

一种基于芴的大环结构的有效降低内重组能的理论研究

杨磊^a 葛骄阳^a 王访丽^a 吴汪洋^a 郑宗祥^a

曹洪涛^a 王洲^c 冉雪芹^{*,b} 解令海^{*,a}

(^a 南京邮电大学 信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院

有机电子与信息显示国家重点实验室 南京 210023)

(^b 南京工业大学 柔性电子(未来技术)学院 南京 211816)

(^c 南京邮电大学 计算机学院 南京 210023)

摘要 有机半导体材料在有机发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)和有机太阳能电池(OSC)等领域应用广泛,但有机半导体材料的迁移率较低,不利于电子传输。本工作基于芴分子设计并计算研究了具有“口”型结构的一类新型网格结构(OF),与普通的大环分子相比,它具有可以横向延伸的几何结构。利用密度泛函理论研究了其分子结构,环张力能和各种电子性质,包括分子轨道、绝热电离势(IPa)、绝热电子亲和势(EAa)、重组能。此外,利用非共价相互作用和 Normal Mode (NM)分析方法分别研究了分子内的弱相互作用和每个振动模式对 OF 重组能的贡献。结果表明 OF 分子具有非常弱的环张力能(8.20 kJ/mol),比较容易在实验室中合成。通过分子内弱相互作用分析发现,由于 *cis*-OF 横梁上的两个芴单元距离较近并且产生了一定的角度,从而产生了 π - π 相互作用。与 Bis-F11, Bis-F12, Quarter-F11 和 Quarter-F12 相比,OF 分子的 IPa 降低,EAa 提升,证明了格子化效应能提高分子的空穴和电子注入能力。同时,OF 具有较低的 IPa,是一种非常具有潜力的 p 型分子材料。另外,当形成口字型苜蓿时,OF 的空穴重组能和电子重组能都有所降低,说明格子化效应是有效降低重组能的一种方式,为未来设计具有优秀电荷传输性质的有机半导体材料提供了一种有效的策略。

关键词 芴; 密度泛函理论; 弱相互作用; 重组能; 电荷传输

A Theoretical Study on the Effective Reduction of Internal Reorganization Energy Based on the Macrocyclic Structure of Fluorene

Yang, Lei^a Ge, Jiaoyang^a Wang, Fangli^a Wu, Wangyang^a Zheng, Zongxiang^a
Cao, Hongtao^a Wang, Zhou^c Ran, Xueqin^{*,b} Xie, Linhai^{*,a}

(^a State Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Information Materials and Nanotechnology, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

(^b School of Flexible Electronics (Future Technologies), Nanjing Tech University (Nanjing Tech), Nanjing 211816, China)

(^c College of Computer, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract Organic semiconductor materials are widely used in organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), and organic solar cells (OSCs), but their low mobility is not conducive to electron transport. In this work, a novel class of grid structures based on fluorene (OF) with a “口” structure has been designed and calculated, which has a geometric structure that can extend laterally compared with ordinary macrocyclic molecules. Density functional theory was utilized to study its molecular structure, ring strain energy, and various electronic properties, including molecular orbitals, adiabatic ionization potential, adiabatic electron affinity potentials, and reorganization energies. In addition, the weak interactions within molecules and the contribution of each vibration mode to the reorganization energy of OF were investigated by using non-covalent interaction analysis and Normal Mode (NM) analysis, respectively. The results show that OF has a weak ring strain energy (8.20 kJ/mol) which will be easily synthesized. Through intramolecular weak interaction analysis, it is found that in *cis*-OF the two fluorene elements on the beam are close and produce a certain angle, the π - π interaction is generated. Compared with Bis-F11, Bis-F12, Quarter-F11 and Quarter-F12, the energy gap of OF molecules decreases, the

* E-mail: iamxqran@njtech.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

Received March 6, 2023; published May 19, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by China Postdoctoral Science Foundation (2022M711684), the National Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (22KJB430036), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21503114, 21774061, 61605090, 61604076), Nanjing University of Posts and Telecommunications Scientific Foundation NUPTSF, China (Nos. NY215056, NY214176, NY215172, 2016XSG03).

项目受中国博士后科学基金面上项目(2022M711684)、江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究面上项目(22KJB430036)、国家自然科学基金(Nos. 21503114, 21774061, 61605090, 61604076)和南京邮电大学科学基金(Nos. NY215056, NY214176, NY215172, 2016XSG03)资助。

highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level increases, and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level decreases, corresponding to adiabatic ionization potential (IPa) and adiabatic electron affinity (EAa), that is, the IPa of OF molecules decreases and EAa increases, which proves that the lattice effect can improve the hole and electron injection ability of molecules. At the same time, OF has a lower IPa which would be a very potential p-type molecular material. Interestingly, the reorganization energy of both OF molecules decreased compared with BF and QF, indicating that the lattice effect is an effective way to reduce the hole and electron reorganization energy which provides a strategy for the design of organic semiconductor materials with excellent charge transport properties.

Keywords fluorine; density functional theory; weak interactions; reorganization energy; electron transport

1 引言

有机半导体具有溶液加工性、重量轻和柔性好等优点,在许多新技术中越来越多地用作有源层^[1-2].其中,共轭高分子光电功能材料在有机场效应晶体管^[3-4]、电致变色器^[5-6]、存储器^[7-8]、有机太阳能电池^[9-10]和有机发光二极管^[11-12]等领域有重要的应用前景.然而,与无机半导体相比,有机半导体的载流子迁移率低,电荷传输性能较差,这限制了有机半导体的大规模应用.因此,有机半导体的载流子迁移率的提高成为目前的热门研究方向^[13-15].

设计具有高迁移率的有机半导体材料是构建高性能器件的关键之一.根据 Marcus 理论^[16],重组能是影响载流子迁移率的重要因素,通过分子设计降低分子内重组能是主要手段之一.构建长链 π 共轭,增强分子刚性和增强前线分子轨道非键特征是降低重组能的主要方法.近年来,我们组提出了一系列新型有机半导体材料,即有机纳米网格芳烃(ONGA),也就是联苯和 sp^3 碳参与的多边形的闭合骨架分子^[17].研究表明,芳烃分子在组成纳米网格芳烃后重组能会有所降低^[18-19].

另外,纳米网格芳烃可以用于跨尺度聚合,可以利用网格顶点的可拓展性,将功能主链转化为共价有序的纳米结构(尺寸为 10~100 nm),在纳米电子学和塑料电子学中具有广阔的应用前景^[20].很多基于网格的有机纳米聚合物是一维共价纳米链,主链刚性介于 π -共轭聚合物和碳纳米管(CNT)之间.我们组曾合成了超刚性的 Nanopolyspirogrid (NPSG),具有较高的载流子迁移率 $\mu = 3.94 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21].

由于芴具有稳定的热力学性质,高荧光量子产率和适当的电荷传输能力,已被广泛用于建造高效光电器件的高性能有机半导体^[22-23].其中,二芳基芴化合物引起了广泛的兴趣,并制定了许多成功的设计策略^[24-26].二芳基芴的使用在光电应用中呈现了几个潜在的优势:(1)抑制分子间聚集以避免多分子电子耦合,以提高发射效率;(2)阻碍空间位阻相互作用提高材料的热稳定性,以获得超稳定的薄膜;(3)多维空间电桥精确调谐激发态和电荷行为^[27].在本工作中,我们采用类似 9,9'-二芳基芴的连接方式,将二芳基芴的 9,9'位的其中一个苯环替换为芴,通过芴的 2 位连接,构建了口字形芴格,然后通过量子化学计算的方法,对口字芴格的基态分子结构、环张力能、重组能、电子性质等进行了研究,证明了芴

基格子化对其性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 分子结构

在图 1a 中展示的是我们设计的 Oct-Fl(以下简称 OF)的示意图,芴的 2, 9 位连接方式可以将分子设计为一种可以拓展的纳米网格分子.图 1b, 1c 分别展示的是本工作所研究 OF 分子和合成子 Bis-Fl1, Bis-Fl2, Quarter-Fl1, Quarter-Fl2(以下简称 BF1, BF2, QF1, QF2)的结构示意图.作为本工作的主要研究对象,OF 分子有两个构型,其区别在于 7 号和 8 号芴单元是否在同一侧,在同一侧时优化得到的最低能量构象为图 2 中的 *cis*-OF,在不同侧时得到最低能量构象为 *trans*-OF.通过调整 5 和 6 芴的面内面外以及垂直面的相对方向,计算得到了 18 个同分异构体的相对能量,其能量和分子结构列于表 S1 和图 S1(见支持信息)中.分子 BF1, BF2, QF1, QF2 是组成 *cis*-OF 和 *trans*-OF 的合成子.

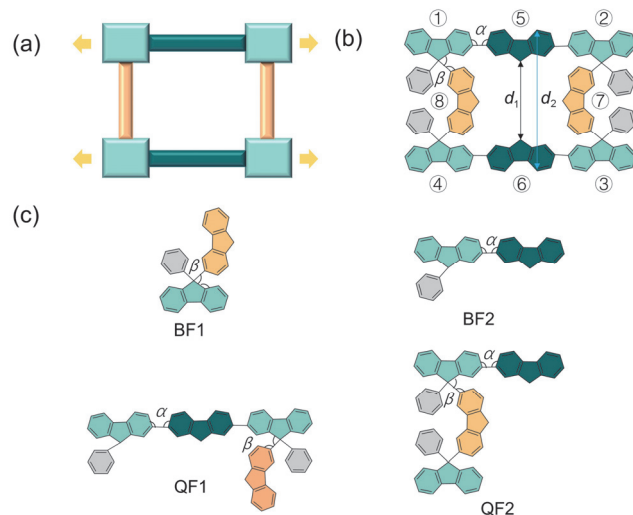


图 1 (a)分子设计图; (b) OF 的分子图; (c)合成子 BF1, BF2, QF1 和 QF2 的分子图

Figure 1 (a) Schematic diagram of molecular design; (b) molecular diagram of OF; (c) molecular diagrams of BF1, BF2, QF1 and QF2

分子构型是影响分子性质的重要因素,图 1(b)中展示的 *cis*-OF 和 *trans*-OF 二面角 α 和 β 如表 1 所示. α 是芴单元 5(6)与相邻芴单元间的二面角, β 是 7(8)与相邻芴单元之间的二面角.从图 1 可以看出, *cis*-OF 和 *trans*-OF

都具有 C_s 对称性. 另外, 我们还测量了在 *cis*-OF 中芴单元 5 和 6 上 9 位(4 位)碳原子间的距离 $d_1(d_2)$ 是 0.596 nm (0.379 nm), 远小于 *trans*-OF 中的 $d_1(d_2)$, 即 0.867 nm (1.189 nm), 这将导致 *cis*-OF 之间 π - π 作用的产生, 与下文的描述一致.

我们测量了 *cis*-OF 和 *trans*-OF 中两个二面角 α 和 β 与未环化的合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 的相应的二面角并进行比较, 更清晰地了解了环化过程中环张力能的来源. 首先, 对比分子中的二面角 α 和 β 发现, 合成子的二面角 α 均低于 40° , 而 *trans*-OF 的二面角 α 的值分别为 88.76° 和 88.38° ; 合成子的二面角 β 均高于 80° , 而 *trans*-OF 的 β 值分别为 41.70° 和 35.60° , 这说明二面角 α 和 β 的扭转张力是构成 *trans*-OF 的主要张力能来源之一.

表 1 合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 和 *cis*-OF, *trans*-OF 的二面角 α , β 的测量值

Table 1 Measurements of dihedral angles α and β for BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF and *trans*-OF

分子名称	α	β
BF1		-84.50
BF2	37.33	
QF1	-36.73, -36.98	-84.77
QF2	37.10	86.13, -85.65
<i>cis</i> -OF	-40.58, 40.58, -34.85, 34.85	-26.25, 26.25, 28.48, -28.48
<i>trans</i> -OF	88.76, 88.38, -88.76, -88.38	-35.60, 41.70, 35.60, -41.70

另外, 我们还设计了等键反应和同系异构反应计算和对比口字型芴分子的环张力能, 计算反应式如图 3 所示. 在之前的报道中, 同系异构反应在多种理论计算基组中的误差都小于 1.67 kJ/mol^[28]. 公式 1 和公式 2 中 E_{RSE} 是分子的环张力能, E_{OF} 是 OF 的两个分子的能量, E_{BF1} 、 E_{BF2} 、 E_{QF1} 和 E_{QF2} 表示合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 的最低能量, E_{LOF} 表示开环链状 OF 的最低能量. 等键反应计算所得到的 *cis*-OF 和 *trans*-OF 的环张力能分别为 6.20 和 8.20 kJ/mol, 而同系异构反应得到的环张力能都

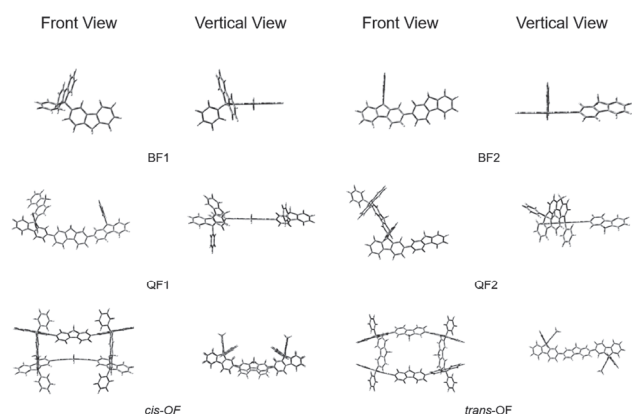


图 2 合成子 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 正视图和俯视图
Figure 2 Front and vertical views of BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF and *trans*-OF

小了 2.30 kJ/mol, 分别为 3.90 和 5.90 kJ/mol. 这与我们之前的报道一致, 即纳米网格具有相对较小的环张力能. 例如, #型网格的环张力能为 6.57~30.98 kJ/mol, 风车型网格为 9.59~23.11 kJ/mol^[18-19].

$$E_{\text{RSE}} = E_{\text{OF}} + 2 * E_{\text{BF1}} + 2 * E_{\text{BF2}} - 2 * E_{\text{QF1}} - 2 * E_{\text{QF2}} \quad (1)$$

$$E_{\text{RSE}} = E_{\text{OF}} + 2 * E_{\text{QF2}} - 2 * E_{\text{LOF}} \quad (2)$$

2.2 前线分子轨道

前线分子轨道是决定材料电荷输运性质的重要参数, 最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能量能够衡量分子提供和接受电子的能力. 为了使电荷传输效率更高, 这些聚合物的 HOMO 和 LUMO 的位置应该在合适的位置, 以便电子和空穴从金属电极注入到聚合物表面.

图 4 为 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 的 HOMO 和 LUMO 图. 从整体上看, HOMO 和 LUMO 分布在芴单元上. 相比于 BF1, BF2 的 HOMO 能级更高,

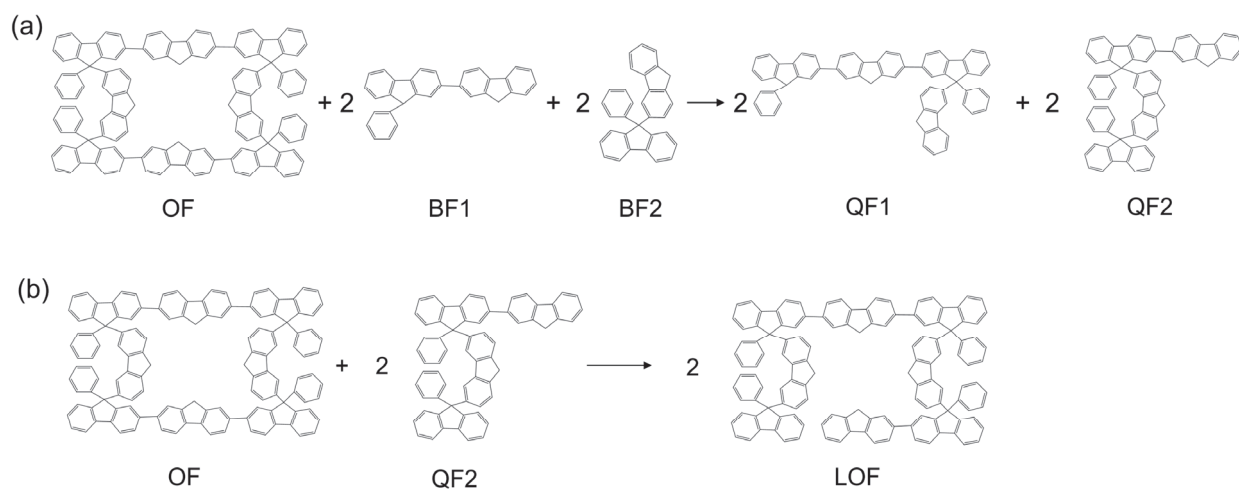


图 3 等键反应和同系异构反应的 OF 反应应变能计算示意图

Figure 3 Schematic diagram of OF molecular ring strain energy calculation of isobond reactions and homodesmotic reaction

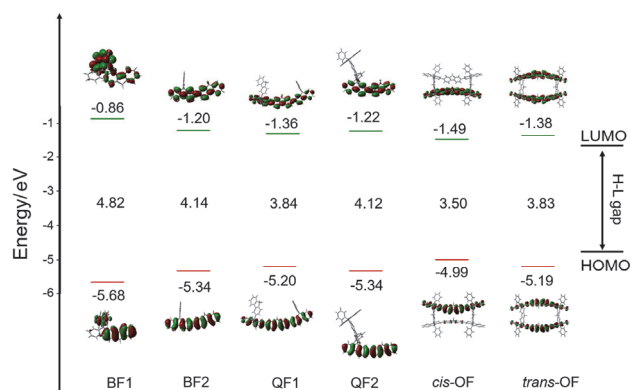


图4 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 的电子云分布图以及 HOMO-LUMO gap 分布图

Figure 4 The frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) of the BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF, *trans*-OF as well as their relative energies and HOMO-LUMO gap (in eV)

LUMO 能级更低, H-L gap 更小, 是因为 BF2 的电荷离域性更好. 同理, QF1 相比于 QF2 也是如此. 另外, *cis*-OF 的 HOMO 分布在横向的含苈骨架的上半部分, LUMO 分布在横向的含苈骨架的下半部分, 而 *trans*-OF 的 HOMO 和 LUMO 分布在上下两部分的苈单元上. 两者电子云分布的不同主要是因为 *trans*-OF 是中心横轴对称性而 *cis*-OF 是关于中心纵轴的镜像对称.

2.3 非共价弱作用可视化分析

分子内的弱相互作用对于理解电子结构具有重要意义. 为了分析和可视化这些分子内部的非共价相互作用, 图 5 分析了 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 与 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 相关的散点图, 以及相应的 RDG 填色等值面图. 负号 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的尖峰表示一个吸引的相互作用, 而正号 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的尖峰表示一个排斥的相互作用. 填色等值面图可以直观地显示弱相互作用在分子中的位置.

由图 5 的散点图可以看出, 合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 和 *cis*-OF, *trans*-OF 在 0.02 a.u. 和 0.04 a.u. 处都有两个红色的尖峰, 这是对应于 RDG 填色图中的这些分子中苯环内的相互排斥作用的. 另外, 在合成子 BF1 和 BF2 中, 都有 H...H 相互作用, 不同的是合成子 BF2 中还含有 C...H 相互作用. 在 BF1 中的 H...H 主要来自苈单体内部和 5 位上的氢原子之间的相互作用和两个苈 (4 和 8) 之间的 3 位和 7 位上氢原子的相互作用, 对应于图中的 ± 0.1 a.u. 处的绿色尖峰, 而在 BF2 中对应于 RDG 图中 ± 0.005 a.u. 处的绿色尖峰. 除此之外, 在 BF1 中还有苯环上 H 原子和苈上的 C 原子之间的 C...H 相互作用, 这种相互作用对应于 RDG 图中 ± 0.01 a.u. 的绿色尖峰. 在合成子 QF1 和 QF2 中, 弱作用分布极为相似, 两个分子内部的 H...H 相互作用都对应于 RDG 图中 ± 0.005 a.u. 的绿色尖峰, C...H 相互作用都对应于 RDG

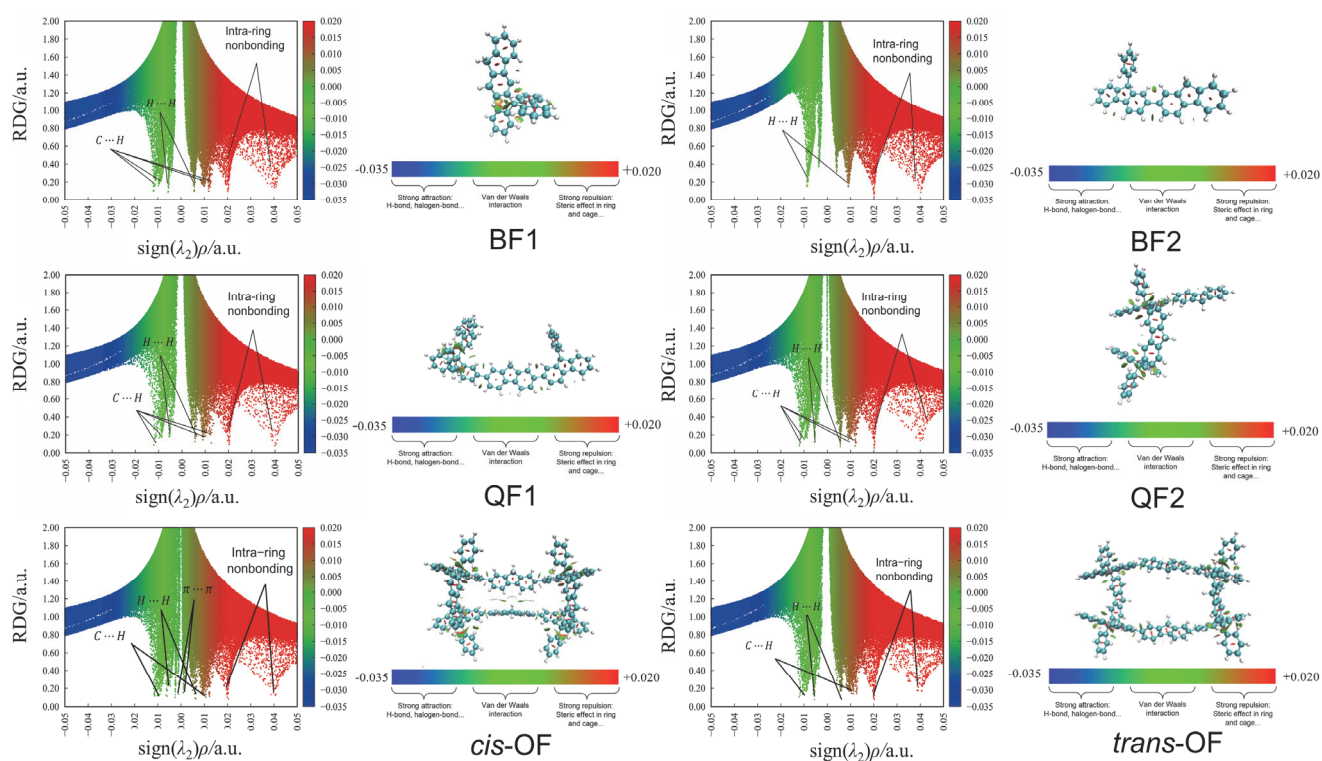


图5 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 的 RDG 函数对 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 函数的散点图以及 RDG 填色等值面图, RDG 等值面图根据 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在 -0.035 a.u. ~ 0.02 a.u. 范围内进行填色

Figure 5 The RDG functions of BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF and *trans*-OF are scatterplots of the $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ function and the RDG fill isosurface plot, and the RDG isosurface plot is filled according to the range of $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ in the range of -0.035 a.u. ~ 0.02 a.u.

图中 ± 0.1 a.u.处的黄绿色混合峰. 在 *cis*-OF 和 *trans*-OF 中, 在横坐标中右侧的大约 -0.01 a.u.和 -0.005 a.u.处分别都存在一个绿色尖峰, 分别指的是苯环之间的 $H\cdots H$ 相互作用和苯环与茱之间的 $C\cdots H$ 相互作用, 对应可视化图中体现的是螺二茱和茱、还有 9 号位上所连苯环中存在的绿色区域. 而在结构 *cis*-OF 中, 在 0 a.u.附近出现了尖峰, 这是由于 5 和 6 茱单元之间产生了 π - π 作用.

2.4 重组能与 Normal Mode (NM)分析

空穴和电子转移性质主要通过重组能(λ)、电子亲和势(EA)和电离能(IP)这三个参数进行判断, 合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 和 *cis*-OF, *trans*-OF 的这些参数展示于表 2 中. 另外, 其他的同分异构体分子的重组能在表 S1 中展示. 在传输材料中, 空穴传输层的 IP 越低, 空穴越容易进入空穴传输层; 电子输运层的 EA 越高, 电子越容易进入电子输运层. 从表 2 可以看出, 相比于 BF1, BF2 的 EA 更大, IP 更小, 说明 BF2 的载流子传输能力可能高于 BF1, 这和上文中电子云分布得出的结论一致. 同理, QF1 相比于 QF2 也是如此. 绝热电子亲和势(EA)定义为通过将电子添加到孤立的气态分子而释放的能量, 分子和阴离子均处于其平衡几何形状和振动基态. 值得注意的是, BF1 具有负电子亲和势 -0.287 eV, 这可能与 BF1 前线分子轨道的独特的电子云分布有关. 另外, 对比合成子 BF1, BF2, QF1, QF2 的重组能, 合成子 BF2 的空穴重组能和电子重组能都是最大的(0.255 和 0.355 eV), 合成子 BF1 的空穴重组能和电子重组能为最低(0.146 和 0.177 eV). 格子化以后, 对比合成子, *cis*-OF 和 *trans*-OF 的空穴和电子重组能都有显著降低, 空穴重组能分别降低到了 0.121 和 0.128 eV, 电子重组能分别降低到了 0.148 和 0.145 eV. 对比这两个同分异构体而言, 它们的空穴重组能、电子重组能、绝热电离能和绝热电子亲和势的差异较小, 电子重组能和空穴重组能的差值分别为 0.003 eV 和 0.007 eV, 绝热电离能和绝热电子亲和势的差值分别为 0.017 eV 和 0.027 eV. 为了更深入研究该分子的光电性能, 我们组正在合成此口字格.

为了更清楚地了解结构的变化, 我们通过 RMSD(均方根位移偏差值)来衡量四个结构中中性态和离子态的结构变化, 如表 2 所示. BF1 的 RMSD 值小于 BF2, 因为受到了 sp^3 碳原子的空间限制, 限制了分子的扭转, 因此中性态与阴阳离子态相比的变化更小, 这也是 BF1 重组能低于 BF2 的原因. 同理, QF2 的重组能低于 QF1.

除此之外, 我们进一步利用 NM 分析法计算了各个振动模式对重组能的贡献, 如图 6 所示. NM 分析法计算得到 *cis*-OF 和 *trans*-OF 的空穴重组能分别为 0.147 和 0.144 eV, 电子重组能分别为 0.178 和 0.167 eV, 相比于四点法计算的重组能, 差值在 0.019~0.03 eV 之内, NM 分析法计算得到的重组能相对更高. 同时, 通过 NM 分

表 2 合成子 BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF 和 *trans*-OF 的空穴重组能 $\lambda(h)$, 电子重组能 $\lambda(e)$, 绝热电离能 IP_a , 绝热电子亲和势 EA_a , 中性态结构 vs 阳离子态的均方根偏差值 RMSD(VS+), 中性态结构 vs 阴离子态的均方根偏差值 RMSD(VS-)

Table 2 The internal reorganization energies (eV) calculated by AP method of BF1, BF2, QF1, QF2, *cis*-OF and *trans*-OF, as well as the IP_a and EA_a values; the root mean square displacement value RMSD (VS+) of neutral structure vs cationic state, and the value of RMSD (VS-) of neutral structure vs anion state

分子名称	$\lambda(h)$	IP_a	RMSD(VS+)	$\lambda(e)$	EA_a	RMSD(VS-)
BF1	0.146	6.856	0.104	0.177	-0.287	0.138
BF2	0.255	6.428	0.202	0.355	0.180	0.369
QF1	0.203	6.073	0.395	0.276	0.574	0.684
QF2	0.153	6.280	0.185	0.216	0.324	0.484
<i>cis</i> -OF	0.128	5.829	0.140	0.148	0.708	0.121
<i>trans</i> -OF	0.121	5.848	0.093	0.145	0.735	0.115

析法可以看出振动模式对阴阳离子态 $\lambda^{(i)}$ 的贡献. 从图 6 中可以看出, 两个同分异构体的重组能的振动模式频率都低于 1700 cm^{-1} , 它们在高频区域的 $\lambda^{(i)}$ 的主导振动模式分别为主导振动模式是 $1653\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 之间, 对应的是 C—C 键的伸缩振动; 在低频区域的主导振动模式是 $20\sim 50\text{ cm}^{-1}$, 对应的是茱和苯环面内面外的振动. 不同的是, *cis*-OF 的振动分布在骨架的下半部分, 而 *trans*-OF 的振动均匀分布在全部的骨架上, 这和 HOMO-LUMO 轨道观察到的结论一致.

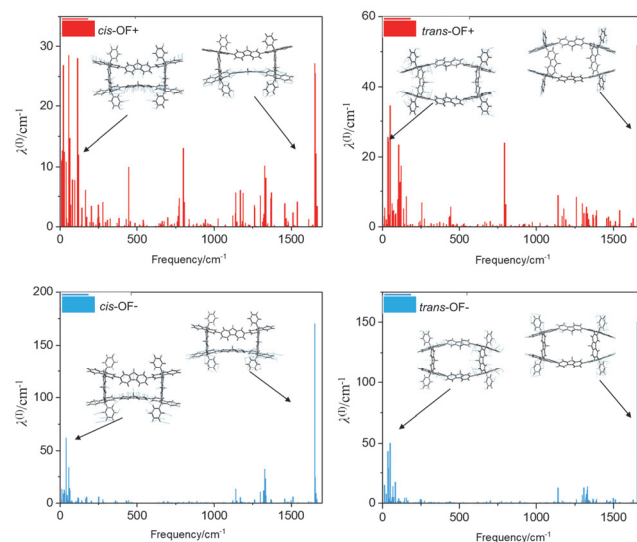


图 6 *cis*-OF 和 *trans*-OF 的振动模式对(a)空穴重组能 $\lambda^{(h)}$ 的贡献和(b)电子重组能 $\lambda^{(e)}$ 的贡献

Figure 6 The contribution of the vibration modes of *cis*-OF and *trans*-OF to (a) hole reorganization energy $\lambda^{(h)}$ and (b) electron reorganization energy $\lambda^{(e)}$

3 结论

本工作使用量子化学计算的方法研究了口字型茱格 OF, 以及它的合成子的基态分子结构、相对能量、分子内非共价相互作用可视化、前线分子轨道、绝热电离能与绝热电子亲和势、重组能. 通过以上研究, 我们验

证了格子化效应,得到了具有低重组能的格芳烃. 通过对比口子格与其合成子数据,格子化之后分子的电子重组能降低了约 0.018~0.134 eV, 空穴重组能降低了约 0.029~0.21 eV. 绝热电离能明显减小, 而绝热电子亲合势明显增大. 这证明了格子化策略是一种有效的降低重组能的策略.

4 理论计算方法

本工作所有的电子结构性质都通过 Gaussian09 程序进行计算^[29]. 分子的基态, 离子态的构型优化都基于密度泛函理论(DFT), 计算使用 B3LYP 方法和基组 6-31G(d). 电离能 IP、电子亲和势 EA 以及重组能 λ 的计算在同样的计算水平上进行.

关于非共价键弱相互作用的可视化(NCI)研究曾经有多种方法被报道过, 我们采用了 Yang 课题组提出的一种分子内弱相互作用的研究方法^[30-31]. 利用 Multiwfn 软件分析了非共价键弱相互作用的位置、强度和类型, 对其进行了约化密度梯度(RDG)分析, 识别出分子内的非共价相互作用^[32]. 此方法使用的是约化密度梯度函数(Reduced density gradient, 下文称 RDG), 其表达式如下:

$$RDG(r) = \frac{1}{2 * (3\pi^2)^{1/3}} * \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{3/4}} \quad (3)$$

其中 $\rho(r)$ (单位: C/m^3) 是电子密度, $\nabla\rho(r)$ 是电子密度梯度. RDG 等值面图中的颜色填充区域可以看出分子内弱相互作用的位置, 不同的颜色可以区分各种非共价键相互作用的类型.

Marcus^[16]理论可用于解释电荷转移过程中相邻两个分子之间的空穴和电子转移速率, 表达式如下:

$$k = \frac{v^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right) \quad (4)$$

其中 $\hbar$ 为约化普朗克常数($1.05457266 \times 10^{-34}$ J·s), k_B 是玻尔兹曼常数(1.38049×10^{-23} J/K), T (单位: K) 是温度, λ (单位: eV) 表示重组能, V (单位: J) 表示电荷转移积分. 由上述公式可知, λ 和 V 共同决定了电荷转移速率的大小, 且重组能占重要地位. 重组能又可以分为与分子内振动有关的内部重组能和与周围介质相关的外部重组能. 在本工作中, 我们只考虑内重组能. 一般来说, 内重组能越小, 分子在传递电荷时, 受到的扭曲程度越低, 电荷传递越容易. 内重组能的计算可以通过四点法和正则模式分析法(NM 分析)来进行. 四点法的计算原理如图 7 所示.

以图 7(a)为例, 图中有中性态 M 和带+1 价电荷态 M^+ 的两个势能面, 图中 $E_0(Q_0)$ 表示中性态结构下中性态的能量, $E_+(Q_0)$ 表示中性态结构下阳离子态的能量,

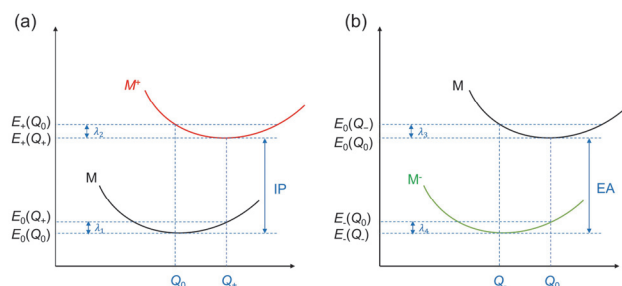


图 7 四点法计算(a)空穴重组能和(b)电子重组能示意图

Figure 7 Schematic diagram of four-point method for (a) hole reorganization energy and (b) electron reorganization energy

$E_+(Q_+)$ 表示阳离子态结构下阳离子态的能量, $E_0(Q_+)$ 表示阳离子态结构下中性态的能量, 通过计算单点能得到的这四个点的能量, 进而可以算出空穴重组能 λ_+ 和电子重组能 λ_- , 其计算公式如下所示:

$$\lambda_+ = \lambda_1 + \lambda_2 = [E_+(Q_0) - E_+(Q_+)] + [E_0(Q_+) - E_0(Q_0)] \quad (5)$$

$$\lambda_- = \lambda_3 + \lambda_4 = [E_-(Q_0) - E_-(Q_-)] + [E_0(Q_-) - E_0(Q_0)] \quad (6)$$

另外, 同样也可以得到绝热电子亲和势 EA 和绝热电离势 IP, 计算公式如下:

$$IP = E_+(Q_+) - E_0(Q_0) \quad (7)$$

$$EA = E_0(Q_0) - E_-(Q_-) \quad (8)$$

为了能够深入分析分子不同的振动模式对于分子重组能的贡献, 我们还使用了正则模式分析法(NM 分析法)进行研究, NM 分析法可以将重组能分解到不同的振动模式中, 其公式如下:

$$\lambda = \sum \lambda_i = \sum \omega_i S_i = \sum \frac{k_i}{2} \Delta Q_i^2 \quad (9)$$

通过将每个振动模式对应的重组能相加而得到总重组能. 其中 λ_i 是对应于振动频率为 ω_i (单位: s^{-1}) 的重组能. ΔQ_i (单位: nm) 表示第 i 个振动模式的中性态和离子态平衡位置之间的位移, k_i 代表相应振动模式的力常数. 本工作采用 Dushin 程序对重组能进行分解^[33].

中性态和阴阳离子态结构间的变化用 RMSD (Root mean square displacement) 即均方根偏差衡量.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^{n_{atom}} [(x_i - x_i')^2 + (y_i - y_i')^2 + (z_i - z_i')^2]} \quad (10)$$

其中 i 循环所有原子, x_i 和 x_i' 分别是第 i 个原子在第一个结构和第二个结构中的 x 坐标, y 、 z 同理.

References

- [1] Yan, C.; Qin, J.; Wang, Y.; Li, G.; Cheng, P. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2201087.
- [2] Reissig, L.; Dalgleish, S.; Awaga, K. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 15415.
- [3] Li, M.; Lv, A. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 54 (in Chinese). (李敏, 吕爱凤, 有机化学, **2022**, *42*, 54.)
- [4] Zhou, M.; Li, J.; Cheng, J.; Ge, C. W.; Cheng, T. Y.; Gao, X. K. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4400 (in Chinese). (周敏, 李晶, 程杰, 葛从伍, 程探宇, 高希珂, 有机化学, **2021**, *41*, 4400.)
- [5] Li, X.; Wang, Z.; Chen, K.; Zemlyanov, D. Y.; You, L.; Mei, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5312.
- [6] Cai, G.; Cui, P.; Shi, W.; Morris, S.; Lou, S. N.; Chen, J.; Ciou, J. H.; Paidi, V. K.; Lee, K. S.; Li, S.; Lee, P. S. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1903109.
- [7] Liu, B.; Bao, Y.; Ling, H.-F.; Zhu, W.-S.; Gong, R.-J.; Lin, J.-Y.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Huang, W. *Chinese J. Polym. Sci.* **2016**, *34*, 1183.
- [8] Li, T. F.; Zhan, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 257 (in Chinese). (李腾飞, 占肖卫, 化学学报, **2021**, *79*, 257.)
- [9] Zhu, K.; Tang, D.; Zhang, K.; Wang, Z.; Ding, L.; Liu, Y.; Yuan, L.; Fan, J.; Song, B.; Zhou, Y.; Li, Y. *Org. Electron.* **2017**, *48*, 179.
- [10] Brebels, J.; Kesters, J.; Defour, M.; Pirotten, G.; Van Mele, B.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. *Polymer* **2018**, *137*, 303.
- [11] Feng, Q.; Xie, S.; Tan, K.; Zheng, X.; Yu, Z.; Li, L.; Liu, B.; Li, B.; Yu, M.; Yu, Y.; Zhang, X.; Xie, L.; Huang, W. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 2441.
- [12] Yang, S.; Streater, D.; Fiankor, C.; Zhang, J.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1061.
- [13] Schober, C.; Reuter, K.; Oberhofer, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3973.
- [14] Friederich, P.; Gómez, V.; Sprau, C.; Meded, V.; Strunk, T.; Jenne, M.; Magri, A.; Symalla, F.; Colsmann, A.; Ruben, M.; Wenzel, W. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703505.
- [15] Chen, J.; Zhang, W.; Wang, L.; Yu, G. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2210772.
- [16] Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *15*, 155.
- [17] Xie, X.; Wei, Y.; Lin, D.; Zhong, C.; Xie, L.; Huang, W. *Chinese J. Chem.* **2019**, *38*, 103.
- [18] Yang, L.; Mao, J.; Yin, C.-Z.; Akbar Ali, M.; Wu, X.-P.; Dong, C.-Y.; Liu, Y.-Y.; Wei, Y.; Xie, L.-H.; Ran, X.-Q.; Huang, W. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 7790.
- [19] Yang, L.; Yin, C. Z.; Ali, M. A.; Dong, C. Y.; Xie, X. M.; Wu, X. P.; Mao, J.; Wang, Y. X.; Yu, Y.; Xie, L. H.; Bian, L. Y.; Bao, J. M.; Ran, X. Q.; Huang, W. *Chinese J. Chem.* **2019**, *37*, 915.
- [20] Yu, M.-N.; Ou, C.-J.; Liu, B.; Lin, D.-Q.; Liu, Y.-Y.; Xue, W.; Lin, Z.-Q.; Lin, J.-Y.; Qian, Y.; Wang, S.-S.; Cao, H.-T.; Bian, L.-Y.; Xie, L.-H.; Huang, W. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2017**, *35*, 155.
- [21] Sedghi, G.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Martin, S.; Bethell, D.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J., *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 653.
- [22] Lin, D.; Zhang, W.; Yin, H.; Hu, H.; Li, Y.; Zhang, H.; Wang, L.; Xie, X.; Hu, H.; Yan, Y.; Ling, H.; Liu, J.; Qian, Y.; Tang, L.; Wang, Y.; Dong, C.; Xie, L.; Zhang, H.; Wang, S.; Wei, Y.; Guo, X.; Lu, D.; Huang, W. *Research* **2022**, *2022*, 9820585.
- [23] Chang, A. C.; Messikh, M. B.; Kaiser, M.; Carter, K. R. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 3595.
- [24] Han, Y.; Bai, L.; Lin, J.; Ding, X.; Xie, L.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105092.
- [25] Liu, A.; Liu, Z.; Lin, H.; Tang, W.; Lin, Z.; Zhang, W.; Qi, Z.; Gu, X.; Mo, Y.; Hou, L. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 9303.
- [26] Nakahama, T.; Kitagawa, D.; Sotome, H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Kobatake, S. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6272.
- [27] Liu, J.-F.; Wang, X.-Q.; Yu, Y.-J.; Zou, S.-N.; Yang, S.-Y.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *Org. Electron.* **2021**, *91*, 106088.
- [28] Wheeler, S. E.; Houk, K. N.; Schleyer, P. v. R.; Allen, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2547.
- [29] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. S.; G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, C.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [30] Li, Y.; Wang, Z.; Cai, X.; Liu, K.; Dong, J.; Chang, S.; Su, S.-J. *Dyes Pigm.* **2019**, *163*, 249.
- [31] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 8.
- [32] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498.
- [33] Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9103.

(Cheng, B.)