheylsilole)及其衍生物在溶液中不发光或者发光很弱, 而在固态或聚集状态下发光增强. 这种与聚集猝灭反常的发光现象被称为聚集诱导发光 (aggregation induced emission, AIE). AIE概念的提出为高效发光材料的设计带来曙光, 使人们对固态有机发光材料的认识达到一个全新的高度, 将为有机发光材料和固态发光产业带来巨大变化.

到目前为止, 国内外课题组已经报道了众多具有AIE活性的化合物, 并根据研究体系的不同对AIE现象提出了多种可能的机理解释^[7-25]. 唐本忠课题组及其合作者^[9-12]认为, 分子内转动受阻 (restriction of intramolecular rotation, RIR) 是导致聚集诱导荧光现象的内在因素. 韩国的 Park 课题组^[13]合成了聚集荧光增强的 CN-MBE 分子 (图 1), 并认为, 其荧光增强由聚集状态下分子内平面性和分子间的 J-聚集 (formation of J-aggregates) 两个因素的协同作用而引起; Sonoda 等^[14]在研究中也提出了类似的观点, 即分子的共平面性和分子间的作用是固态发光的根本原因. 马於光课题组^[15]设计合成了 cis-DPDSB 分子 (图 1), 认为其分子激发态的两个双键在聚集态扭转受到

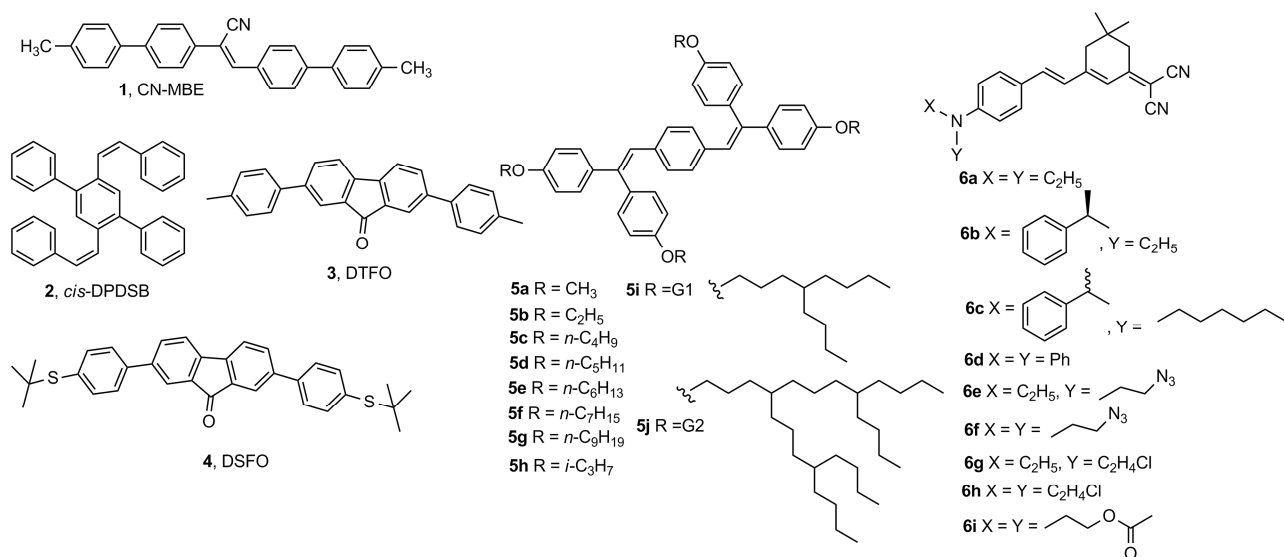


图1 化合物 CN-MBE, *cis*-DPDSB, DTFO, DSFO, 5a~j 及 6a~i 的结构式

限制而阻止了顺反异构化是导致固态发光增强的原因。陶绪堂等^[16]通过研究 DTFO 和 DSFO 分子(图 1)提出 AIE 来源于聚集体内激基复合物的形成(excimer formation)。曹小平课题组^[17]和 Andraud 课题组^[18]分别通过研究化合物 5a~j 及 6a~i 发现,侧链基团不同会改变发光分子的堆积形态,使其产生 AIE 现象。Lamere 等^[19]则提出,有机离子对 TBA⁺NBDO⁻的形成使聚集发光增强。以上机理均是科学家从实验角度针对 AIE 现象提出的不同机理和解释,但是这种奇异的光物理现象的微观理论基础究竟是什么?由于实验研究本身的特点,难以从微观层次揭示发光材料的发光效率与其结构之间的内在联系,因此有必要与理论化学和计算化学结合,从理论水平上深入和系统地研究聚集诱导发光现象的机理。近年来,帅志刚等^[20-23]从理论角度提出,无辐射衰减通道被抑制是聚集诱导发光的本质。本文系统地介绍了用于计算激发态衰减速率常数的热振动关联函数方法,总结了位阻、温度及分子聚集等多种因素对分子发光性质的影响,从微观层次上加深对 AIE 体系的发光机理的理解。

2 理论方法

荧光量子产率(η_f)的大小与有机发光材料的化学结构紧密相关。系统地研究有机发光材料结构与荧光量子产率的关系,可以为新型高效有机发光材料的设计提供理论指导。荧光量子产率定义为第一单重激发

态的能量衰减过程中以发射荧光方式进行能量衰减的激发态分子所占全部激发态分子的分数的^[26],定义式为:

$$\eta_f = k_r / (k_r + k_{nr}) \quad (1)$$

式中, $k_{nr} = k_{ic} + k_{isc}$, 表示第一单重激发态无辐射跃迁速率的总和。

一般情况下,处于第一单重激发态的分子有3种主要的能量衰减途径:(1)从第一单重激发态(S_1)到基态(S_0)的辐射衰减过程,其速率常数为 k_r ; (2)从 S_1 到 S_0 的内转换过程,速率常数为 k_{ic} ; (3)从 S_1 到最低三重激发态(T_1)的系间窜越过程,其速率常数为 k_{isc} 。通常,纯有机体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的自旋-轨道耦合非常小($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$),系间窜越过程(ISC)常被忽略。所以,荧光量子产率的大小主要取决于从第一单重激发态到基态的辐射与无辐射跃迁过程的竞争。因此,只要能够利用第一性原理计算出辐射和无辐射跃迁过程的速率常数,就能实现对荧光量子产率的定量预测。

2.1 辐射跃迁速率常数

常用的辐射跃迁速率常数计算公式由爱因斯坦自发辐射关系得到。最简单的形式是:

$$k_r = \frac{f E_{if}^2}{1.499} \quad (2)$$

式中, f 是激发态振子强度,无量纲; E_{if} 是初态至末态的跃迁能量,以 cm^{-1} 为单位;得到的 k_r 量纲为 s^{-1} 。此公式局限于准确描述二能级体系,即原子之间的跃迁。

考虑到电子态与振动多能级的耦合, 对辐射跃迁速率常数计算公式加以改进, 得到如下形式:

$$k_{r(i0 \rightarrow f)} = \frac{64\pi^4}{h^4 c^3} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 \sum_u (E_{if} + \sum_k u_k \hbar \omega_k)^3 \prod_k \frac{HR_k^{u_k}}{u_k!} e^{-HR_k} \quad (3)$$

式中, $\boldsymbol{\mu}_0 = \langle \Phi_f | \hat{\mu}_0 | \Phi_i \rangle$, 表示两个电子态之间的跃迁偶极矩; ω_k 和 HR_k 分别是第 k 个正则模式的振动频率和黄昆系数; u 是振动量子数. 此公式局限于描述 0 K 下多原子分子的跃迁.

考虑到温度效应, 不同模式抛物线之间的耦合效应(Duschinsky 转动效应)及跃迁偶极矩对原子核的依赖(Herzberg-Teller 效应), 一般性的辐射跃迁速率常数计算公式可以表示为:

$$k_r(T) = \int \sigma_{em}(\omega, T) d\omega \quad (4)$$

$$\sigma_{em}(\omega, T) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \sum_{u,v} P_{iv} \left| \langle \Theta_{iu} | \hat{\mu}_{iv} | \Theta_{iv} \rangle \right|^2 \delta(\omega_{iv,iu} - \omega) \quad (5)$$

式中, σ_{em} 是单个分子光辐射的微分速率, 即发射光谱; P_{iv} 是初态的玻尔兹曼分布; Φ 和 Θ 分别是电子波函数和核振动波函数.

电子跃迁偶极矩 $\hat{\mu}_{iv}$ 可以在平衡位置处对正则坐标用泰勒级数展开:

$$\hat{\mu}_{iv} = \hat{\mu}_0 + \sum_k \hat{\mu}_k Q_k + \sum_{k,l} \hat{\mu}_{kl} Q_k Q_l + \dots \quad (6)$$

对于强偶极允许的跃迁, 零阶项 $\hat{\mu}_0$ 起主导作用(Franck-Condon 近似, FC); 但对于弱偶极跃迁或者两个电子态的几何构型变化特别大的情况而言, 其电子跃迁积分对正则坐标展开式的零级项可以忽略不计, 而高级项的贡献非常大. 此时, 至少需要考虑一阶项, 被称为 Herzberg-Tell (HT) 效应.

将式(6)代入式(5), 得到:

$$\sigma_{em}(\omega, T) = \sigma_{em}^{FC}(\omega, T) + \sigma_{em}^{FC/HT}(\omega, T) + \sigma_{em}^{HT}(\omega, T) \quad (7)$$

式中,

$$\sigma_{em}^{FC}(\omega, T) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 \sum_{v,u} P_{iv}(T) \delta(\omega - \omega_{iv,iv}) \left| \langle \Theta_{f,u} | \hat{\mu}_{i,v} | \Theta_{i,v} \rangle \right|^2 \quad (8)$$

$$\sigma_{em}^{FC/HT}(\omega, T) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \sum_{v,u} P_{iv}(T) \sum_k \boldsymbol{\mu}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_k \langle \Theta_{f,u} | \hat{\mu}_{i,v} | \Theta_{i,v} \rangle \cdot \langle \Theta_{i,v} | Q_k | \Theta_{f,u} \rangle \delta(\omega - \omega_{iv,iv}) \quad (9)$$

$$\sigma_{em}^{HT}(\omega, T) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \sum_{v,u} P_{iv}(T) \sum_{k,l} \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\mu}_l \langle \Theta_{f,u} | Q_k | \Theta_{i,v} \rangle \cdot \langle \Theta_{i,v} | Q_l | \Theta_{f,u} \rangle \delta(\omega - \omega_{iv,iv}) \quad (10)$$

对式(7)中的 δ 函数进行傅里叶变换, 得到解析的积分公式:

$$\sigma_{em}^{FC}(\omega, T) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_{if})t} Z_i^{-1} \rho_{em,0}^{FC}(t, T) dt \quad (11)$$

$$\sigma_{em}^{FC/HT}(\omega, T) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_{if})t} \left[Z_i^{-1} \sum_k \boldsymbol{\mu}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_k \rho_{em,k}^{FC/HT}(t) \right] \quad (12)$$

$$\sigma_{em}^{HT}(\omega, T) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_{if})t} \cdot \left[Z_i^{-1} \sum_{k,l} \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\mu}_l \rho_{em,k,l}^{HT}(t) \right] \quad (13)$$

式中, Z_i 是配分函数; $\tau_i = -i\beta - t/\hbar$, $\tau_f = t/\hbar$; $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B 是玻尔兹曼常数.

$$\rho_{em,0}^{FC}(t, T) = \text{Tr} \left[e^{-i\tau_f \hat{H}_f} e^{-i\tau_i \hat{H}_i} \right] \quad (14)$$

$$\rho_{em,k}^{FC/HT}(t, T) = \text{Tr} \left[Q_{fk} e^{-i\tau_f \hat{H}_f} e^{-i\tau_i \hat{H}_i} \right] \quad (15)$$

$$\rho_{em,kl}^{HT}(t, T) = \text{Tr} \left[Q_{fk} e^{-i\tau_f \hat{H}_f} Q_{il} e^{-i\tau_i \hat{H}_i} \right] \quad (16)$$

式中, $\rho_{em,0}^{FC}(t, T)$ 、 $\rho_{em,k}^{FC/HT}(t, T)$ 和 $\rho_{em,kl}^{HT}(t, T)$ 是关联函数; \hat{H}_f 和 \hat{H}_i 分别是末和初电子态的多维谐振子哈密顿. 通过多维高斯积分可以得到式(7)的解析形式:

$$\sigma_{em}(\omega) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_{if})t} Z_i^{-1} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{em}^2(t, T) \rho_{em,0}^{FC}(t, T) \quad (17)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{em}^2(t, T) = |\boldsymbol{\mu}_0|^2 - \sum_k \boldsymbol{\mu}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_k \left[\left(\underline{\mathbf{H}}_k^{FC/HT} \right)^T \mathbf{K}^{-1} \underline{\mathbf{F}} \right] + \sum_{kl} \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\mu}_l \left[i\hbar \text{Tr} \left[\underline{\mathbf{G}}_{kl}^{HT} \mathbf{K}^{-1} \right] + \left(\mathbf{K}^{-1} \underline{\mathbf{F}} \right)^T \underline{\mathbf{G}}_{kl}^{HT} \left(\mathbf{K}^{-1} \underline{\mathbf{F}} \right) \right] \quad (18)$$

$$\rho_{em,0}^{FC}(t, T) = \sqrt{\frac{\det[\mathbf{a}_f \mathbf{a}_i]}{\det[\mathbf{K}]}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} \underline{\mathbf{F}}^T \mathbf{K} \underline{\mathbf{F}} - \underline{\mathbf{D}}^T \underline{\mathbf{E}} \underline{\mathbf{D}} \right] \right\} \quad (19)$$

式中, \mathbf{a}_i 、 \mathbf{a}_f 和 \mathbf{E} 是 $(N \times N)$ 矩阵; \mathbf{K} 和 \mathbf{G} 是 $(2N \times 2N)$ 矩阵; $\underline{\mathbf{D}}$ 是 $(N \times 1)$ 矩阵; $\underline{\mathbf{F}}$ 和 $\underline{\mathbf{H}}$ 是 $(2N \times 1)$ 矩阵. 详细的推导过程见文献[22].

2.2 内转换速率常数

相对于辐射跃迁过程, 无辐射跃迁过程更为复杂, 同时涉及电子与电子和电子与声子的相互作用. 1950 年, Huang^[27] 在研究晶体的内转换过程中提出了

多声子跃迁理论. Robinson 等^[28]将内转换速率常数分为微扰矩阵元的模方和 FC 因子的乘积, 并用经验方法求解 FC 因子. 林圣贤^[29]考虑了温度的玻尔兹曼布居, 基于位移谐振子模型和费米黄金规则给出了无辐射跃迁速率常数的表达式; 之后, 他又引入 Duschinsky 转动效应, 考虑了有限几个模式之间的混合^[30, 31]. 近年来, 为了实现在更大分子体系的无辐射跃迁速率常数计算中考虑 Duschinsky 转动效应, 本课题组^[22, 32, 33]基于振动关联函数的方法, 推导出无提升模式近似的全模式耦合的一般性内转换速率常数计算公式.

在费米黄金规则框架下, 内转换速率常数可以写为:

$$k_{\text{IC}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{\text{fi}}|^2 \delta(E_{\text{fi}} + E_{\text{fu}} - E_{\text{iv}}) \quad (20)$$

式中, 微扰 H'_{fi} 是非 Born-Oppenheimer 耦合, 其计算式如下:

$$H'_{\text{fi}} = -\hbar^2 \sum_l \left\langle \Phi_f | \Theta_{\text{fu}} \left| \frac{\partial \Phi_f}{\partial Q_{\text{fl}}} \frac{\partial \Theta_{\text{iv}}}{\partial Q_{\text{fl}}} \right. \right\rangle \quad (21)$$

在 Frank-Condon 近似下, 式(21)可以写为:

$$H'_{\text{fi}} = \sum_l \langle \Phi_f | \hat{P}_{\text{fl}} | \Phi_f \rangle \langle \Theta_{\text{fu}} | \hat{P}_{\text{fl}} | \Theta_{\text{iv}} \rangle \quad (22)$$

式中, $\hat{P}_{\text{fl}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\text{fl}}}$, 是正则动量算符. 将式(22)代入式(20), 得到:

$$k_{\text{IC}} = \sum_{kl} k_{\text{ic},kl} \quad (23)$$

式中,

$$k_{\text{ic},kl} = \frac{2\pi}{\hbar} R_{kl} Z_i^{-1} \sum_{v,u} e^{-\beta E_v} P_{kl} \delta(E_{\text{fi}} + E_{\text{fu}} - E_{\text{iv}}) \quad (24)$$

$$R_{kl} = \langle \Phi_f | \hat{P}_{\text{fk}} | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \hat{P}_{\text{fl}} | \Phi_f \rangle \quad (25)$$

$$P_{kl} = \langle \Theta_{\text{fu}} | \hat{P}_{\text{fk}} | \Theta_{\text{iv}} \rangle \langle \Theta_{\text{iv}} | \hat{P}_{\text{fl}} | \Theta_{\text{iv}} \rangle \quad (26)$$

对式(24)中的 δ 函数进行傅里叶变换, 得到:

$$k_{\text{ic},kl} = \frac{1}{\hbar^2} R_{kl} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[e^{i\omega_{\text{fi}} t} Z_i^{-1} \rho_{\text{ic},kl}(t, T) \right] \quad (27)$$

式中, $\rho_{\text{ic},kl}(t, T)$ 是内转换热振动关联函数, 为:

$$\rho_{\text{ic},kl}(t, T) = \text{Tr} \left(\hat{P}_{\text{fk}} e^{-i\tau_i \hat{H}_i} \hat{P}_{\text{fl}} e^{-i\tau_i \hat{H}_i} \right) \quad (28)$$

最终得到式(28)的解析形式, 为:

$$\rho_{\text{ic},kl}(t) = \sqrt{\frac{\det[\mathbf{a}_f \mathbf{a}_i]}{\det[\mathbf{K}]}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} \mathbf{F}^T \mathbf{K}^{-1} \mathbf{F} - \mathbf{D}^T \mathbf{E} \mathbf{D} \right] \right\} \left\{ i\hbar \text{Tr} \left[\mathbf{G}_{\text{fk}}^{\text{IC}} \mathbf{K}^{-1} \right] + (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{F})^T \mathbf{G}_{\text{fk}}^{\text{IC}} (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{F}) - \mathbf{H}_{\text{kl}}^{\text{IC}} \mathbf{K}^{-1} \mathbf{F} \right\} \quad (29)$$

式中, $\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_f$ 和 \mathbf{E} 是 $(N \times N)$ 矩阵; \mathbf{K} 是 $(2N \times 2N)$ 矩阵; \mathbf{D} 是 $(N \times 1)$ 矩阵; \mathbf{F} 是 $(2N \times 1)$ 矩阵, $\mathbf{G}_{\text{kl}}^{\text{IC}}$ 和 $\mathbf{H}_{\text{kl}}^{\text{IC}}$ 分别是 $(2N \times 2N)$ 矩阵和 $(1 \times 2N)$ 矩阵. 写成关联函数形式的优势在于: (1) 它是完全解析的; (2) 可以考虑全振动模式的混合效应; (3) 计算两电子态的非绝热耦合 (R_{kl}) 时, 包含了对角和非对角项的贡献, 即考虑了所有振动模式而不仅是选取一个被称为“提升模式”的特定模式; (4) 在时间积分中采用的快速傅里叶变换大大降低了计算量和加快了计算速率, 使其可以有效地应用于复杂的有机发光体系的发光性质预测.

2.3 计算细节

气相下单个分子的几何优化构型和简谐振动频率用 Turbomole 6.3 程序包计算得到^[34-37]. 对分子基态和激发态分别采用密度泛函理论(DFT)和含时 DFT (TDDFT)进行优化.

固态下单个分子的结构优化采用量子力学 (quantum mechanics) 和分子力学 (molecular mechanics) 相结合 (QM/MM) 的方法, 此方法广泛应用于研究化学现象中的复杂体系^[38-46]. QM/MM 方法将体系分为 QM 区 (涉及反应或者电子跃迁的区域) 和 MM 区 (环境区域). 由于文中研究的体系均是分子晶体, QM 区和 MM 区没有化学键的连接, 所以只考虑单个分子与邻近分子 (MM) 的静电相互作用, 忽略 QM 区和 MM 区之间的电荷转移.

QM/MM 计算模型如图 2 所示, 其为吡啶衍生物 CPEI (分子结构式如图 3 所示) 的 X 射线衍射晶体结构中截出的一块含有 75 个 CPEI 分子簇. QM/MM 计算在 ChemShell 3.4 界面上进行^[47], 几何优化通过 HDLC (hybrid delocalized internal coordinate) 优化程序完成^[48]. QM 和 MM 区的能量及梯度分别通过 Turbomole 6.3 和 DL-POLY 程序^[49]计算得到. QM 区所有的计算基于 B3LYP/SV(P), 第一单重激发态几何结构用 TDDFT 方法优化; MM 区用 GAFF (general Amber force field)^[50]处理. QM/MM 计算应用了静电嵌入方案^[51], MM 电荷包括了 QM 哈密顿的单电子部

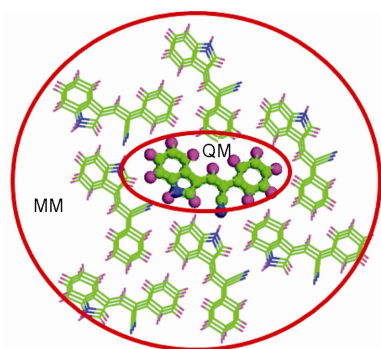


图2 QM/MM模型. 从CPEI的晶体结构中截出的一个包含75个CPEI分子的簇, 中心的1个分子作为QM区

分, QM/MM 静电相互作用由 QM 静电势和 MM 电荷 (partial charge) 得出. 分子间的静电相互作用影响 S_0 和 S_1 的结构及 QM 区两者的振动耦合. 本文测试了不同大小的活性区域对结果的影响, 发现数值差别很小. 所以, 为了节省计算量, 我们选择单个 QM 分子作为几何优化的活性区而 MM 区域的电荷保持不变.

简谐振动频率在 S_0 和 S_1 的平衡构型下计算得到, 内转换速率公式中的电子非绝热耦合项 (R_{kl}) 所需的原子电场跃迁矩在 TDDFT 水平上使用 Gaussian 09 程序^[52]计算得到. 辐射和无辐射跃迁速率常数计算运用本课题组编写的程序实现.

3 影响分子发光量子效率的因素

3.1 空间位阻效应

噻咯 (Silole) 类分子是发现最早、具有 AIE 活性的最典型的体系^[8, 12]. 利用传统的线性耦合模型, 在第一性原理的水平上比较研究了两个 silole 类分子 (silole 1 和 silole 2, 图 3) 发现, silole 1 在溶液中不发光, 而 silole 2 在溶液中发光^[53, 54]. 理论计算的 silole 1 在 300 K 的辐射跃迁速率常数是 $1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 远小于其无辐射跃迁速率常数 ($1.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), 故在溶液中基本上看不到荧光; 而 silole 2 的无辐射跃迁速率常数远小于 silole 1, 所以表现出很强的荧光. 二者的电子耦合性质类似, 即 R_{kl} (eq. 25) 相近的情况下, 无辐射跃迁速率常数大小受电声子耦合部分 P_{kl} (eq. 26) 的影响很大. 重整能和黄昆系数是表征电声子耦合大小的物理量. 比较两个化合物的重整能发现, silole 1 的总重整能是 7550 cm^{-1} , 远大于 silole 2 的重整能 (3820 cm^{-1}). 此外, 由文献^[54]可知, 即使两者具有类似的电子结构和电子激发态能, silole 1 的无辐射跃迁速率

常数也会远大于 silole 2 的值; 同时发现, 在 silole 2 中, 频率小于 100 cm^{-1} 的正则模式所对应重整能的加和 (1660 cm^{-1}) 远小于 silole 1 (4080 cm^{-1}). 这些低频模式被指认为 silole 分子的环硅戊二烯的 2,3,4,5 位芳香环的转动. 而高频模式的单双键的伸缩振动对重整能的贡献基本不变. 由此可以得出, silole 2 中 4 个异丙基的引入, 增加了分子内的空间位阻效应, 使得分子的 2,3,4,5 位芳香环相对转动的势能垒增大, 相对运动的幅度变小, 无辐射衰减通道受到抑制, 其荧光量子产率有了很大提高. 基于此现象, 不难推测, silole 分子的聚集增大了苯环转动的空间位阻, 从而表现出聚集诱导发光现象.

同时我们得知, AIE 体系比较柔性, 低频模式之间的混合 (Duschinsky rotation effect, DRE) 非常强, 使得传统意义上提升模式和接受模式的区分也变得很难, 甚至不可能. 因此, 有必要对传统理论模型进行改进和发展.

3.2 温度效应

基于传统理论的黄金规则和微扰理论, 我们推导了一个解析的、考虑 DRE 的、“提升模式近似”的无辐射跃迁速率常数计算公式^[32], 并运用此公式成功解释了 1,2,3,4-四苯丁二烯 (TPBD, 图 3) 表现出的 AIE 现象^[20]. 同时发现了与 silole 1 一样的现象, 除了决定分子发光的发色团的高频碳碳单双键运动, 低频模式的运动也非常重要. 不同于高频模式, 低频模式的势能面比较平缓, 当温度升高时, 振动量子数迅速增大. 处于高振动态的频率很容易通过 DRE 相互耦合, 从而大大促进无辐射衰减过程.

气态下 TPBD 的无辐射跃迁速率与温度的依赖关系如图 4 所示. 可以很明显地看出, 在考虑 DRE 后, 温度从 20 K 增大到 300 K 时, TPBD 的无辐射速率常数增大了近 700 倍; 而忽略 DRE 时, 无辐射速率常数仅增大了 7 倍^[20]. 因此, DRE 效应对无辐射跃迁速率常数影响很大. 为了直观地了解 DRE, 我们给出 TPBD 分子前 35 个模式的 Duschinsky 转动矩阵元 (图 5). 可以明显地看出, Duschinsky 转动矩阵元既包含对角项也包含很多非对角项, 特别是前几个低频模式间的混合程度非常大, 即低频模式将很大程度上影响无辐射衰减过程. 因此, 只有考虑 DRE 时, 才能合理地描述 TPBD 的无辐射内转换过程及其温度效应, 而辐射跃迁速率常数受温度的影响不大. 由此得出温度诱导发光机理: 降低温度, 低频模式对应的芳

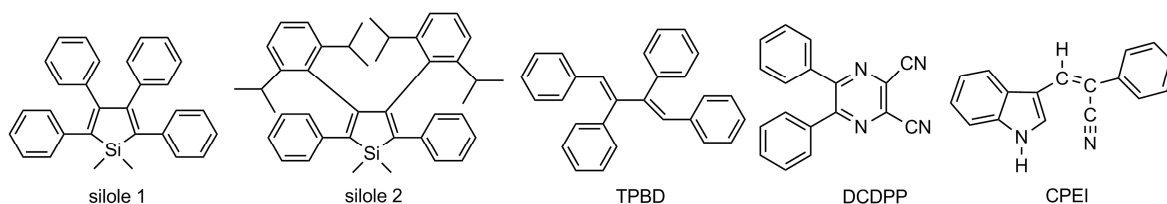


图3 silole类(silole 1和silole 2)、TPBD、DCDPP和CPEI的分子结构图

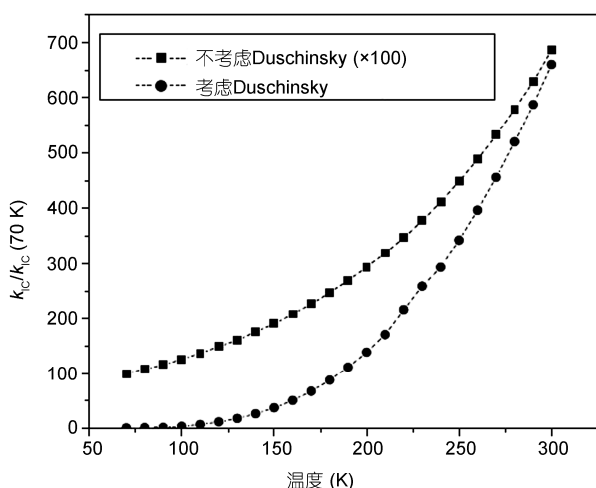


图4 TPBD的无辐射跃迁速率与温度之间的关系

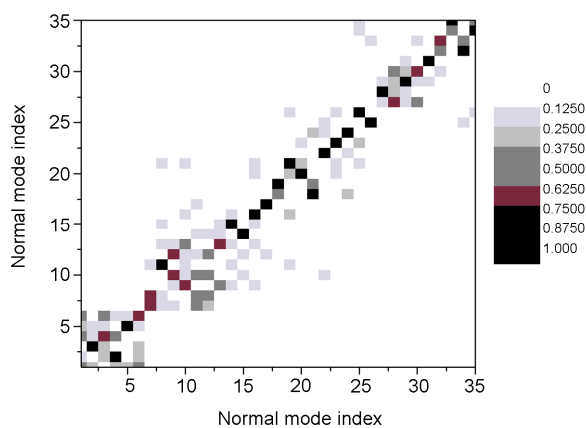


图5 气态下TPBD的前35个振动模式的Duschinsky转动矩阵分布图

香环的转动受限, 减少了其对无辐射跃迁速率常数的贡献, 使得无辐射跃迁速率常数降低, 辐射跃迁速率常数基本不变, 从而使得辐射过程占主导地位, 分子荧光增强。

基于以上理论基础, 采用同样的关联函数方法, 牛英利等^[22]进一步发展了无辐射跃迁速率常数计算

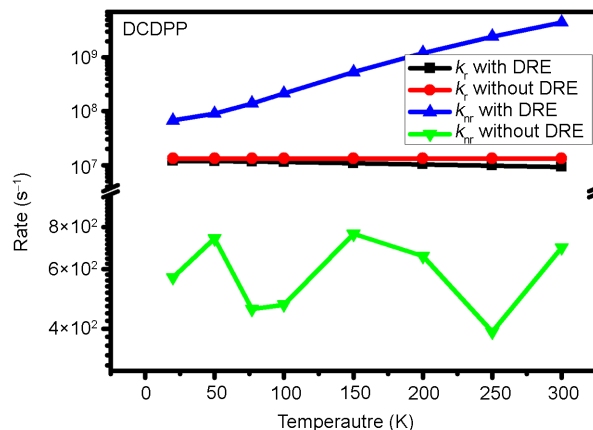


图6 气态下DCDPP的辐射和无辐射跃迁速率随温度的变化^[23]

公式, 摒弃了沿用40年的“提升模式”概念, 得到了更加普适的公式. 并且, 推广到辐射跃迁速率常数和吸收发射光谱计算, 得到了形式完全统一的一般性光谱和速率计算公式, 应用于吡嗪衍生物(DCDPP, 图3)的辐射和无辐射速率的温度效应计算. 再次证实了AIE分子表现出强的DRE: 考虑了DRE, 无辐射衰减速率常数对温度的依赖关系更加明显, 如图6所示^[23], 结论与实验一致. 这些成功例子皆证实, 在微扰理论和黄金规则的框架下, 运用热振动关联函数方法发展的辐射和无辐射衰减速率理论可以更加合理地描述有机发光分子的辐射和无辐射衰减过程, 具有可靠性和普适性^[20-23, 56]. 在下面的研究中, 所有的辐射和无辐射速率常数均考虑了DRE.

3.3 分子聚集效应

上述理论研究仅针对单个分子的光物理性质, 对聚集诱导发光现象提供了相对局限的推测性解释, 即强调侧链低频模式与主链电子激发的耦合. 分子间的聚集同样会阻碍低频模式的运动, 进而抑制内转换这一无辐射衰减过程. 但是, 固态下具体哪些模

式对无辐射衰减过程贡献大, 非常值得从理论方面进一步探究. 最近, Hayashi 等^[57]利用 ONIOM 方法研究了二苯基二苯并富烯(diphenyldibenzofulvene)分子在固态下的无辐射衰减过程. 在激发态振动关联函数理论基础上^[21, 22], 本课题组应用 QM/MM 方法进一步研究聚集状态下分子激发态的无辐射跃迁衰减过程^[58, 59], 计算了吡嗪类衍生物分子在聚集状态下的荧光效率, 得出聚集状态下苯环受限是 DCDPP 分子聚集发光的关键因素^[58]. 还进一步研究了吲哚衍生物(CPEI, 图 3)的激发态衰减过程^[59]. 通过比较气相和聚集状态下的辐射、无辐射跃迁速率常数发现, 由分子间氢键引起的分子堆积能够大大抑制了激发态的无辐射衰减过程, 而对辐射衰减过程影响不大, 从而提高聚集状态下的荧光量子产率.

3.3.1 DCDPP 分子的光物理性质研究

实验研究表明, DCDPP 溶解在四氢呋喃溶液中, 几乎不发光, 荧光量子产率仅有 0.015%^[11]. 然而, 当 90% 体积分数的水加入到四氢呋喃溶液中时, DCDPP 分子开始聚集, 荧光量子产率增大了约 25 倍.

在结构优化的基础上, 采用热振动关联函数形式

的速率理论分别计算了固态和气态下 DCDPP 辐射跃迁速率常数(k_r)与无辐射跃迁速率常数(k_{nr})随温度的变化, 如图 7(a)所示. 从图中很容易发现: (1) 温度对辐射跃迁速率常数影响很小; (2) 温度对无辐射跃迁速率常数影响很大. 例如, 固态下, 300 K 时的无辐射速率常数是 $1.78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 而在 20 K 时是 $9.04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 降低了两个数量级; (3) 分子聚集对辐射速率常数的影响很小; (4) 分子聚集大大降低了无辐射跃迁速率常数. 例如, 在 300 K 时, k_{nr} 在气态下的值为 $4.45 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 而在固态下减小到 $1.78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. DCDPP 的荧光量子产率随温度的变化关系如图 7(b)所示, 在整个温度范围内, DCDPP 分子在固态下的荧光量子产率明显高于气相下相应的值, 而且随着温度升高, 这种差别越来越大. 例如, 在 300 K 时其荧光量子产率增加了大约 150 倍, 在 20 K 时仅增大了 6 倍. 理论计算结果与实验结果定性一致, 因为实验情况下 90% 体积分数的水组成的体系, 不是理想的聚集状态, 而计算用的模型是晶体结构.

为了揭示聚集诱导发光机理, 分别考察了固态和气态下 DCDPP 的基态和激发态的主要结构参数, 如图 8 所示. QM/MM 方法计算得到的固态下 DCDPP

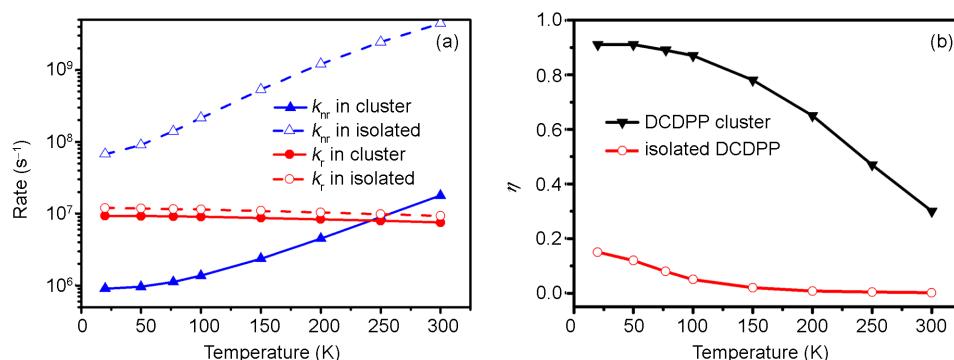


图 7 DCDPP 的辐射和无辐射跃迁速率常数(a)和荧光量子产率(b)随温度的变化

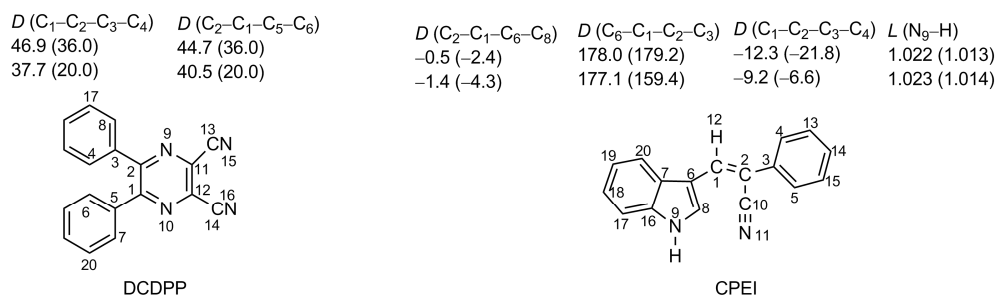


图 8 DCDPP 和 CPEI 的分子结构式. 第一行数值代表基态的键参数, 第二行数值代表激发态的键参数; 非括号中数值代表固态下的键参数, 括号中数值代表气态下的键参数; 键长(L)的单位是 Å, 二面角(D)的单位是°

分子基态二面角 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 和 $C_2-C_1-C_5-C_6$ 的数值 (46.9° 和 44.7°) 和用 X 射线衍射得到的参数 (51.6° 和 44.2°) 一致^[11], 说明了使用 QM/MM 方法预测固态分子结构的可靠性. 对比 DCDPP 分子分别在固态和气态下的基态结构参数可以看出, 和苯环相关的两个二面角 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 和 $C_2-C_1-C_5-C_6$ 的结构参数有很大的改变, 这说明聚集主要影响苯环的转动. 同时, 在气态下这两个二面角从激发态到基态的改变值均为 16.0° , 而在固态下其改变值仅分别为 9.2° 和 4.2° . 表明在分子的激发态衰减过程中, 固态下的结构比气态下改变小, 即固态下苯环的转动受到限制.

为了更进一步理解 AIE 现象的本质, 分别给出了固态和气态下 DCDPP 的黄昆因子, 如图 9 所示. 对于 DCDPP 分子, 固态和气态下黄昆因子较大值均出现在低频区域, 对应于芳香环的扭转运动. 但是, 固态下最大的黄昆因子值比气态下小很多, 这说明在固态下苯环的转动受到限制, 对电声子耦合的贡献大大降低.

由以上各种分析可以得出, AIE 机理是分子的芳香环自由转动的运动受到限制, 造成无辐射跃迁速率常数大大降低, 而辐射跃迁速率常数几乎不受影响. 因此, 辐射衰减过程占主导地位, 进而使分子发光.

3.2.2 形成氢键的 CPEI 分子荧光量子效率研究

CPEI (图 3) 在四氢呋喃溶液中几乎不发光, 荧光量子产率小于 0.001 ^[60]; 当向四氢呋喃中加入 90% 体积分数的水时, CPEI 发光很强. 事实上, 水的极性与 THF 不同, 根据相似相容原理, 当向 THF 溶液中增加水的体积分数时, CPEI 分子开始聚集, 在溶液中形成小的簇. 荧光发光强度在加入水的体积分数为 99% 时是加入水的分数为 20% 时的 18 倍. 固态的荧光量子产率达到 0.192 , 荧光量子产率的提高归因于分子内平面化和分子内转动受限^[59].

图 8 中标出了 CPEI 分子激发态过程中主要的键参数. 通过对比 CPEI 分子在气态和固态的基态结构可知, N_9-H 键键长变化较为明显, 其在气相中为 1.013 \AA , 在固态中为 1.022 \AA , 这是由于吡啶环上的 N_9-H 和邻近分子的 $C_{10}N_{11}$ 基团上的 N_{11} 之间形成了氢键. 如图 10 所示, 两个 $N_9-H \cdots N_{11}$ 氢键的键长分别是 1.923 和 1.996 \AA . 另外, 计算得到的气态下单个 CPEI 分子的 $N-H$ 伸缩振动模式是 3604 cm^{-1} , 比固态 (3527 cm^{-1}) 高很多, 这也说明了聚集态下分子间氢键

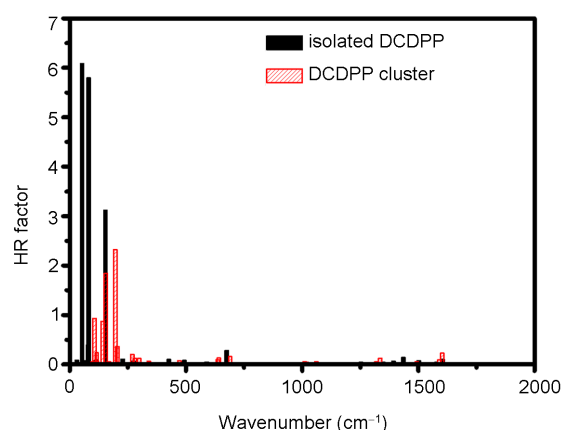


图 9 固态和气态下 DCDPP 分子的黄昆因子和模式的关系图

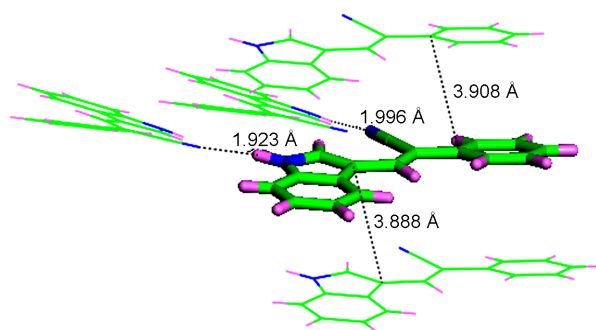


图 10 分子堆积结构图^[59]. 其中 1.923 和 1.996 \AA 表示氢键键长

的形成. CPEI 分子 S_0 的 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 和 $C_2-C_1-C_6-C_8$ 二面角在气相中分别为 -21.8° 和 -2.4° , 而在固态时变为 -12.3° 和 -0.5° , 说明分子间氢键的相互作用限制分子内的旋转, 增强了分子的刚性. 如图 8 所示, 从 S_1 态到 S_0 态, 气态下 CPEI 分子的 $C_1-C_2-C_3-C_4$ 和 $C_2-C_1-C_6-C_8$ 二面角改变 (15.2° 和 1.8°) 大于固态时的改变 (3.1° 和 0.9°). 这些结构参数的改变说明, 分子间的氢键使得固态下处于激发态的分子环转动比单纯的分子聚集更加受限.

气态和固态下 CPEI 分子的辐射跃迁速率常数和无辐射跃迁速率常数如图 11(a) 所示. 和 DCDPP 分子类似, 分子聚集主要影响无辐射跃迁速率常数. 在 300 K 时, CPEI 分子在气态下的 k_{nr} ($3.28 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) 比固态下 ($5.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) 大 3 个数量级. 理论计算的气态 (1.86×10^{-4}) 和固态 (0.278) 的荧光量子产率与实验 (分别为 $\eta < 0.001$ 和 0.192) 一致^[59, 60], 这也说明了我们的理论方法和模型的可靠性. 从图 11(b) 可知, 固态下

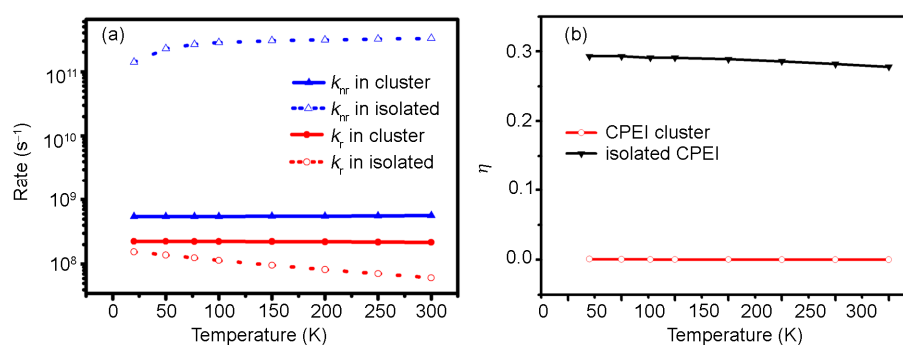


图 11 CPEI 的辐射和无辐射跃迁速率(a)以及荧光量子产率(b)随温度的变化

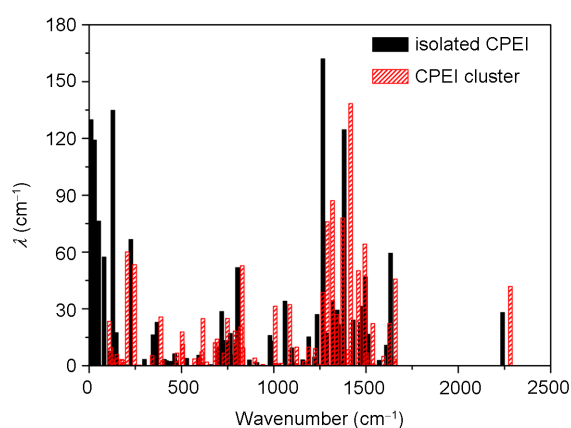


图 12 CPEI 分子的重整能与对应正则模式(波数)的关系

CPEI 的荧光量子产率极大提高, 但是受温度的影响很小, 这是因为固态下形成了分子间氢键. 一般情况下, 氢键的键能为 4~15 kcal/mol, 远大于温度效应 (300 K 时, $k_B T = 0.58$ kcal/mol), 改变温度不足以打破分子间的氢键. 所以, 聚集状态下分子间氢键和分子内旋转受限阻碍了无辐射跃迁衰减通道, 使得无辐射跃迁速率常数降低到与辐射跃迁速率常数同一数量级, 从而使分子发光.

为了更进一步理解光物理性质与分子结构的关系, 我们给出了第一单重激发态的重整能和对应正则模式的关系图, 如图 12 所示. 气相 CPEI 分子的总重整能是 1603 cm^{-1} , 而在分子簇中其降低到 1270 cm^{-1} , 表明, 聚集状态下分子更为刚性^[59]. 由图 12 可以看出, 固态下分子的低频模式所对应的重整能的值比气态分子中大大减小; 气态下分子低频模式 ($< 100\text{ cm}^{-1}$) 对总重整能的贡献大约是 24%, 而固态下仅有 2%, 这也说明了低频模式的环转动受限是阻碍无辐射衰减通道的主要因素.

4 总结与展望

本文介绍了本课题组运用自主发展的激发态振动关联函数理论对分子激发态衰减过程的研究, 及从理论方面对聚集诱导发光现象的机制的解释. 通过定量考查和分析影响分子发光的多种因素, 得出所研究的 AIE 体系的发光机理有: (1) 发色团的碳碳双键伸缩振动是分子激发态能量衰减过程的主要通道, 但是其受位阻、温度的改变及分子聚集等影响非常小; (2) 气相分子中芳香环的自由转动很大程度上促进了分子的无辐射衰减过程. 当空间位阻增加、温度降低或者分子聚集时, 转动受限会大大降低激发态无辐射衰减速率常数; (3) 辐射跃迁速率常数对这些环境条件的改变几乎没有响应或者响应很小; (4) 对于柔性的 AIE 体系, Duschinsky 转动效应非常重要, 理论方法中只有考虑了此效应才能准确描述其激发态能量衰减过程.

总之, 量化方法和激发态热振动关联函数理论结合可以从微观角度揭示聚集诱导发光现象的本质, 同时也可以定量得到气态和固态下分子的激发态能量衰减速率常数以及建立结构性能关系. 这对设计和开发新结构、新种类的固态发光化合物提供了理论依据.

然而, 定量预测分子在完全聚集状态下的发光效率仍然是理论研究的挑战性课题. 目前, 聚集状态下的模拟环境, 即 MM 部分仅局限于固定的电荷分布来模拟. 所以, 考虑 QM 分子对 MM 部分的反作用, 对 MM 部分进行与 QM 的同步优化同样非常重要. 同时, 目前的 QM/MM 模型也仅限于对完美分子晶体的应用, 对于大多数的不规则聚集诱导发光体系的光物理性质, 需要借助于分子动力学手段才能够得到很好的描述. 另外, QM 分子只考虑 1 个分子, 所涉及的分子间电荷转移和激子作用对 AIE 的影响目前仍然没有得到合理的阐释. 这些均成为今后需要研究的方向.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划项目(973 计划, 2013CB834703, 2013CB933503, 2011CB808400 和 2009CB623600)、中国博士后科学基金(20100480275, 2012T50079)和国家自然科学基金(21290190, 21103097, 21121004 和 91233105)的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Rogers JA, Someya T, Huang YG. Materials for electronics. *Science*, 2010, 327: 1543–1678
- 2 Miller RD, Chandross EA. Materials for electronics. *Chem Rev*, 2010, 110: 1–574
- 3 邱勇, 段炼. 前言: 有机半导体与有机发光专刊. *中国科学:化学*, 2013, 43: 373–374
- 4 Friend RH, Gymer RW, Holmes AB, Burroughes JH, Marks RN, Taliani C, Bradley DDC, Santos DAD, Bredas JL, Logdlund M, Salaneck WR. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, 397: 121–128
- 5 Cacialli F, Wilson JS, Michels JJ, Daniel C, Silva C, Friend RH, Severin N, Samori P, Rabe JP, O'Connell MJ, Taylor PN, Anderson HL. Cyclodextrin-threaded conjugated polyrotaxanes as insulated molecular wires with reduced interstrand interactions. *Nat Mater*, 2002, 1: 160–164
- 6 Toal SJ, Jones KA, Magde D, Trogler WC. Luminescent silole nanoparticles as chemoselective sensors for Cr(VI). *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 11661–11665
- 7 Luo JD, Xie ZL, Lam JWY, Cheng L, Chen HY, Qiu CF, 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
- 8 Tang BZ, Zhan XW, Yu G, Lee PPS, Liu YQ, Zhu DB. Efficient blue emission from siloles. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2974–2978
- 9 Tong H, Dong YQ, Haussler M, Lam JWY, Sung HHY, Williams ID, Sun JZ, Tang BZ. Tunable aggregation-induced emission of diphenyldibenzofulvenes. *Chem Commun*, 2006: 1133–1135
- 10 Dong YQ, Lam JWY, Qin A, Sun JX, Liu JZ, Li Z, Sun JZ, Sung HHY, Williams ID, Kwok HS, Tang BZ. Aggregation-induced and crystallization-enhanced emissions of 1,2-diphenyl-3,4-bis(diphenylmethylene)-1-cyclobutene. *Chem Commun*, 2007: 3255–3257
- 11 Qin AJ, Lam JWY, Mahtab F, Jim CKW, Tang L, Sun JZ, Sung HHY, 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: 253–308
- 12 Hong YN, Lam JWY, Tang BZ. Aggregation-induced emission. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- 13 An BK, Kwon SK, Jung SD, Park SY. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14410–14415
- 14 Sonoda Y, Tsuzuki S, Goto M, Tohnai N, Yoshida M. Fluorescence spectroscopic properties of nitro-substituted diphenylpolyenes: Effects of intramolecular planarization and intermolecular interactions in crystals. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 17–182
- 15 Xie ZQ, Yang B, Cheng G, Liu LL, He F, Shen FZ, Ma YG, Liu SY. Supramolecular interactions induced fluorescence in crystal: Anomalous emission of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene with all *cis* double bonds. *Chem Mater*, 2005, 17: 1287–1289
- 16 Liu Y, Tao XT, Wang FZ, Shi JH, Sun JL, Yu WT, Ren Y, Zou DC, Jiang MH. Intermolecular hydrogen bonds induce highly emissive excimers: Enhancement of solid-state luminescence. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6544–6549
- 17 An P, Shi ZF, Dou W, Cao XP, Zhang HL. Synthesis of 1,4-bis 2,2-bis(4-alkoxyphenyl)vinyl benzenes and side chain modulation of their solid-state emission. *Org Lett*, 2010, 12: 4364–4367
- 18 Massin J, Dayoub W, Mulatier JC, Aronica C, Bretonniere Y, Andraud C. Near-infrared solid-state emitters based on isophorone: Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties. *Chem Mater*, 2011, 23: 862–873
- 19 Lamere JF, Saffon N, Dos Santos I, Fery-Forgues S. Aggregation-induced emission enhancement in organic ion pairs. *Langmuir*, 2010, 26: 10210–10217
- 20 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
- 21 Peng Q, Niu YL, Deng CM, Shuai ZG. Vibration correlation function formalism of radiative and non-radiative rates for complex molecules. *Chem Phys*, 2010, 370: 215–222
- 22 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
- 23 Deng CM, Niu YL, Peng Q, Qin AJ, Shuai ZG, Tang BZ. Theoretical study of radiative and non-radiative decay processes in pyrazine

- derivatives. *J Chem Phys*, 2011, 135: 014304
- 24 Wang LJ, Xu B, Zhang JB, Dong YJ, Wen SP, Zhang HY, Tian WJ. Theoretical investigation of electronic structure and charge transport property of 9,10-distyrylanthracene (DSA) derivatives with high solid-state luminescent efficiency. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2449–2458
- 25 Liu J, Meng Q, Zhang XT, Lu XQ, He P, Jiang L, Dong HL, Hu WP. Aggregation-induced emission enhancement based on 11,11,12,12-tetracyano-9,10-anthraquinodimethane. *Chem Commun*, 2013, 49: 1199–1201
- 26 Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley, 2002
- 27 Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. *Proc R Soc London Ser A*, 1951, 208: 352–365
- 28 Robinson GW, Frosch RP. Theory of electronic energy relaxation in the solid phase. *J Chem Phys*, 1962, 37: 1962–1973
- 29 Lin SH. Rate of interconversion of electronic and vibrational energy. *J Chem Phys*, 1966, 44: 3759–3767
- 30 Hayashi M, Mebel AM, Liang KK, Lin SH. Ab initio calculations of radiationless transitions between excited and ground singlet electronic states of ethylene. *J Chem Phys*, 1998, 108: 2044–2055
- 31 Mebel AM, Hayashi M, Liang KK, Lin SH. Ab initio calculations of vibronic spectra and dynamics for small polyatomic molecules: Role of duschinsky effect. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 10674–10690
- 32 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
- 33 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
- 34 Ahlrichs R, Bar M, Haser M, Horn H, Kolmel C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole. *Chem Phys Lett*, 1989, 162: 165–169
- 35 Deglmann P, Furche F. Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. *J Chem Phys*, 2002, 117: 9535–9538
- 36 Deglmann P, Furche F, Ahlrichs R. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. *Chem Phys Lett*, 2002, 362: 511–518
- 37 Furche F, Ahlrichs R. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J Chem Phys*, 2002, 117: 7433–7447
- 38 French SA, Sokol AA, Bromley ST, Catlow CRA, Rogers SC, King F, Sherwood P. From CO₂ to methanol by hybrid QM/MM embedding. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 4437–4440
- 39 Acevedo O, Jorgensen WL. Cope elimination: elucidation of solvent effects from QM/MM simulations. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6141–6146
- 40 To J, Sherwood P, Sokol AA, Bush IJ, Catlow CRA, van Dam HJJ, French SA, Guest MF. QM/MM modelling of the TS-1 catalyst using HPCx. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1919–1926
- 41 Tsushima S, Wahlgren U, Grenthe I. Quantum chemical calculations of reduction potentials of AnO₂²⁺/AnO₂⁺ (An = U, Np, Pu, Am) and Fe³⁺/Fe²⁺ couples. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9175–9182
- 42 Senn HM, Thiel W. QM/MM studies of enzymes. *Curr Opin Chem Biol*, 2007, 11: 182–187
- 43 Lin H, Truhlar DG. QM/MM: What have we learned, where are we, and where do we go from here? *Theor Chem Acc*, 2007, 117: 185–199
- 44 Torras J, Bromley S, Bertran O, Illas F. Modelling organic molecular crystals by hybrid quantum mechanical/molecular mechanical embedding. *Chem Phys Lett*, 2008, 457: 154–158
- 45 Senn HM, Thiel W. QM/MM methods for biomolecular systems. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1198–1229
- 46 Parac M, Doerr M, Marian CM, Thiel W. QM/MM calculation of solvent effects on absorption spectra of guanine. *J Comput Chem*, 2010, 31: 90–106
- 47 Sherwood P, de Vries AH, Guest MF, Schreckenbach G, Catlow CRA, French SA, Sokol AA, Bromley ST, Thiel W, Turner AJ, Billeter S, Terstegen F, Thiel S, Kendrick J, Rogers SC, Casci J, Watson M, King F, Karlsen E, Sjovoll M, Fahmi A, Schafer A, Lennartz C. QUASI: A general purpose implementation of the QM/MM approach and its application to problems in catalysis. *J Mol Struct (Theochem)*, 2003, 632: 1–28
- 48 Billeter SR, Turner AJ, Thiel W. Linear scaling geometry optimisation and transition state search in hybrid delocalised internal coordinates. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2177–2186
- 49 Smith W, Forester TR. DL_poly_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J Mol Graphics*, 1996, 14: 136–141
- 50 Wang JM, Wolf RM, Caldwell JW, Kollman PA, Case DA. Development and testing of a general amber force field. *J Comput Chem*, 2004,

25: 1157–1174

- 51 Bakowies D, Thiel W. Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches. *J Phys Chem*, 1996, 100: 10580–10594
- 52 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G. Gaussian 09, Revision 02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009
- 53 Yu G, Yin SW, Liu YQ, Chen JS, Xu XJ, Sun XB, Ma DG, Zhan XW, Peng Q, Shuai ZG, Tang BZ, Zhu DB, Fang WH, Luo Y. Structures, electronic states, photoluminescence, and carrier transport properties of 1,1-disubstituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles, *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6335–6346
- 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 Peng Q, Niu YL, Wu QY, Gao X, Shuai ZG. Theoretical understanding of AIE phenomena through computational chemistry. In: Tang BZ, Eds. *Aggregation-Induced Emission: Phenomena, Materials and Application*. Weinheim: Wiley, 2013
- 56 Jiang YQ, Peng Q, Gao X, Shuai ZG, Niu YL, Lin SH. Theoretical design of polythiethylenevinylene derivatives for improvements of light-emitting and photovoltaic performances. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4491–4501
- 57 Li MC, Hayashi M, Lin SH. Quantum chemistry study on internal conversion of diphenyldibenzofulvene in solid phase. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 14531–14538
- 58 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
- 59 Wu QY, Peng Q, Niu YL, Gao X, Shuai ZG. Theoretical insights into the aggregation-induced emission by hydrogen bonding: A QM/MM study. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 3881–3888
- 60 Asefa A, Singh AK. Fluorescence emission enhancement in substituted 3-styrylindoles in the solid state. *J Lumin*, 2010, 130: 24–28

Theoretical study on the aggregation induced emission

WU QunYan¹, PENG Qian^{2*}, ZHANG Tian¹, SHUAI ZhiGang^{1,2*}

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

2 Key Laboratory of Organic Solids; Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS); Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: qpeng@iccas.ac.cn; zgshuai@tsinghua.edu.cn)

Abstract: In this paper, we present the newly developed thermal vibration correlation formalism to calculate the radiative and nonradiative decay rates for molecular, and the typical applications in the field of aggregation induced emission (AIE) molecules. Based on the first principles, we quantitatively investigated the effect of steric hindrance, temperature and aggregation for the molecular luminescence properties. It is found that (i) the low frequency normal modes associated with the phenyl ring rotational motions and the high frequency normal modes belonging to C–C stretching vibration are the main channels to dissipate excited-state energy nonradiatively; (ii) the aggregate restricted rotation of the phenyl rings is the main factor for blocking the nonradiative decay process and thus enhancing the fluorescence quantum efficiency.

Keywords: thermal vibration correlation formalisms, aggregation induced emission (AIE), radiative decay rate, nonradiative decay rate, fluorescence quantum yield