

类富勒烯团簇发光性能的理论研究

杨小伟 余洁 周思 赵纪军

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters

Yang Xiao-Wei She Jie Zhou Si Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 123601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212426

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212426>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

飞秒激光在空气中成丝诱导氮荧光发射的空间分布

Spatial distribution of nitrogen fluorescence emission induced by femtosecond laser filamentation in air

物理学报. 2021, 70(13): 134206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201704>

酞菁晶体结构与荧光性质的压力调控

Effect of pressure on structure and fluorescence of phthalocyanine

物理学报. 2019, 68(17): 176101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190559>

Si_n 团簇/石墨烯($n \leq 6$)结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene

物理学报. 2021, 70(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>

利用发光磁效应研究同分异构体mCBP和CBP作为给体的激基复合物器件的微观过程

Investigations of microscopic mechanisms in exciplex-based devices with isomers of mCBP and CBP as donors via magneto-electroluminescence

物理学报. 2022, 71(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068>

零维 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional Sb^{3+} doped $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ metal halides with triplet self-trapped exciton emission

物理学报. 2021, 70(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

专题: 低维材料的新奇物性

类富勒烯团簇发光性能的理论研究*

杨小伟 余洁 周思† 赵纪军

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2021 年 12 月 29 日收到; 2022 年 1 月 22 日收到修改稿)

热激活延迟荧光 (TADF) 作为一种特殊的分子荧光机制, 对于提高发光效率有着重要意义. 以 C_{60} 和 C_{70} 为代表的碳富勒烯具有高对称结构和离域 π 电子, 被广泛证明具有显著的 TADF 效应; 相比之下, 其他类富勒烯团簇的光物理性质尚不清楚. 本文利用含时密度泛函理论探索了一系列类富勒烯团簇的激发态性质, 包括实验合成的具有不同尺寸的氮化硼笼型团簇 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和 $B_{36}N_{36}$, 以及与 $B_{12}N_{12}$ 结构相同、元素组成不同的 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$. 计算结果表明, 这些类富勒烯化合物团簇具有 2.83—6.54 eV 的能隙, 主要吸收紫外光, 荧光发射波长在可见光区间, 包括红光、橙光、蓝光和紫光. 它们的第一激发单重态和三重态的能量差较小 ($\Delta E_{ST} < 0.29$ eV), 因此可能通过系间窜越和反系间窜越发生 TADF 过程. 导致 ΔE_{ST} 较低的原因是这些化合物团簇的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道分布在不同的元素上, 使得二者重叠度较低. 这些理论结果揭示了类富勒烯团簇的发光性质和可能的荧光机理, 为寻找和设计稳定高效的发光材料提供了重要指导.

关键词: 类富勒烯团簇, 激发单重态, 激发三重态, 荧光, 反系间窜越, 热激活延迟荧光

PACS: 36.40.Mr, 36.40.Vz, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.71.20212426

1 引言

热激活延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 是一种特殊的分子发光机制, 对于提高发光效率有着重要意义. 常规的荧光机制, 即瞬时荧光 (prompt fluorescence), 是从第一激发单重态 S_1 回到基态 S_0 而发生的辐射跃迁, 由于第一激发三重态 T_1 的能量比 S_1 态更低, 理论上只能形成 1/4 的单重态激子, 导致荧光内量子效率最高只能达到 25%. 而当 S_1 态与 T_1 态能量相近时, 在热激发下通过系间窜越和反系间窜越可以实现 $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ 之间的跃迁, 最终由 S_1 态退激发至基态而发生延迟荧光, 三重态激子得以被利用, 使得荧光内量子效率可达 100% [1,2]. 通常, TADF 相比瞬时荧光的发光强度要弱, 而寿命显著延长.

1961 年, Parker 和 Hatchard [3] 发现伊红染料 (四溴荧光素) 能够发出微弱的长寿命荧光, 首次观察到了 TADF 现象. 随后, 咕吨染料 [4]、芳香醛和芳香酮类化合物 [5,6]、金属卟啉化合物 [7] 及芳烃化合物 [8,9] 等分子体系中的 TADF 过程均被实验证实. 2012 年, Adachi 等 [10] 开发了由供体和受体结构组成的有机分子 TADF 材料, 由于最高占据轨道 (highest occupied molecular orbitals, HOMO) 和最低未占轨道 (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) 分别局域在供体和受体单元上, 轨道重叠较低导致较小的 S_1 态与 T_1 态的能量差, 这种利用 HOMO-LUMO 空间分离的策略已被广泛证实可以有效提高 TADF 效率 [11–14].

以 C_{60} 和 C_{70} 为代表的碳富勒烯因具有独特的笼状结构和离域的 π 电子而展现出独特的光物理性质, 特别是显著的 TADF 效应. 它们的 S_1 态

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974068, 91961204) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sizhou@dlut.edu.cn

与 T_1 态的能量差较小, $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越非常迅速, T_1 态的量子产率可接近于 1 且寿命较长 (约 24 ms), 是发生 TADF 的必要条件^[15]. C_{70} 自身的荧光峰在 650—725 nm 范围^[16], 并且具有磷光特性, 波长在 810 nm, 磷光寿命约 53 ms^[17,18]. C_{70} 的 TADF 过程首先被 Berberan-Santos 和 Garcia^[19] 在实验上证实, 其 TADF 发光强度远高于瞬时荧光强度, 不同温度下可达 50—167 倍. C_{60} 自身的荧光峰在 650—760 nm 范围^[20], 其延迟荧光强度比 C_{70} 低, 与瞬时荧光强度相当^[15,21–23]. 它们的 TADF 特性可应用于温度传感器和氧探测器, 在较大的温度区间都有很高的灵敏度^[24].

继碳富勒烯之后, 许多类富勒烯团簇也被预言和发现, 例如过渡金属内嵌掺杂的笼型团簇, $M@Si_{16}$ 和 $M@Ge_{16}$ ($M = Ti, Zn, Hf$), $M@Au_{12}$ ($M = Mo, W$), $M@Al_{12}$ ($M = Sc-Zn$), $M@Ag_{12}$ ($M = Sc-Cd$) 和 $M@Cu_{12}$ ($M = Sc-Ag$) 等, 与碳富勒烯相似, 它们具有高对称性、良好的稳定性及较大的能隙^[25,26]. 特别地, 氮化硼可以像碳一样形成稳定的中空笼型结构, Oku 等^[27–31] 利用电弧熔炼法成功获得了一系列具有不同尺寸的氮化硼类富勒烯团簇, 包括 $B_{12}N_{12}$ ^[27], $B_{24}N_{24}$ ^[28], $B_{28}N_{28}$ ^[29] 和 $B_{36}N_{36}$ ^[30,31], 并利用高分辨电子显微镜和飞行时间质谱等手段确定了其笼状结构, 它们由四元环、六元环或八元环构成, 满足孤立四方稳定性规则 (isolated tetrahedral rule)^[32]. 这些氮化硼团簇具有高稳定性, HOMO-LUMO 能隙接近 6 eV. 此外, 实验还发现硼氮纳米胶囊包裹 Ag 纳米颗粒具有光致发光特性, 发光波长约 336 nm^[33]. 然而, 氮化硼类富勒烯团簇自身的光物理性质如何、是否与碳富勒烯一样具有 TADF 特性, 尚未有人研究.

本文通过第一性原理计算探索了一系列类富勒烯团簇的发光性质, 包括 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{36}$, $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$, 计算了它们在基态、第一激发单重态和三重态下的几何和电子结构, 模拟了吸收光谱和荧光发射光谱, 并考察了 S_1 态与 T_1 态的能量差、自旋-轨道耦合常数、重组能等关键物理量, 以评估其 TADF 性能, 为理解类富勒烯团簇的光物理性质提供了重要理论参考.

2 计算方法

本文考虑了实验已报道的 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和

$B_{36}N_{36}$ 笼型团簇, 以及与 $B_{12}N_{12}$ 具有相同结构的 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇. 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[34] 方法计算这 6 种团簇的基态结构和电子结构, 采用含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TD-DFT)^[35], 优化得到团簇单重激发态和三重激发态的结构. 所有结构优化、分子轨道、吸收光谱和发射光谱的计算均采用 Gaussian16 软件包^[36], HSE06 杂化泛函和 6-311G* 基组, 结构建模采用 Device Studio^[37], 发光谱分析采用 MOMAP^[38] 软件. 我们过去的系列性工作证明 HSE06 杂化泛函可以较准确地模拟多种笼型团簇的基态结构和光电谱, 包括过渡金属内嵌掺杂的硅笼团簇^[39,40] 及硼团簇^[41,42]. 这里我们用六方氮化硼和闪锌矿氮化硼晶体作为参照, 测试了不同泛函 (PBE, PBE0, PW91, B3LYP, HSE06) 对能带结构的影响, 其中 HSE06 杂化泛函计算预言两种晶体的能隙分别是 5.30 和 5.70 eV, 与实验值 (5.97 和 6.10 eV)^[43,44] 最为接近, 详细结果见补充材料表 S1 (online).

我们还测试了泛函对 TD-DFT 计算团簇激发态性质的影响, 具体考察了单重激发态 S_1 和三重激发态 T_1 的结构、能量和对应的发射光波长. 定义 S_1 态和 T_1 态的绝热激发能分别为 2 个激发态与基态 S_0 的能量差^[45]:

$$\Delta E_{S1} = E_{S1} - E_{S0}, \quad (1a)$$

$$\Delta E_{T1} = E_{T1} - E_{S0}, \quad (1b)$$

式中, $E_{S1/T1}$ 分别是 TD-DFT 优化得到的 2 种激发态结构的能量, E_{S0} 是基态 S_0 的能量. ΔE_{S1} 即对应发射光的能量 (以及波长 λ). 通常, S_1 态和 T_1 态之间的绝热能量差 (ΔE_{ST}) 用于评估热激活延迟荧光是否容易发生, 定义为

$$\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}. \quad (2)$$

E_{S1} 和 E_{T1} 能量越接近, 即 ΔE_{ST} 的数值越小, 激发电子通过反系间窜越从 T_1 态至 S_1 态的概率越大, TADF 越容易发生.

众所周知, 采用 TD-DFT 描述体系激发态时, 激发态的性质对计算选择的交换关联泛函非常敏感, 会直接影响发射光能量、 S_1 态和 T_1 态之间的能量差等^[46]. 于是我们考虑了 5 种泛函, 含有不同 Hartree-Fock (HF) 交换的百分比, 包括 B3LYP (20%HF), PBE0 (25%HF), BMK (42%HF), M06-2X (54%HF), M06-HF (100%HF), 以及短程 HF

交换的杂化泛函 HSE06 和长程校正泛函 CAM-B3LYP. 以 $B_{12}N_{12}$ 为例, 补充材料表 S2 (online) 列出了不同泛函计算的 ΔE_{S1} , λ 和 ΔE_{ST} . 可以看出: ΔE_{ST} 的范围在 0.20—0.25 eV, 受泛函影响不大; ΔE_{S1} 随着 HF 百分比的增加而增大, 范围在 2.40—2.99 eV, 相应发射光波长变短, 分布在 413.73—516.47 nm; 总的来说, PBE0 和 B3LYP (HF% < 25%) 以及 HSE06 杂化泛函预言的 ΔE_{S1} 和 λ 值较为接近. 过去的研究表明, B3LYP 杂化泛函计算碳富勒烯的光谱性质与实验测量结果 [42,47,48] 符合得较好. 因此, 本文采用 HSE06 杂化泛函研究氮化硼笼型团簇的基态和激发态性质.

3 结果与讨论

3.1 类富勒烯团簇的基态和激发态的几何结构

首先考察了实验报道的不同尺寸的氮化硼笼型团簇 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和 $B_{36}N_{36}$ 的结构, 如图 1 所示, 其关键结构参数总结在表 1 中. 其中, $B_{12}N_{12}$ 团簇由 6 个四元环和 8 个六元环组成, 具有 T_h 对称性, 直径约 4.80 Å; $B_{24}N_{24}$ 团簇由 12 个四元环、8 个六元环和 6 个八元环组成, 具有 S_8 对称性, 直径约 6.68 Å; 而 $B_{36}N_{36}$ 团簇是由 6 个四元环和 32 个六元环组成的具有 O_h 对称性的八面体笼形团簇, 直径约 8.44 Å; 这些氮化硼笼形团簇的 B—N 键长为 1.44—1.46 Å, 平均每个 N 原子失去的电荷数为 1.14 e —1.45 e . 为了探究团簇的元素组分效应, 还考察了与 $B_{12}N_{12}$ 具有相同结构的 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇, 笼子直径在 5.96—6.35 Å, 它们具有比氮化硼团簇更大的键长: B—P, Al—N

和 Ga—N 平均键长分别为 1.91 Å, 1.82 Å 和 1.88 Å, 平均每个 P, N 原子失去的电荷数为 0.16 e , 1.93 e 和 1.76 e . 另外, 6 种团簇的键级在 0.62—1.91, 表明原子间形成较强的化学键. 频率计算得到这些化合物团簇的简正模式, 其最小频率范围为 104.80—323.19 cm^{-1} , 没有虚频, 进一步证明了这些笼型结构的稳定性.

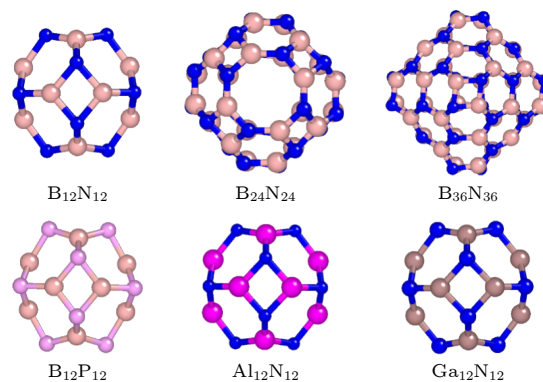


图 1 6 种类富勒烯团簇的基态结构, 其中 B, N, P, Al, Ga 原子的颜色分别用浅粉色、蓝色、浅紫色、紫粉色和棕色表示

Fig. 1. Ground-state structures of six fullerene-like clusters. The B, N, P, Al, and Ga atoms are shown in pink, blue, purple, magenta, and brown colors, respectively.

光激发导致的结构变化对单重态和三重态之间的转换有重要影响 [49—51], 因此, 我们仔细表征了团簇在 S_1 态和 T_1 态下的结构. 如补充材料图 S1 (online) 所示, S_1 态相对基态 S_0 结构的最小均方根偏差 (RMSD) 范围为 0.04—0.11 Å, 即笼型团簇的结构在单重激发态下只经历了微小的变化, 证明了这些类富勒烯的高稳定性. 另外, T_1 态与 S_1 态及基态的结构非常相似, T_1 态相对基态 S_1 结构的 RMSD 范围为 0.06—0.13 Å, 这种激发态的微

表 1 6 种类富勒烯团簇的基态性质, 包括对称性 (Sym.)、直径 (D)、平均键长 (d)、最小频率 (ν_{min})、原子间电荷转移 (CT)、键级 (BO)、HOMO-LUMO 能隙 (E_{HL}^{S0}) 以及吸收波长 (λ_{abs})

Table 1. Ground-state properties of six fullerene-like clusters, including the symmetry (Sym.), diameter (D), average bond lengths (d), minimum frequency (ν_{min}), Mulliken charge transfer (CT), average wiberg bond order (BO), HOMO-LUMO gap (E_{HL}^{S0}), and absorption wavelength (λ_{abs}).

Fullerene-like clusters	Sym.	$D/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	ν_{min}/cm^{-1}	CT/ e	BO	E_{HL}^{S0}/eV	λ_{abs}/nm
$B_{12}N_{12}$	T_h	4.80	1.46	323.19	1.45	0.87	6.54	189.60
$B_{24}N_{24}$	S_8	6.68	1.44	155.05	1.14	0.88	6.11	202.94
$B_{36}N_{36}$	T_d	8.44	1.46	169.51	1.29	0.87	6.20	200.00
$B_{12}P_{12}$	T_h	6.35	1.91	147.75	0.16	1.91	3.30	375.75
$Al_{12}N_{12}$	T_h	5.96	1.82	154.33	1.93	1.83	3.62	342.54
$Ga_{12}N_{12}$	T_h	6.17	1.88	104.80	1.76	0.62	2.83	438.16

小形变可能导致 S_1 态和 T_1 态之间的重组能较小, 使得 T_1 态到 S_1 态的反系间窜越速率较低, 不利于 TADF 过程, 后续会详细讨论这个问题.

3.2 类富勒烯团簇的电子结构、吸收光谱和发射光谱

类富勒烯团簇的电子态密度如图 2 所示, 由 HSE06 杂化泛函计算的 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和 $B_{36}N_{36}$ 的 HOMO-LUMO 能隙分别是 6.54 eV, 6.11 eV 和 6.20 eV, 随着笼子尺寸的增加能隙变化不大, 与固体六方氮化硼和闪锌矿氮化硼的能隙相近 (5.97 eV 和 6.10 eV)^[43,44]. 因此, 这些团簇可能与固体六方氮化硼和闪锌矿氮化硼相似, 主要吸收紫外光. 而替换元素后, $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 的 HOMO-LUMO 能隙显著变小, 分别为 3.30 eV, 3.62 eV 和 2.83 eV, 能够吸收可见光. 这些团簇的 HOMO 能级主要分布在 -6.42 eV 至 -7.89 eV, LUMO 能级主要分布在 -1.34 eV 至 -3.72 eV. 电子态密度随元素的分布在补充材料图 S2 (online) 中给出, 结果

显示除了 $B_{12}P_{12}$ 的其余 5 种团簇的占据能级主要由 N 元素的电子态所贡献, 而非占据能级主要由 B, Al 和 Ga 元素的电子态贡献; 而对于 $B_{12}P_{12}$ 团簇, P 元素对占据能级和非占据能级都有较大贡献. 6 种团簇的吸收光谱如图 3(a) 所示, 3 个氮化硼笼型团簇的吸收峰在 189.60—202.97 nm 范围, 吸收紫外光; $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 的吸收光谱的波长范围为 375.75—438.16 nm, 主要吸收紫色光. 由此可见, 氮化硼类富勒烯团簇的能隙随团簇尺寸变化不明显, 而元素替换可以有效调控 HOMO-LUMO 能隙, 从而改变光吸收性质.

团簇激发态下的电子态密度如补充材料图 S3 (online) 所示, 单重激发态的 HOMO-LUMO 能隙相对基态的能隙显著减小, 在 2.08—3.69 eV 范围, 其中 HOMO 能级主要分布在 -5.83 eV 至 -7.07 eV, LUMO 能级主要分布在 -2.83 eV 至 -3.85 eV. 三重激发态的轨道分布与 S_1 态相似, HOMO-LUMO 能隙为 1.63—3.70 eV, 其中 HOMO 能级主要分布在 -5.85 eV 至 -7.07 eV, LUMO 能级主要分布在

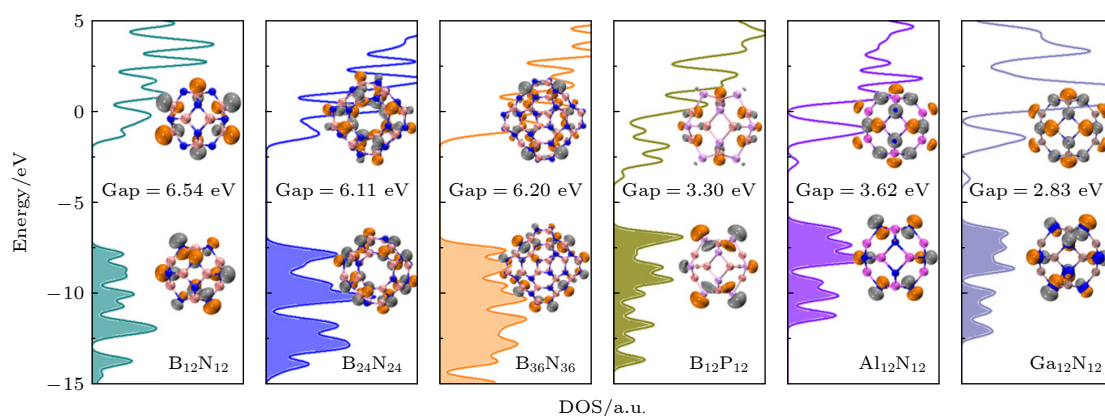


图 2 类富勒烯团簇的电子态密度. 填充和未填充区域分别代表占据态和未占据态, 数字给出 HOMO-LUMO 能隙, 插图为前线轨道分布, 等值面设为 0.04 a.u.

Fig. 2. Density of states (DOS) of fullerene-like clusters in their ground states. The occupied states are shadowed. The HOMO-LUMO gap is given for each cluster. The insets display the HOMO and LUMO wavefunctions, with an isosurface value of 0.04 a.u.

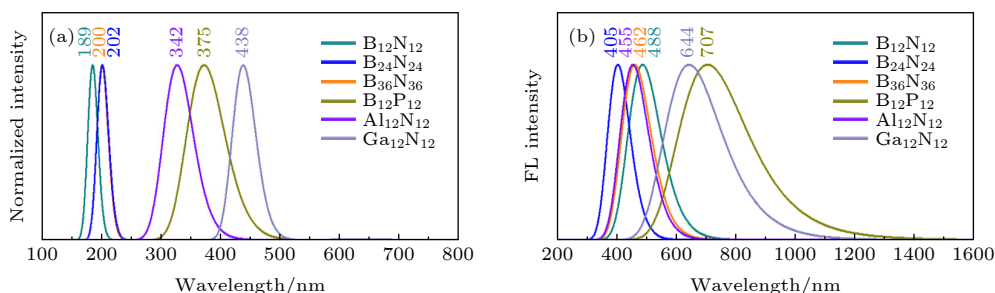


图 3 类富勒烯团簇的 (a) 吸收光谱和 (b) 发射光谱

Fig. 3. (a) Absorption spectra and (b) emission spectra of fullerene-like clusters.

−3.42 eV 至 −4.22 eV. 图 3(b) 给出 6 种团簇的荧光发射光谱, 根据卡莎规则 (Kasha's rule)^[52], 对于多重态的分子, 光子仅能由最低激发态以荧光或者磷光的形式发射, 发射光的波长和激发光的波长无关. 因此, 这里我们只考虑 S_1 态至 S_0 态对应的荧光发射光谱. 根据计算的发射波长, 由高斯展宽得到荧光发射谱, 不同于实验测量的荧光谱, 其半峰宽通常与样品纯度相关^[53]. 总的来说, 这些类富勒烯的荧光发射峰都在可见光范围, 其中 $B_{24}N_{24}$ 发紫色荧光 (405.36 nm), $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{36}N_{36}$ 和 $Al_{12}N_{12}$ 发蓝色荧光 (488.38 nm, 462.40 nm 和 455.83 nm), $Ga_{12}N_{12}$ 发橙色荧光 (644.47 nm), $B_{12}P_{12}$ 发红色荧光 (706.93 nm). 相比之下, 实验观测 C_{60} 的荧光发射峰在 655—760 nm^[20], C_{70} 的荧光发射峰在 650—725 nm 范围^[16], 它们主要发红色荧光. 考虑到实验上通常将富勒烯溶于正己烷溶剂来测量荧光谱^[54,55], 于是我们考察了溶剂效应对类富勒烯团簇发光性质的影响, 选择正己烷作为溶剂, 6 种团簇的荧光谱在补充材料图 S4 (online) 中给出, 计算结果显示溶剂效应对发光峰位影响较小, 真空和溶剂中发光波长的差别在 0.15—24.24 nm 范围, 各团簇的发光颜色基本保持不变.

进一步地, 图 4 给出了类富勒烯团簇的发光波长、基态能隙、 S_1 和 T_1 态能隙的分布. 由图 4(a) 可以看出, 激发态 S_1 和 T_1 的 HOMO-LUMO 能隙相近, 且均比 S_0 态的 HOMO-LUMO 能隙值小, 是由于最高占据态上的电子被激发到未占据态之后, 使得原来最高占据态的能级位置升高、未占据态能级降低. 图 4(b) 给出了这些类富勒烯团簇的 S_1 态的 HOMO-LUMO 能隙值与荧光的发射波长的关联. 总的来说, 3 种氮化硼团簇 ($B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和

$B_{36}N_{36}$) 随尺寸增加, S_1 态能隙增大、荧光波长发生蓝移; 对于具有相同尺寸而不同元素组成的 $B_{12}N_{12}$, $Al_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ 和 $B_{12}P_{12}$ 团簇, S_1 态能隙随着同族元素半径的增大而减小, 荧光波长发生红移. 由此可见, 这些化合物团簇具有更大的空间 (尺寸和元素组成) 来调控能隙和发光性质, 相比于碳富勒烯, 我们考虑的 6 种类富勒烯团簇在紫外或可见光激发下, 能够发射红色至紫色区间的荧光, 展现出更丰富的荧光颜色, 是潜在的发光材料. 鉴于它们良好的稳定性、无毒性, 有可能用于显示、温度或分子传感器、医学上的生物成像和标记等领域^[56].

3.3 类富勒烯团簇的 TADF 性能

在热激活条件下, $S_1 \rightarrow T_1$ 态的系间窜越 (inter-system crossing, ISC) 和 $T_1 \rightarrow S_1$ 态的反系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 是两个重要的非辐射过程, 能够将三重态激子转化为单重态激子, 从而提高 $S_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁的内量子效率^[46]. 反系间窜越速率 K 主要由 S_1 态和 T_1 态的能量差 ΔE_{ST} 、自旋轨道耦合及 S_1 态的重组能 λ_S 决定, 可以通过半经验的 Marcus 速率公式来计算^[57–60]:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi k_B T \lambda}} \exp \left[-\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda)^2}{4\pi k_B T \lambda} \right], \quad (3)$$

式中: k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度 (这里设为 300 K); V 为自旋轨道耦合常数, 可通过使用具有有效电荷近似的 Breit-Pauli 自旋-轨道哈密顿量的 PySOC 程序计算得到^[61]; λ_S 为重组能, 定义为单重激发态下分子结构由 S_1 态构型变化至 T_1 态构型所引起的能量弛豫,

$$\lambda_S = E_{S_1}(T_1\text{-geometry}) - E_{S_1}(S_1\text{-geometry}). \quad (4)$$

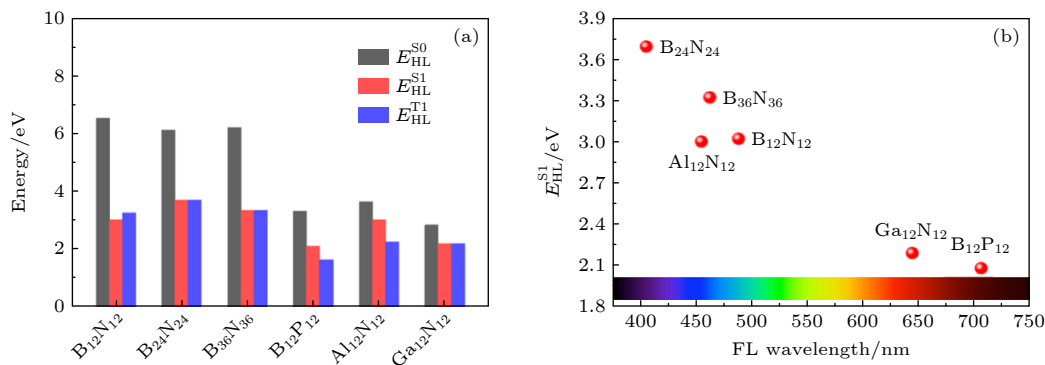


图 4 (a) 类富勒烯团簇的基态 ($E_{HL}^{S_0}$)、激发单重态 ($E_{HL}^{S_1}$) 和三重态的 HOMO-LUMO 能隙 ($E_{HL}^{T_1}$); (b) 发射波长与 $E_{HL}^{S_1}$ 的关系图
Fig. 4. (a) Histogram of HOMO-LUMO gaps of the ground state ($E_{HL}^{S_0}$), excited singlet state ($E_{HL}^{S_1}$) and triplet state for the fullerene-like clusters ($E_{HL}^{T_1}$); (b) relationship between emission wavelength and $E_{HL}^{S_1}$.

系间窜越速率 K' 的计算公式与 (3) 式形式相似, 其中 S_1 态和 T_1 态的能量差定义为 $\Delta E_{ST} = E_{T_1} - E_{S_1}$ [45], 重组能 (λ_T) 定义为三重激发态下分子结构由 T_1 态构型变为 S_1 态构型所引起的能量弛豫, 即 $\lambda_T = E_{T_1}(S_1\text{-geometry}) - E_{T_1}(T_1\text{-geometry})$. 根据上述公式, 系间窜越和反系间窜越速率随 ΔE_{ST} 的增大而减小, 随 V 的增大而增大, 重组能较小时随 λ_S 或 λ_T 的增大而增大.

我们计算了 6 种类富勒烯团簇的系间窜越和反系间窜越过程的相关物理参数, 总结在表 2 中. 可以看出, 这些笼型团簇均具有较小的 ΔE_{ST} 值, 在 0.14—0.29 eV 范围, 低于 C_{60} 和 C_{70} 的 ΔE_{ST} (计算值分别为 0.37 eV 和 0.36 eV [62], 实验测量值分别为 0.36 eV 和 0.30 eV) [19,21], 有利于反系间窜越和 TADF 过程. 这些团簇的自旋-轨道耦合常数在 2.30×10^{-3} — 9.86 cm^{-1} 范围, 其中 $Ga_{12}N_{12}$ 的 V 值最大. 另外, 这些类富勒烯团簇具有很高的稳定性, 其激发态结构相对基态变化非常微小, 且不随自旋多重度有明显变化, 导致 S_1 态和 T_1 态之间的重组能较小, 在 3.00×10^{-4} —0.15 eV 范围. 基于此, 由 (3) 式计算所得这些团簇体系中 $Al_{12}N_{12}$ 的系间窜越速率最大为 $2.09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 与 C_{60} ($1.34 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) 相近, 低于 C_{70} 的系间窜越速率 ($2.04 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) [62], $Ga_{12}N_{12}$ 的反系间窜越速率最大为 $5.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 表明 $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 可能具有 TADF 效应.

3.4 类富勒烯团簇激发特性分析

氮化硼笼型团簇的低 ΔE_{ST} 值可以通过它们的前线轨道分布来理解. 图 2 为 6 种类富勒烯团簇的基态 HOMO 和 LUMO 的电子云分布, 明显地, HOMO 和 LUMO 的电子云分别分布于不同元素

上. 对于 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和 $B_{36}N_{36}$ 团簇, 它们基态的 HOMO 轨道均匀地分布在 N 原子上, 而 LUMO 则均匀地分布在 B 原子上; 类似地, 对于 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇, 它们 HOMO 轨道主要分布在 P 或 N 原子上, 而 LUMO 主要分布在 B, Al, Ga 原子上. 这种独特的化合物笼型团簇结构将 HOMO 和 LUMO 从空间上分离, 能够有效地降低 HOMO-LUMO 波函数的重叠. 根据 ΔE_{ST} 和 HOMO-LUMO 波函数的重叠积分公式 [63]:

$$\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1} = 2J, \quad (5)$$

式中 J 为电子之间的交换能, 由 HOMO-LUMO 的重叠积分决定. HOMO 和 LUMO 在空间上的分离使得重叠积分较小, ΔE_{ST} 降低, 从而使反系间窜越和 TADF 过程更容易发生. 这个策略在设计有机分子 TADF 材料中已被广泛采用, 通过引入电子供体和受体单元来分离 HOMO 和 LUMO 轨道, 供体和受体单元的相对扭转角度对轨道重叠程度和 ΔE_{ST} 有一定的影响 [11,14]. 而本文考虑的类富勒烯团簇因具有特殊的化合物结构也能使 HOMO 和 LUMO 在空间上分离, 并且由于笼状结构的稳定性, 轨道重叠程度受结构扰动的影响不大.

为了进一步表征类富勒烯团簇的激发态特性, 我们还利用 Multiwfn 程序包分析了激发态下空穴和电子的密度分布 [64,65]. 如图 5 所示, 对于 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{36}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇, 这 5 个团簇的 S_1 态的空穴和电子分别出现在不同的元素上, 即在 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ 和 $B_{36}N_{36}$ 团簇中, 电子主要分布在 B 原子上, 空穴则主要分布在 N 原子上; 对于 $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇, 电子主要分布在 Al 和 Ga 原子上, 而空穴则主要分布在 N 原子上. 激发态 S_1 上电子和空穴的分布在空间上分离, 说明

表 2 6 种类富勒烯团簇的激发态性质, 包括 S_1 态的发射波长 (λ_{ex})、HOMO-LUMO 能隙 ($E_{HL}^{S_1}$)、激发能 (E_{S_1})、 S_1 态和 T_1 态的能量差 (ΔE_{ST})、自旋-轨道耦合常数 (V)、以及重组能 (λ_S , λ_T)

Table 2. Excited-state properties of six fullerene-like clusters, including emission wavelength (λ_{ex}), HOMO-LUMO gap ($E_{HL}^{S_1}$), and emission energy of S_1 state (E_{S_1}), energy difference between the S_1 and T_1 state (ΔE_{ST}), spin-orbit coupling constant (V), and recombination energy of S_1 state and T_1 state (λ_S , λ_T).

Fullerene-like clusters	λ_{ex}/nm	$E_{HL}^{S_1}/\text{eV}$	E_{S_1}/eV	$\Delta E_{ST}/\text{eV}$	V/cm^{-1}	λ_S/eV	λ_T/eV
$B_{12}N_{12}$	488.38	3.02	2.54	0.25	0.70	7.0×10^{-3}	3.0×10^{-4}
$B_{24}N_{24}$	405.36	3.69	3.06	0.25	0.01	1.3×10^{-2}	1.2×10^{-2}
$B_{36}N_{36}$	462.40	3.32	2.68	0.27	0.26	8.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}
$B_{12}P_{12}$	706.93	2.08	1.75	0.29	0.07	2.3×10^{-2}	0.14
$Al_{12}N_{12}$	455.83	3.00	2.72	0.27	0.29	6.8×10^{-2}	0.15
$Ga_{12}N_{12}$	644.47	2.19	1.92	0.14	9.86	1.9×10^{-2}	3.0×10^{-3}

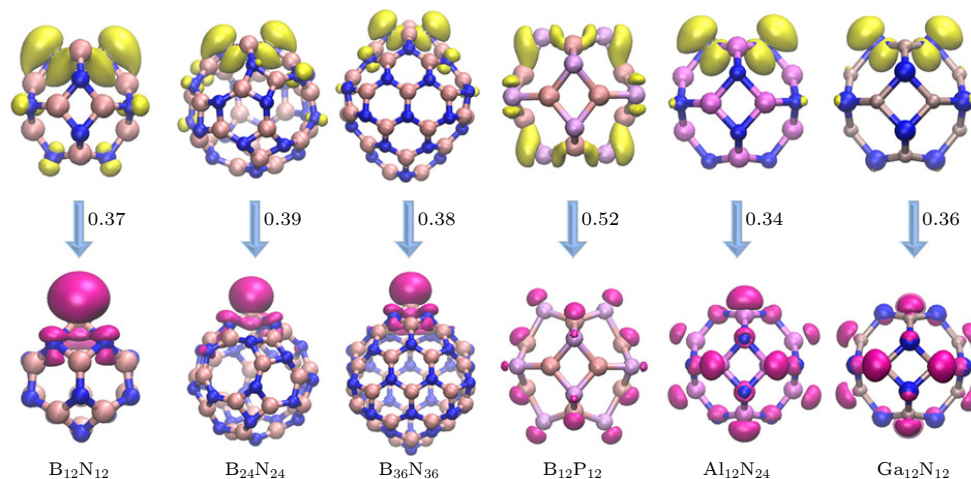


图 5 类富勒烯团簇 S_1 态的空穴 (黄色) 和电子 (粉色) 密度分布. 数字给出空穴和电子波函数的重叠值, 等值面设为 0.04 a.u.

Fig. 5. Electron (magenta) and hole (yellow) density distributions for the excited singlet state of fullerene-like clusters. The overlap between hole and electron wavefunctions are given for each cluster, with an isosurface value of 0.04 a.u.

这些团簇具有明显的电子转移 (charge-transfer) 激发特性^[66]. 而在 $B_{12}P_{12}$ 团簇, 电子和空穴均匀地分布于整个团簇, 没有明显的空间分离特征, 即表现出局域激发特征 (locally excited-state). 为了进一步证实这类团簇的激发特性, 我们对 S_1 态的空穴和电子在全空间中的分布特征进行了定量描述, 计算了 S_1 和 T_1 态下空穴和电子波函数的重叠程度 (S_r), 空穴和电子质心之间的距离指数 (Δr), 以及空穴和电子的分离程度指数 (t), 具体定义见补充材料 (online). 与图 5 一致, $B_{12}P_{12}$ 激发态的空穴和电子波函数的重叠程度较大 ($S_r > 0.5$ a.u.), 空穴和电子质心之间的距离较小 ($\Delta r < 0.1$ Å), 且空穴和电子的分离程度指数为负 ($t < 0$ 表示空穴和电子没有显著分离), 属于局域激发特征; 而其他 5 种团簇激发态的空穴和电子波函数的重叠程度只有 0.35—0.39 a.u., 空穴和电子质心间距较大, 在 1.51—2.33 Å 范围, 空穴和电子的分离程度指数 $t > 0$, 显示出电荷转移特征.

4 结 论

本文利用第一性原理计算研究了 6 种类富勒烯团簇的发光性质, 包括实验报道的具有不同尺寸的氮化硼团簇 $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{36}$, 以及对 $B_{12}N_{12}$ 进行元素替换所得的 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ 和 $Ga_{12}N_{12}$ 团簇. 在 HSE06 杂化泛函描述下, 这些团簇的 HOMO-LUMO 能隙在 2.83—6.54 eV 范围, 吸收峰位置主要在紫外光区间, 而荧光发射波长均在可

见光范围 405.36—706.93 nm, 包括红光 ($B_{12}P_{12}$)、橙光 ($Ga_{12}N_{12}$)、蓝光 ($B_{12}N_{12}$, $B_{36}N_{36}$ 和 $Al_{12}N_{12}$)、紫光 ($B_{24}N_{24}$). 这些笼型团簇的发光峰位置与激发态 HOMO-LUMO 能隙有一定的关联: 3 种氮化硼团簇的能隙随尺寸增加而增大、发射波长发生蓝移; 对于具有相同尺寸而不同元素组成的 $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ 和 $B_{12}N_{12}$ 团簇, 能隙随同族元素半径的增大而减小, 发射波长发生红移. 另外, 这些化合物团簇的特殊结构使得 HOMO 和 LUMO 轨道分布在不同元素上, 导致团簇的单重激发态和三重激发态之间的能量差较小, 有利于反系间窜越和热激活延迟荧光过程. 这些理论结果揭示了氮化硼等类富勒烯团簇的激发态特性, 为精准调控其发光性质提供了重要指导. 鉴于它们的可制备性、高稳定性、无毒性、较大的能隙和可见光发射荧光光谱, 这些类富勒烯团簇是潜在的发光材料, 可能用于显示、生物检测、医学等领域.

感谢大连理工大学超级计算中心和鸿之微提供的计算支持.

参考文献

- [1] Baleizao C, Berberan-Santos M N 2008 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1130** 224
- [2] Dos Santos P L, Etherington M K, Monkman A P 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 4842
- [3] Parker C A, Hatchard C G 1961 *Trans. Faraday Soc.* **57** 1894
- [4] Lam S K, Lo D 1997 *Chem. Phys. Lett.* **281** 35
- [5] Wolf M W, Legg K D, Brown R E, Singer L A, Parks J H 1975 *J. Am. Chem. Soc.* **97** 4490

- [6] Maciejewski A, Szymanski M 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 6314
- [7] Yusa S, Kamachi M, Morishima Y 1998 *Photochem. Photobiol.* **67** 519
- [8] Nickel B, Klemp D 1993 *Chem. Phys.* **174** 297
- [9] Nickel B, Klemp D 1993 *Chem. Phys.* **174** 319
- [10] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [11] Sato K, Shizu K, Yoshimura K, Kawada A, Miyazaki H, Adachi C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 247410
- [12] Tanaka H, Shizu K, Miyazaki H, Adachi C 2012 *Chem. Commun.* **48** 11392
- [13] Lee J, Shizu K, Tanaka H, Nomura H, Yasuda T, Adachi C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4599
- [14] Liu L, Wei Q, Cheng Y, Ma H, Xiong S, Zhang X 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 5839
- [15] Bachilo S M, Benedetto A F, Weisman R B, Nossal J R, Billups W E 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 11265
- [16] Arbohast J W, Foote C S 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 8886
- [17] Wasielewski M R, O'Neil M P, Lykke K R, Pellin M J, Gruen D M 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2774
- [18] Argentine S M, Kota K T, Francis A H 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 11762
- [19] Berberan-Santos M N, Garcia J M M 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 9391
- [20] Wang Y 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 764
- [21] Salazar F A, Fedorov A, Berberan-Santos M N 1997 *Chem. Phys. Lett.* **271** 361
- [22] Anthony S M, Bachilo S M, Weisman R B 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10674
- [23] Li X 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 1792
- [24] Augusto V, Baleizão C, Berberan-Santos M N, Farinha J P S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 1192
- [25] Zhao J, Du Q, Zhou S, Kumar V 2020 *Chem. Rev.* **120** 9021
- [26] Zhao J, Ma L, Tian D, Xie R 2008 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5** 7
- [27] Oku T, Nishiwaki A, Narita I 2004 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5** 635
- [28] Oku T, Nishiwaki A, Narita I, Gonda M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 620
- [29] Oku T, Nishiwaki A, Narita I 2004 *Solid State Commun.* **130** 171
- [30] Oku T, Narita I, Nishiwaki A 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 369
- [31] Oku T, Kuno Masaki, Narita I 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 940
- [32] Fowler P W, Heine T, Mitchell D, Schmidt R, Seifert G 1996 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** 2197
- [33] Oku T, Hirano T, Kuno M, Kusunose T, Niihara K, Suganuma K 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **74** 206
- [34] Runge E, Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [35] Marques M A L, Gross E K U 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 427
- [36] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. 2016 *Gaussian 16* (Revision A. 03) (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.)
- [37] Hongzhiwei Technology, Device Studio, Version 2021 A, China. 2021. Available online: <https://iresearch.net.cn/cloud-Software> (accessed on 21 January 2022)
- [38] Shuai Z 2020 *Chin. J. Chem.* **38** 1223
- [39] Wu X, Liang X, Du Q, et al. 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 354002
- [40] Wu X, Zhou S, Huang X, Chen M, Bruce King R, Zhao J 2018 *J. Comput. Chem.* **39** 2268
- [41] Sai L, Wu X, Gao N, Zhao J, Bruce King R 2017 *Nanoscale* **9** 13905
- [42] Wu X, Sai L, Zhou S, Zhou P, Chen M, Springborg M, Zhao J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 12959
- [43] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [44] Lambrecht W R L, Segall B 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9289
- [45] Zhu Q, Guo X, Zhang J 2019 *J. Comput. Chem.* **40** 1578
- [46] Peng Q, Fan D, Duan R, Yi Y, Niu Y, Wang D, Shuai Z 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 13448
- [47] Vincenzo S, Pagliai M, Ciabini L, Cardini G 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 11192
- [48] Kumar K S, Patnaik A 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 1182
- [49] Chen X K, Tsuchiya Y, Ishikawa Y, Zhong C, Adachi C, Brédas J L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702767
- [50] Taffet E J, Olivier Y, Lam F, Beljonne D, Scholes G D 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1620
- [51] Saigo M, Miyata K, Tanaka S, Nakanotani H, Adachi C, Onda K 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2475
- [52] Kasha M 1950 *Discuss. Faraday Soc.* **9** 14
- [53] Yuan F, Yuan T, Sui L, Wang Z, Xi Z, Li Y, Li X, Fan L, Tan Z, Chen A, Jin M, Yang S 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [54] Palit D K, Sapre A V, Mittal J P, Rao C N R 1992 *Chem. Phys. Lett.* **195** 1
- [55] Sun Y P, Wang P, Hamilton N B 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6378
- [56] Khandelwal P, Poddar P 2017 *J. Mater. Chem. B* **5** 9055
- [57] Marcus R A 1956 *J. Chem. Phys.* **24** 966
- [58] Marcus R A Sutin N 1985 *Biochim. Biophys. Acta* **811** 265
- [59] Marcus R A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 599
- [60] Samanta P K, Kim D, Coropceanu V, Brédas J L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4042
- [61] Gao X, Bai S, Fazzi D, Niehaus T, Barbatti M, Thiel W 2017 *J. Chem. Theory Comput.* **13** 515
- [62] Liu Y, Lin M, Zhao Y 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 1145
- [63] Turro, N J 1991 *Modern Molecular Photochemistry* (Sausalito, CA: University Science Books) p29
- [64] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [65] Liu Z, Lu T, Chen Q 2020 *Carbon* **165** 461
- [66] Grabowski Z R, Rotkiewicz K 2003 *Chem. Rev.* **103** 3899

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters*Yang Xiao-Wei She Jie Zhou Si[†] Zhao Ji-Jun*(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian**University of Technology), Ministry of Education, Dalian 116024, China)*

(Received 29 December 2021; revised manuscript received 22 January 2022)

Abstract

Thermally activated delayed fluorescence (TADF), a unique molecular fluorescence mechanism, plays a key role in designing emitters of high efficiency. Carbon fullerenes such as C_{60} and C_{70} exhibit strong TADF with intensity even higher than that of the prompt fluorescence, owing to their long lifetimes of triplet state and modest singlet-triplet energy gaps. Thus, there arises the intriguing question whether other fullerene-like clusters can also have fluorescence and host the TADF effect. In this work, by time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations, we explore the excited-states of the experimentally reported boron nitride cage clusters $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$ and $B_{36}N_{36}$, as well as compound clusters $B_{12}P_{12}$, $Al_{12}N_{12}$ and $Ga_{12}N_{12}$ with the same geometry as $B_{12}N_{12}$. Using the HSE06 hybrid functional, the predicted energy gaps of these fullerene-like clusters are obtained to range from 2.83 eV to 6.54 eV. They mainly absorb ultraviolet light, and their fluorescence spectra are all in the visible range from 405.36 nm to 706.93 nm, including red, orange, blue, and violet emission colors. For the boron nitride cages, the energy gap of excited states increases with the cluster size increasing, accompanied by a blue shift of emission wavelength. For the clusters with $B_{12}N_{12}$ geometry and different elemental compositions, the excited energy gap decreases as the atomic radius increases, resulting in a red shift of emission wavelength. In addition, the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of these compound cage clusters are distributed separately on different elements, resulting in small overlap between HOMO and LUMO wavefunctions. Consequently, these fullerene-like clusters exhibit small singlet-triplet energy differences below 0.29 eV, which is beneficial for the intersystem crossing between the excited singlet state and triplet state, and hence promoting the TADF process. Our theoretical results unveil the fluorescence characteristics of cage clusters other than carbon fullerenes, and provide important guidance for precisely modulating their emission colors by controlling the cluster sizes and elemental compositions. These experimentally feasible fullerene-like compound clusters possess many merits as fluorophors such as outstanding stabilities, non-toxicity, large energy gap, visible-light fluorescence, and small singlet-triplet energy gap. Therefore, they are promising luminescent materials for applications in display, sensors, biological detection and labelling, therapy, and medicine.

Keywords: fullerene-like clusters, excited singlet state, excited triplet state, fluorescence, reverse intersystem crossing, thermally activated delayed fluorescence

PACS: 36.40.Mr, 36.40.Vz, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.71.20212426

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974068, 91961204).

[†] Corresponding author. E-mail: sizhou@dlut.edu.cn