

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520100153684

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

复杂分子体系中电荷/能量转移的动力学理论

Theories on Dynamics of Charge and Energy Transfer in
Complex Molecular Systems

钟 欣 欣

指导教师姓名: 赵 仪 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 5 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

| | |
|--------------------------------|------|
| 摘要 | VII |
| Abstract | VIII |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 参考文献..... | 5 |
| 第二章 含时波包扩散方法 | 11 |
| 2.1 前言 | 11 |
| 2.2 理论方法 | 13 |
| 2.3 数值测试 | 18 |
| 2.3.1 位能的波动..... | 18 |
| 2.3.2 电子耦合强度的波动..... | 23 |
| 2.3.3 位能与电子耦合强度同时波动 | 25 |
| 2.3.4 指数型相关函数引起的电子耦合强度波动 | 27 |
| 2.4 结论 | 28 |
| 参考文献..... | 30 |
| 第三章 双芬分子三重激发态能量转移的理论研究..... | 36 |
| 3.1 研究背景 | 36 |
| 3.2 计算方法 | 39 |
| 3.2.1 重组能的计算方法 | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2 电子耦合强度的计算方法 | 43 |
| 3.2.3 应用含时波包扩散方法计算能量转移速率的方法 | 44 |
| 3.3 结果与讨论 | 45 |
| 3.3.1 重组能 | 45 |
| 3.3.2 电子耦合强度 | 47 |
| 3.3.3 能量转移速率 | 50 |
| 3.4 结论 | 55 |
| 参考文献..... | 56 |
| | |
| 第四章 N型有机半导体材料中电荷迁移率的理论预测：以并苯醌衍生物为例 | 62 |
| 4.1 前言 | 62 |
| 4.2 计算方法 | 65 |
| 4.3 并苯醌衍生物有机半导体的计算结果与讨论 | 65 |
| 4.3.1 电子结构计算 | 65 |
| 4.3.2 电荷迁移率的预测 | 70 |
| 4.4 总结 | 74 |
| 附录..... | 76 |
| 参考文献..... | 79 |
| | |
| 第五章 非马尔可夫随机薛定谔方程..... | 84 |
| 5.1 引言 | 84 |

| | |
|---|------------|
| 5.2 理论方法 | 86 |
| 5.2.1 相干态表象下的载流子波函数 | 87 |
| 5.2.2 载流子波函数的时间演化方程 | 88 |
| 5.2.3 随机波动力 $F(t)$ 的性质及 $A(t, \tau)$ 的表达式 | 89 |
| 5.2.4 复数随机波动力 $F(t)$ 的表达式 | 91 |
| 5.3 数值测试 | 93 |
| 5.4 结论 | 100 |
| 参考文献 | 101 |
| 第六章 总结与展望 | 105 |
| 参考文献 | 109 |
| 攻读博士学位期间的研究成果 | 112 |
| 致 谢 | 113 |

CONTENTS

| | |
|---|-------------|
| Chinese Abstract | VII |
| English Abstract..... | VIII |
| Chapter 1 Introduction..... | 1 |
| References | 5 |
| Chapter 2 Time-Dependent Wavepacket Diffusion Method | 11 |
| 2.1 Introduction | 11 |
| 2.2 Methodology..... | 13 |
| 2.3 Numerical tests | 18 |
| 2.3.1 Fluctuation of site energies | 18 |
| 2.3.2 Fluctuation of electronic couplings | 23 |
| 2.3.3 Fluctuations of both site energies and electronic couplings..... | 25 |
| 2.3.4 Fluctuation from an exponential correlation function of electronic couplings..... | 27 |
| 2.4 Conclusion..... | 28 |
| References | 30 |
| Chapter 3 Theoretical Investigation on Triplet Excitation Energy Transfer in Fluorene Dimer..... | 36 |
| 3.1 Introduction | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2 Computational methods | 39 |
| 3.2.1 Computational methods for reorganization energy..... | 39 |
| 3.2.2 Computational methods for electronic coupling..... | 43 |
| 3.2.3 The energy transfer rate from time-dependent wavepacket diffusion method..... | 44 |
| 3.3 Results and discussion | 45 |
| 3.3.1 Reorganization energy..... | 45 |
| 3.3.2 Electronic coupling..... | 47 |
| 3.3.3 Energy transfer rate..... | 50 |
| 3.4 Conclusion | 55 |
| References | 56 |
| | |
| Chapter 4 Charge Mobilities of n-Type Organic Semiconduc- tors from Time-Dependent Wavepacket Diffusion Method: Pen- tacenequinone Derivatives | 62 |
| 4.1 Introduction | 62 |
| 4.2 Calculated methods | 65 |
| 4.3 Results and discussion for Pentacenequinone Derivatives | 65 |
| 4.3.1 Electronic structure calculation..... | 65 |
| 4.3.2 Prediction of charge mobilities..... | 70 |
| 4.4 Conclusion | 74 |
| Appendix | 76 |
| References | 79 |

| | |
|--|----------------|
| Chapter 5 Non-Markovian Stochastic Schrödinger Equation..... | 84 |
| 5.1 Introduction | 84 |
| 5.2 Methodology..... | 86 |
| 5.2.1 The carrier wavefunction in the coherent state representation | 87 |
| 5.2.2 The time evolution equation for carrier wavefunction..... | 88 |
| 5.2.3 The properties of random fluctuations $F(t)$ and the expression of $A(t, \tau)$.. | 89 |
| 5.2.4 The generation of complex-valued random fluctuations $F(t)$ | 91 |
| 5.3 Numerical tests | 93 |
| 5.4 Conclusion..... | 100 |
| References | 101 |
| Chapter 6 Summary and Prospect..... | 105 |
| References | 109 |
| Publications | 112 |
| Acknowledgements..... | 113 |

摘要

复杂体系量子动力学理论方法的发展和应用一直是学术界研究的热点和难点之一，尤其是近年来发展起来的有机半导体器件中电荷及能量转移对该领域的理论方法提出了新挑战。该类体系中强的电声耦合作用和载流子相干运动，使得较成熟的相干能带理论和局域蛙跳模型均无法直接应用，导致人们对载流子迁移机理的理解还存在争议。因此，本论文针对有机半导体载流子迁移机理这一问题，发展了一种新的波包扩散方法，尝试将载流子能带和蛙跳传输统一起来解释其运动规律，并结合电子结构计算预测真实分子体系中的载流子运动和迁移率。论文主要内容如下：

首先，我们把核运动对分子单元的能量（位能）和分子间电子耦合强度的效果作为实数随机涨落，发展了含时波包扩散的新方法。数值模拟揭示该方法在研究对称体系中载流子动力学时，能够得到与严格量子力学方法较一致的结果，同时可以观测到载流子迁移率从能带到蛙跳模型转变的过程。更重要的是数值计算的有效性，使得该方法可以扩展到具有纳米尺度的量子体系中。

然后，结合电子结构计算，我们将含时波包扩散方法应用于理论预测茈二聚体的三重激发态能量转移动力学和并苯醌衍生物同分异构体晶体的电荷迁移率两个具体有机分子中。在能量转移体系中，我们发现分子位能的波动会较大程度地增加两个茈分子间的能量转移速率，而电子耦合强度涨落的加入将导致能量转移速率有所减小。而对晶体电荷迁移率的理论预测表明：尽管载流子呈现能带传输机制，但其机理仍然满足蛙跳模型，原因来自于核运动的隧穿效应而非电荷的相干运动。

尽管发展的含时波包扩散模型具有很多优点，但该方法在描述具有给体-受体的有机光电器件（非对称体系）中载流子运动时，与混合的量子-经典动力学方法一样，不能满足精细平衡原理。因此，我们进一步将核运动考虑为复数随机涨落，拓展了含时波包方法，发现载流子动力学可以通过有限温度下的非马尔可夫随机薛定谔方程获得。用于描述非对称自旋-玻色子模型和真实Fenna-Matthews-Olson体系中载流子运动的结果表明改进的含时波包方法可以准确预测其动力学过程，而其中的非马尔可夫效应和复数随机力都是保证满足精细平衡原理的必要条件。我们进一步的工作是将该方法推广到具体应用中。

关键词：载流子转移；含时波包扩散；精细平衡原理；随机薛定谔方程

Abstract

Quantum dynamics theory in complex systems is one of hot topics in theoretical chemistry because it meets a challenge in numerical performance. Meanwhile, such a kind of theory is urgently needed in the explanation of mechanism for carrier transfer in organic semiconductors. In these systems, the well-developed band-like theory and hopping-type model cannot be straightforwardly applied to their carrier dynamics because of the strong carrier-phonon couplings as well as a coherent property of carrier motions. Focusing on this problem, this thesis aims to develop a new wavepacket diffusion approach, to unify the carrier band-like and hopping-type models and clarify the mechanism of carrier motions. Furthermore, the thesis tries to combine the developed model with electronic structure calculations to investigate the carrier dynamics in realistic organic semiconductors. The contents of the thesis are as follows:

Taking the electron-phonon interactions in both site energies and electronic couplings as the time-dependent real-valued fluctuations, we propose a time-dependent wavepacket diffusion (TDWPD) method to deal with carrier dynamics in organic crystals. In numerical demonstrations with model systems, it is found that the proposed method can predict the consistent carrier dynamics with the rigorous quantum approaches for symmetric systems, and it is also successful to describe the carrier mobility feature crossover from the band-like to hopping-type motions. More importantly, the TDWPD can be easily applied to nano-scale molecular systems with thousands of sites.

We then combine electron structure calculations with the TDWPD method to investigate the triplet-triplet energy transfer (TTET) in fluorene dimer and predict the charge mobilities of two n-type pentacenequinone derivative organic semiconductors. In the example of energy transfer, it is found that the fluctuations of site energies significantly enhance the TTET rate, while the incorporation of electronic coupling fluctuation slows down the TTET process in fluorene dimer. In the prediction of charge mobilities, we have proposed the mechanism of carrier motion with band-like property which is caused by the nuclear tunneling effect rather than the coherent motion of carrier.

Similar to conventional mixed quantum-classical dynamics methods, the TDWPD does not satisfy the detailed balance principle. To overcome this deficiency, we further consider the nuclear motions as complex fluctuations. In this case, the carrier dynamics can be described by non-Markovian stochastic Schrödinger equation (NMSSE) at finite temperatures. The accuracy of this modified TDWPD has been further demonstrated by the numerical simulations of carrier dynamics in a spin-boson model and a realistic Fenna-Matthews-Olson complex. The results reveal that both the time-dependent complex-valued random fluctuations and non-Markovian effect are essential to guarantee the detailed balance and correctly describe carrier dynamics. The modified approach would have broad applications to investigate charge transfer and separation in donor-acceptor organic photovoltaic molecular devices.

Key Words: Carrier transfer; Time-dependent wavepacket diffusion method; Detailed balance principle; Stochastic Schrödinger equation

第一章 绪论

载流子（电荷/能量）转移是最简单、最基本也是最普遍的一种化学行为，广泛存在于物理、化学、材料、生命及信息等科学领域中，近年来引起科学家们的广泛关注^[1-11]。如电荷转移是电化学基本过程中的氧化还原反应、有机电子器件中的电子输运等过程的重要环节；从微观化学反应中的原子碰撞到日常生活中的热传导均有能量的转移与传递；生物体系赖以生存所必需的光合作用、有机太阳能电池工作时都不可避免地存在电荷与能量转移。因此，要提高电子设备的电荷迁移率，理论上研究并正确预测其电荷传输机理起着不可或缺的重要作用；能量转移理论的研究将有助于提高最近研究热点光合作用体系中的光电转换效率。

对无机半导体而言，载流子呈现连贯性能带式传输的性质，可以用能带模型^[12-15]很好地描述其中的电荷/能量迁移机制；在有机半导体中，当晶格振动足够强导致载流子类似极化子时，载流子一般局域在单个分子单元上，电荷/能量转移常常是从一个分子单元跳跃到邻近的另一个分子单元上，其传输性质可以用蛙跳模型^[1, 7, 16-18]进行正确的预测。然而，通过蛙跳机理计算得到的载流子迁移率远远小于能带传输机理的预测值，尽管如此，有机光电材料因其原料来源广泛、成本低及易加工等优点，已引起国内外学术界和工业界的广泛关注^[19-24]。因此，要充分利用有机材料的优点，首先要解决的重要问题是提高具有蛙跳机理的有机材料的载流子迁移率，其中最直接的方法即是提高载流子蛙跳转移的速率。理论上对这种速率的描述始于1956年罗道夫-阿瑟-马库斯（Rudolph Arthur Marcus）在“关于包含电子转移的氧化-还原反应理论I”论文^[25]中提出的电子转移反应理论（即Marcus理论^[26, 27]）。在高温近似及两个分子单元（给体与受体）间电子耦合强度较弱时，Marcus公式给出了给体与受体之间电荷转移速率的计算方法，尽管存在上述明显的限制条件，Marcus理论仍被广泛地用于预测载流子转移速率，并成功解释了实验结果，取得了较为满意的结果^[28-32]。然而，根据Marcus公式，我们了解到提高载流子转移速率最方便的一个途径是设计给体与受体间具有较大电子耦合强度的体系（典型的例子是第二和第三类有机混价体系^[33]），但是这些体系已经超出了Marcus弱电子耦合强度的限制^[34, 35]。此外，对发生在溶液中的载流子迁移，溶剂化过程起着非常重要的作用，有时甚至决定了载流子转移速率的大

小^[36]。因此，在Marcus公式的基础上，为了得到适用于任意电子耦合强度、同时考虑溶剂化效应的载流子转移速率，人们提出了各种新的理论，如描述低温电荷转移的Bixon-Jortner理论^[37]，计算溶液中电荷转移速率的Zusman公式^[38]，同时考虑溶剂化和分子振动效应的Barbara模型^[39]等。此外，近年来我们也提出了能够统一地考虑从弱到强电子耦合强度且充分考虑溶剂协同效应的计算载流子转移速率的几种理论模型^[40-42]。按照溶剂化过程的快慢，我们的理论模型分为三类：当溶剂运动非常快的时候，建议了一个覆盖任意电子耦合强度的普适的非绝热过渡态理论^[40]，数值模拟的结果表明它具有很好的稳定性和较高的准确性；对于溶剂化时间和载流子转移时间具有相同量级的情况，提出了一个量子Kramers-like理论^[41]来考虑其中的载流子转移过程；当溶剂分子的运动比分子内振动慢得多的时候，利用R-matrix和分裂算符技术提出了一个扩展的Sumi-Marcus溶剂扩散模型^[42]，该模型还能够处理涉及到化学键断裂的电荷转移过程。

随着对电荷/能量转移过程研究的不断深入，人们发现对于一些体系，分子结构的涨落对载流子转移具有重要的影响，如在蛋白质分子和晶型有机半导体等柔性体系及桥与分子单元间具有较大振幅运动的体系中^[19, 21]，电子耦合强度会随核坐标的运动发生变化（称为non-Condon效应）。此时上述各种理论已不再适用，因此一些课题组在分子动力学模拟的基础上，研究了non-Condon效应对载流子转移过程的影响，并已应用于研究DNA的分子内电荷转移及预测有机功能材料的迁移率^[43-45]。然而，分子动力学模拟因其固有的经典特性，无法考虑核运动的隧穿效应，所以基于分子动力学模拟的方法仅限于研究高温下的载流子转移过程。目前，在考虑non-Condon效应的基础上，发展低温下严格的量子动力学方法还面临巨大挑战，但是人们仍然做了很多尝试。如Medvedev和Stuchebrukhov等从分子振动能级表象出发，发展了non-Condon效应电荷转移理论^[46, 47]，然而，这种基于能级表象的方法通常仅能处理几个振动模，根本无法应用于涉及到几十甚至上百个分子振动模的有机功能材料。因此，我们从时间域相关函数的角度出发，发展了处理弱电子耦合强度体系的解析的non-Condon电荷转移速率理论^[48-51]，此方法的最大优点在于能够定性地解释non-Condon效应对电荷转移过程的影响。

我们提出的基于两态蛙跳模型的载流子转移理论已成功地解释实验结果，并且结合电子结构计算从理论上预测了多个体系的电荷转移速率^[34, 35]。此外，通过与帅等人的合作研究，我们发现将分子模型与蛙跳机理结合所预测的有机半导体载

流子迁移率与能带模型的结果具有相似性，即迁移率随温度的升高而下降^[52, 53]。尽管如此，从蛙跳机理出发，实际上已经暗示着载流子仅从一个分子单元跳跃到邻近的另外一个分子单元（即给体与受体），而忽略了载流子分布在多个分子单元（多态）上的相干转移过程（能带机理）。对于分子间电子耦合很强的体系，载流子的相干运动起着非常重要的作用，此时微扰理论框架下的蛙跳模型已不再适用。此外，人们在实验上观察到许多有机半导体的载流子迁移率随温度的升高呈现下降的趋势（属于能带传输机制^[54]），但是其中载流子的平均自由程非常短，传统的能带模型无法给出合理的解释。同时，人们还发现某些有机半导体（如萘晶型半导体^[55]）随温度的变化还表现出从能带到蛙跳机制转化的特性，因此，有机材料中的载流子迁移是蛙跳还是相干机制还没有定论，仍是目前争论的焦点之一。如Clarke和Durrant最近的综述文章指出电荷是通过蛙跳进行迁移的^[56]，而2012年Bakulin等人在Science上发表的文章却认为载流子不是通过分子间的蛙跳进行迁移，而是在离域的能带中相干传输^[57]。因此，仅从蛙跳机制出发，还不能解决目前的争论，而载流子迁移机制又是提高有机材料传输效率的关键因素，于是迫切需要发展将蛙跳和相干运动统一起来的动力学方法来找出控制载流子两种传输机制的关键因素。

然而，发展这样的动力学方法目前还面临着很大挑战，主要原因是人们不仅要考虑分子内的振动和分子间的涨落运动，还要考虑能够形成能带结构的具有纳米尺度的分子聚集体体系。尽管面临诸多困难，但是仍然有很多研究小组在此方向上进行了有意义的研究探讨，提出了多种理论计算方法^[58-72]。最近所发展的方法主要分为严格的量子动力学方法和混合的量子-经典动力学方法两类，不过这些理论模型各有其优缺点。如实时的量子蒙特卡罗方法，通过影响泛函路径积分的方法建立，是基于路径积分的离散化和记忆关联项加和的直接数值积分方法，尽管此方法是严格的量子力学理论，但是其数值积分相当困难，只能应用于研究小体系的载流子动力学^[62, 73-75]。Tanimura和Kubo针对高温半经典环境统计模型在1989年建立了级联运动方程^[61]，随后严等人对此方法进行扩展，于是出现了发展成熟的非微扰、非马尔可夫的，数值上高效以及操作简便的量子级联运动微分方程理论^[66, 76, 77]。与路径积分方法相比，级联运动方程在应用体系的范围上大大扩展了，然而，级联运动方程需要数量巨大的变量辅助密度算符，数值收敛及计算机内存的限制导致其在大体系的应用上仍然是举步维艰。上述两种严格量子力学方法都是基于约化密度矩阵发展起

来的，由此获得的密度矩阵方程常常表现出复杂的形式，数值计算需要进行多次迭代求解，因此限制了它们在大体系中的应用前景。同时，人们也尝试在约化密度矩阵中引入近似，并且得到了能够应用于大体系的近似方法，典型的且广泛用于复杂分子体系内载流子动力学的一个例子是Redfield理论^[78, 79]，可是该理论基于弱的电声相互作用，不能处理具有蛙跳机理的载流子转移过程。另外，王等人提出了多层多组态含时Hartree的方法研究体系的量子动力学性质，该方法直接处理体系总的波函数，且能正确处理大体系的载流子动力学^[64, 80-82]。不过多层多组态含时Hartree方法中可选参数太多，应用起来非常复杂。此外，Troisi等人发展了混合量子-经典的方法来研究复杂分子体系中的载流子动力学^[15, 44, 69, 83]，他们将载流子动力学用量子的方法进行处理，晶格振动的影响作用来自于经典分子动力学，基于此，该方法是目前流行的并且可以处理具有纳米尺度材料的方法，但是由于对分子核运动采取经典描述，导致载流子在给定温度下不能满足精细平衡原理，不适用于量子效应较强的低温载流子迁移，也无法处理非对称体系（如界面处）的载流子转移过程。

综合上述所有分析，严格的量子方法或半经典的处理方法都存在一些无法避免的缺点，因此本论文主要致力于研究简单易于数值实现、方便应用于实际大分子体系且包含或部分包含晶格振动量子效应的复杂分子体系中电荷/能量转移的动力学理论。基于此，本论文主要分为以下几个部分来展开：第二章主要阐述了我们发展的包含实数波动力的含时波包扩散方法^[84]，该方法可以正确处理对称有机半导体材料中的电荷/能量转移；通过与电子结构计算相结合，将含时波包扩散方法应用于调查双芴分子中的三重激发态能量转移过程^[85]及预测N型有机半导体材料中的电荷迁移率^[86]，其详细介绍及数值模拟结果见第三章与第四章；在第五章中，对仅适用于对称体系的方法进行扩展，进一步引入复数波动力，提出了改进的含时波包扩散方法，即同时可处理对称或非对称体系的非马尔可夫随机薛定谔方程^[87]；最后在第六章中，我们对本论文的工作进行了总结，并对今后的工作进行了初步展望。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库