

·“双清论坛”专题：理论化学家视角中的仪器创制·

面向激发态结构与过程的计算化学软件发展

李文强 帅志刚*

(清华大学化学系, 北京 100084)

[摘要] 自20世纪50年代起,人们就认识到发展计算方法与软件是理论化学研究的重要任务。实际上,化学的微观规律是已知的,即量子力学与统计力学,但由于化学问题的复杂性,几乎所有的问题都难以用解析模型求解。因此,复杂体系的计算方法与软件为理论化学研究的重点。长期以来,理论化学研究均面向基态,但由于光电功能材料,特别是与能源环境相关的研究需要,激发态问题近年来受到了广泛关注。对于激发态结构的计算,我们发展了对称化的密度矩阵重正化群方法,改进了耦合簇运动方程及其线性/非线性响应方法;并针对激发态过程,如电子激发态辐射/无辐射跃迁、电荷传输等与光电功能相关的问题,发展了计算发光效率、光谱、载流子迁移率的软件包—MOMAP。

[关键词] 计算化学软件;光物理性质;载流子迁移率

1 引言

原创性的科学发现经常与原创性的方法密切相关,对于实验化学来说,创制新的仪器是获得原创性成果的有效途径,理论化学的仪器就是计算化学软件。国际上大约在上世纪50年代开始开发计算化学软件。在60年代,IBM成立了计算化学实验室,依托其最先进的计算设备,一举成为当时计算化学的中心,中心主任 Enrico Clementi 博士从一开始就倡导从头算(Ab initio),即不需要任何可调的参数,以求实现可预测的量子化学计算。当时的主流研究方向是发展半经验的计算模型:人们往往认为只需要定性的趋势就够了,加一些可调的参数更具有普适性。但是,以 Clementi 为代表的计算化学先驱们认为,只有做到了从头算,才具有可预测性,这是计算化学区别于其他学科的一个重要核心。IBM 坚持开源、免费的程序发展思想约30年,培养了一大批杰出的理论计算化学人才,包括 MOLCAS^[1]的创始人 Bjorn Roos, HONDO 的创始人 Michel Dupuis,以及聚合物量子化学学派的 Jean-Marie André 等。70年代的代表程序是 John Pople 等人发展的高斯系列^[2],走了一条成功的但经常引起争议的商

业化道路,其臭名昭著的“黑名单”(禁止使用高斯程序)包括了众多的高斯前期核心成员。国际上,典型的量子化学研究小组都需要一个程序平台,即基本的量子化学工具库如:原子基组、各类积分、自洽场、结构优化、电子相关初步等。一旦上了黑名单,就意味着无法开展量子化学研究了。迫于无奈,John Pople 率领 Peter Gill、Martin Head-Gordon 等弟子们从头开始再写一遍量子化学的基础部分,然后再往前继续发展,这便是 QCHEM^[3]的发展历史。当然,他们有了发展高斯的经验,重新起家会容易很多,但是也是需要很大的决心,因为这些重复性的劳动是无法发表论文的。发展计算程序的一个重要方式是成立公司并聘任博士后,博士后经验丰富,科研时间很充分,可以做到既发展程序又做创新性研究。实际上,QCHEM 公司有多人都在公司工作多年后找到了教职,如孔静、邵义汉等。另一位上了高斯黑名单的著名人物是 Mark Gordon 教授,开源程序 GAMESS-US^[4]的掌门人,曾获得美国化学会理论化学奖。

发达国家普遍都是以这种方式开展量子化学研究,至少早期的学者都需要有自己的程序,或者一批人共同在一个程序的框架下做研究,发展方法的同时,课题组也会分配一批学生去做应用性的课题,或

收稿日期:2017-10-10;修回日期:2017-10-21

* 通信作者,Email:zgshuai@tsinghua.edu.cn

者与实验合作。通过应用,可以发现方法的局限性,从而让方法的发展有新的目标。在德国,几乎每个大学都会有一个理论化学的讲座教授席位,而这个席位要求任职者在理论化学领域有自己独特的计算方法。当然,随着计算机技术的飞速发展,计算化学的应用深入到化学的各个领域,国际上也逐步形成了一批主要以计算应用为目标的研究组。遗憾的是,中国的理论化学起步较晚,一直没有人下决心来搭建一个基础框架,以便大家在框架内发展。国内的计算方法发展几乎都是搭载在国外的计算化学软件平台上,往上添加一些应用模块。这种研究方式极大地阻碍了中国理论化学的学科发展,尽管是我们自己的优异研究成果,却成了国外的计算化学程序的特色,大大降低了我们的国际影响力。举例来说,尽管近 10 年来有一批国内学者在国际量子化学大会(ICQC)上做大会报告,并在国内组织召开过一次大会,但是我们还没有人在 WATOC 上做大会报告。WATOC 每年颁发两个奖,即薛定谔奖和狄拉克奖(40 岁以下),目前尚没有中国学者的身影。实际上,我们有一批学者已经达到或接近获奖水平了,但是由于缺少平台,使得我们成果的显示度不够。

笔者课题组在发展计算程序的方面经过了很曲折的道路,由于长期以来对有机/高分子的光电性能有兴趣,该研究内容涉及激发态的结构和电子运动过程。而实际上,理论化学长期以来都无法处理这么复杂的分子体系激发态。以高分子为对象,因其仅具有一个方向的延展性,最适合用密度矩阵重正化群(DMRG)的思路去求解,因此我们在半经验量子化学模型下将基组进行对称化处理,可以近乎精确地计算出几个低能级的激发态能级、波函数及非线性光学响应^[5,6]。尽管 DMRG 可以处理很大的活性空间,但是对于复杂的分子体系,尤其是三维结构的体系,精度会大大降低。我们最近发展了用高阶微扰代替高维对角化的算法,用以改进计算标度^[7]。近来,国际上对聚合物中单态裂分机理的认识存在争议,我们采用 DMRG 结合多种自旋关联函数分析多体波函数,认为聚合物的单态裂分过程得通过暗态 $2A_g$ 作为中间态来完成^[8]。目前,我们聚焦于发展含时矩阵乘积态,用于求解分子聚集体的激发态与振动耦合的动力学与光谱。这是一种新的复杂体系动态过程的计算方法,特别适用于具有分立谱结构的实际体系。

着眼于复杂分子体系材料的性能预测与设计,我们课题组在微扰的框架下,针对材料的光物理性

质与电荷输运性质,发展了含时热振动关联函数方法^[9-14]以及全量子的电荷转移速率计算方法^[15-20],并编写了自己的材料设计软件包 Molecular Materials Property Prediction Package (MOMAP)。利用 MOMAP 软件包,笔者课题组已经研究了热激活延迟荧光(TADF)材料的激发态转换以及褪激发过程^[21],聚集诱导发光(AIE)现象的机理^[22,23],有机半导体电荷传输中的量子核隧穿效应^[24]等一系列有机分子的光电过程。根据我们的统计,在 MOMAP 商业化之前,其已被下载了超过 2600 次。并被 Mineva 等人用于预测铜簇复合物的无辐射跃迁速率^[25],郝策等人用于计算金属-有机骨架化合物的辐射跃迁速率^[26],Escudero 等人用于计算氨基蒽体系辐射/无辐射跃迁速率^[27],以及蔺莉莉等人用于热激活延迟荧光材料体系的研究当中^[28]。

目前已经发布的 MOMAP 软件的简要信息如下:

软件标题与版本号:分子材料性能预测软件(MOMAP)V1.0

软件著作权登记号:2017SR072448

软件发布网址:www.momap.net.cn

软件运行环境:所有的 Linux 发行版系统以及 Mac OS

软件的主要功能:如图 1 所示,MOMAP-V1.0

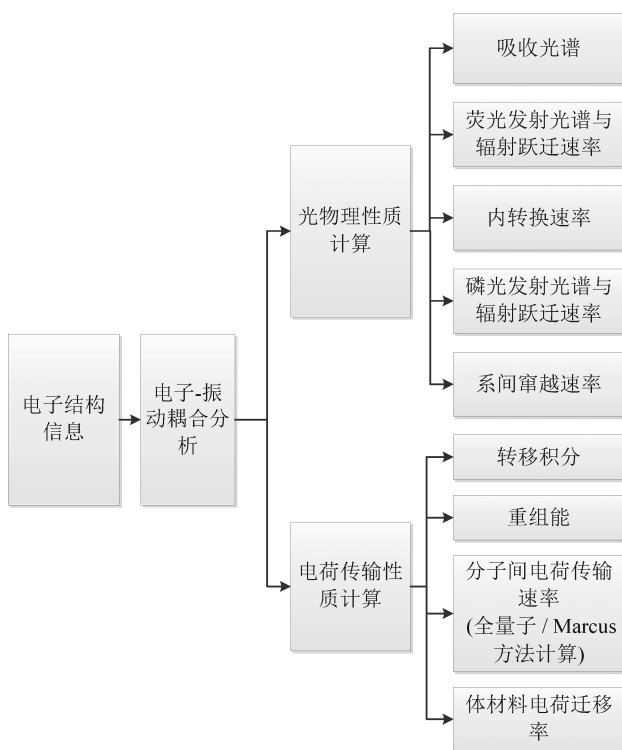


图 1 MOMAP-V1.0 功能结构图

目前可计算多原子分子的吸收光谱、荧光光谱以及磷光光谱;辐射速率、内转换速率以及系间窜越速率。有机分子半导体材料电荷转移过程的转移积分、重组能、电荷转移速率(全量子方法与半经典的 Marcus 方法)以及材料的电荷迁移率。

软件主要计算方法:软件对于多原子分子的光物理过程的计算,采用了一套含时热振动关联函数的方法^[9-14]。该方法以分子的基态/激发态电子结构为输入,基于费米黄金规则以及谐振子近似,考虑分子初末态的 Duschinsky 转动效应以及 Herzberg-Teller 效应。且该含时的热振动关联函数具有解析形式,并能够被快速傅里叶变换所求解,使得软件非常高效。而对于电荷迁移率的计算^[15-20],软件首先构建分子晶体超胞,并计算最近邻分子之间的电荷转移积分,基于 Marcus 公式以及核隧穿方法计算载流子迁移速率,再根据此速率,在电荷随机游走的理论框架下,采用蒙特卡罗统计方法,准确的计算材料各方向上的迁移率。近期的集中研究成果的综述参见文献^[29]。

2 光物理性质计算部分

MOMAP-V1.0 光物理性质相关的计算流程



图2 电子-振动耦合计算程序流程图

图,如下所示。流程图2为输入分子电子结构信息后,进行电子-振动耦合分析计算的流程图。该程序所得的正则振动模式频率、模式位移、Duschinsky 转动矩阵等,为接下来计算分子光谱、速率的输入信息。流程图3为吸收光谱、荧光发射光谱以及其辐射跃迁速率的计算程序流程图,磷光发射光谱的计算流程与荧光发射类似。该程序根据电子-振动耦合分析计算的结果,并行计算振动关联函数,并通过快速傅里叶变换得到光谱,而后对发射光谱积分得到辐射速率。流程图4、5为内转换速率以及系间窜越速率的计算程序流程图,这里,程序通过对振动关联函数进行快速傅里叶变换得到的是不同能隙所对应速率的谱函数,最终的速率结果通过读取谱函数上的值获得。

接下来,我们选取蒽分子作为一个计算实例,来展示 MOMAP-V1.0 对有机分子光物理过程的计算结果^[10,13]。首先,我们利用密度泛函理论(DFT)以



图3 吸收光谱、荧光发射光谱以及其辐射跃迁速率计算程序流程图

表1 计算所得蒽分子 298 K 下的荧光辐射速率、内转换速率、系间窜越速率以及其实验数据(单位: s^{-1})

	k 荧光辐射	k 内转换	k 系间窜越
计算值	2.51×10^7	7.50×10^5	0.26×10^8
实验值	6.20×10^7 ^[30]	3.5×10^5 ^[30]	$0.37 \sim 0.64 \times 10^8$ ^[31]

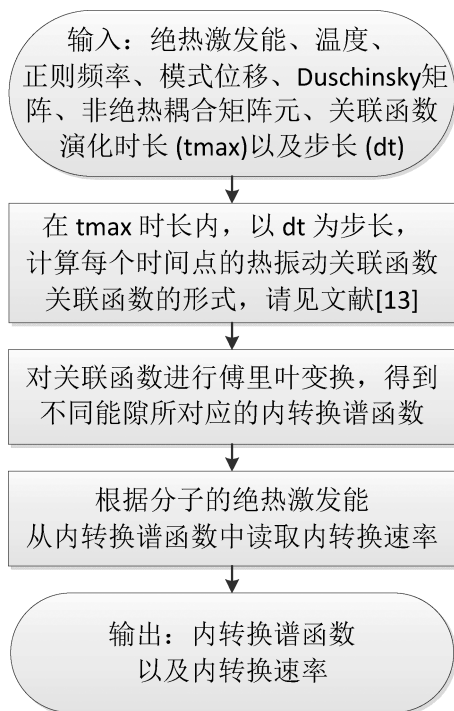


图 4 内转换速率计算程序流程图

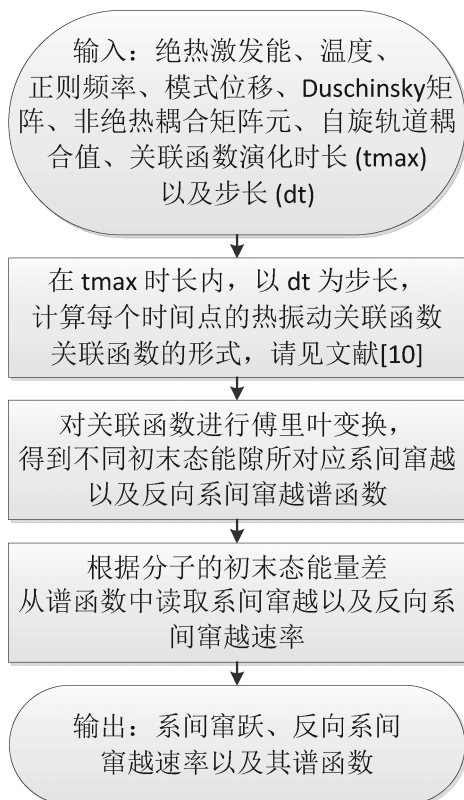


图 5 系间窜越速率计算程序流程图

及含时密度泛函理论(TDDFT)计算方法,优化了萘分子的基态以及激发结构并计算了其振动频率。并通过 CASSCF 方法计算了萘分子的非绝热耦合项和自旋轨道耦合项,详细的计算细节请参阅文

献^[10-13]。将上述萘分子有关的电子结构信息输入到 MOMAP 中,我们计算得到了萘分子的吸收、荧光、磷光光谱(如图 6 所示),以及其辐射、内转换、系间窜越速率(如表 1 所示)。对比理论与实验的结果,可以发现,MOMAP 能够非常好的重复实验光谱以及速率。另一方面,MOMAP 中采用的这一套含时热振动关联函数方法,能够避免对分子所有模式的振动能级求和。并且其时间积分可以采用最新发展的快速傅里叶变换技术,从而使得计算标度仅仅为 N^3 , N 为正则振动模式数目。而传统的态求和计算方法的计算标度为 $(a+1)^N$, a 为每个振动模式量子数的截断。以噻吩乙烯衍生寡聚物的光谱计算为例(如图 7 所示)^[32],随着振动模式数量的增加,热振动关联函数方法的计算时间的增加速度要远小于传统的态求和光谱计算方法,并且能够自然的包括所有的振动量子数,而无需截断。以上实例说明了,MOMAP 在多原子分子的光物理性质的计算上不仅可靠而且高效。

3 电荷传输计算部分

3.1 电荷扩散过程的模拟

电荷迁移率是光电材料的核心参数之一。对于有机分子半导体材料而言,分子间的电荷转移积分(V)以及分子内重组能(λ)分别描述了电荷的离域程度以及电声子耦合的强度。当 $\lambda \gg V$ 时,电荷传输过程可以被局域化的模型所描述,例如 Marcus 半经典电子转移理论。为了更好地描述局域电荷的传输性质,我们发展了局域电荷的量子核隧穿模型^[15,19],即在费米黄金规则的基础上采用量子化的振动作为电荷的环境。

有机分子晶体的迁移率 μ 可被定义为电荷漂移速率(v)以及外加电场(F)的比值^[19]:

$$\mu = v/F. \quad (1)$$

在跳跃模型下,电荷跃迁过程可以等价于扩散过程,故而在零电场极限下,电荷迁移率可以被爱因斯坦关系式所描述:

$$\mu = eD/k_B T, \quad (2)$$

这里, e 为电子电荷量, D 为电荷扩散系数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。对于 n 维体系, D 定义为扩散时间与均方位移之间的比值:

$$D = \frac{1}{2n} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle}{t} \quad (3)$$

$\langle r^2 \rangle$ 为电荷位移平方的统计均值,可通过电荷的随机行走方法获得。根据考虑核隧穿效应的全量子电

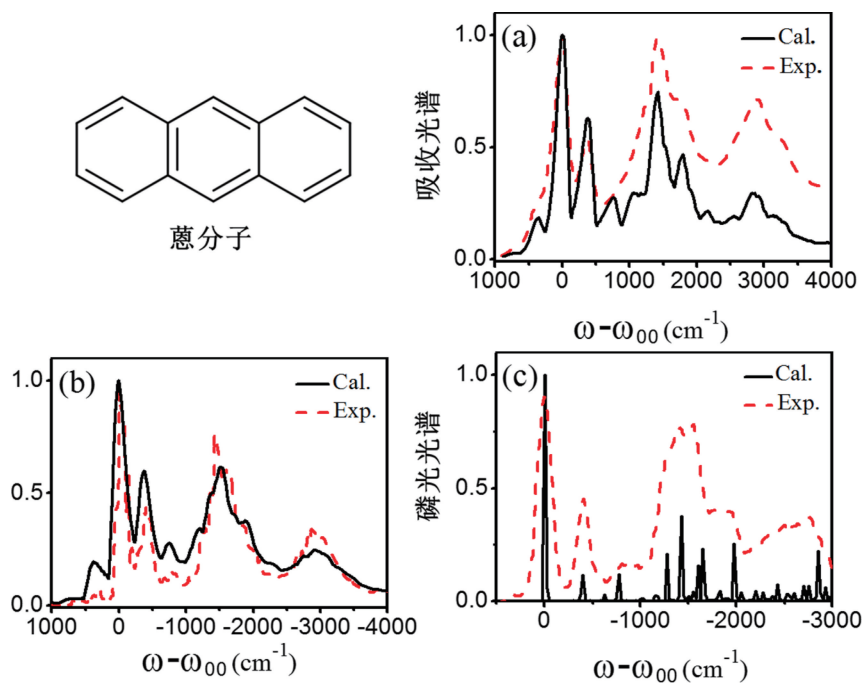


图6 计算所得蒽分子的吸收、荧光、磷光光谱以及其实验数据

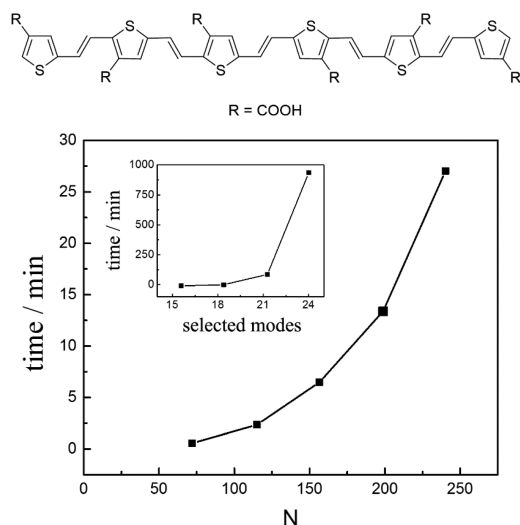


图7 噻吩乙烯衍生寡聚物(2至6个噻吩环)通过热振动关联函数方法以及传统的态求和方法计算荧光光谱所需的时间,内置图为仅保留两个振动量子态,且仅取少量的振动模式(横坐标)的态求和计算方法

荷转移速率计算方法或者是半经典的 Marcus 方法,

计算不同分子对间的电荷转移速率。而后(如图8所示)在晶体中任意选定一个电荷的初始位置 m , 并根据该分子到邻近分子的电荷转移速率得到其不同的转移概率 $P_{mm} = k_{mm} / \sum_n k_{mn}$ 。接下来通过类似轮盘的方法确定电荷跳跃的下一个分子,即通

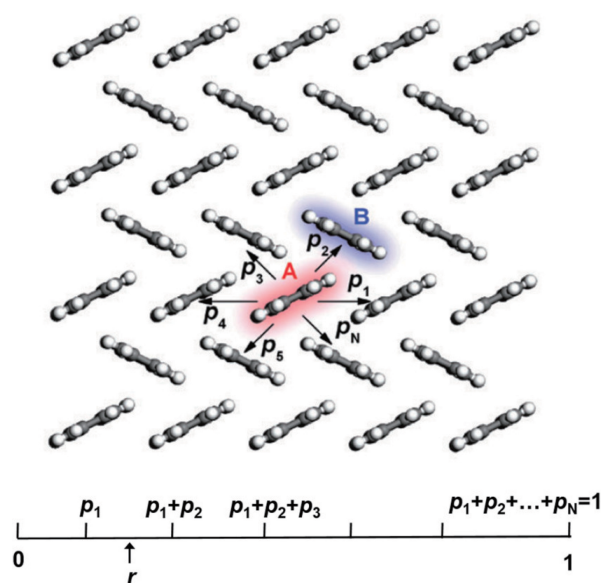


图8 (上)电荷从A分子上向邻近分子跳跃的路径以及概率 P_1, P_2, \dots, P_N ; (下)电荷跳跃选择示意图,将单位长度根据跳跃概率切分成不同的区间,而后通过均匀分布所产生一个0—1之间的随机数 r , 根据 r 的取值来确定电荷的跃迁,例如:当 $P_1 < r < P_1 + P_2$ 时,电荷将跳跃到分子B上

过均匀分布所产生一个0—1之间的随机数 r , 若

$$\sum_{\beta=1}^{a-1} p_{\beta}^{(m)} < r < \sum_{\beta=1}^a p_{\beta}^{(m)}, \text{ 则电荷跳跃到第 } a \text{ 个邻近分}$$

子上,跳跃所耗的时间为 $\tau_{nm} = 1/k_{ct, nm}$ 。这里假定不同的电荷跳跃过程没有相互作用,当电荷的跳跃扩散模拟长度超过晶格长度的 2—3 个数量级之后停止模拟,并计算电荷的电荷扩散系数,而后根据爱因斯坦关系式得到电荷迁移率。该部分详细的计算流程请见 3.3 节图 9 所示。

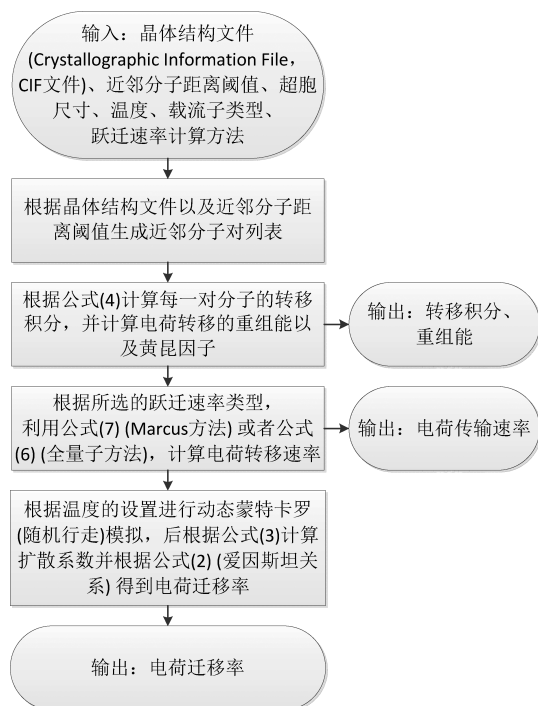


图 9 载流子迁移率计算程序流程图

3.2 分子间电荷转移速率

因有机半导体中载流子具有局域化的特点,电荷传输时可以认为是在近邻分子之间交换电子的结果,故而计算分子间电荷转移速率时,首先要计算的即为分子间的转移积分。最为简单的计算转移积分的方法为分子前线轨道能级劈裂法,在这种方法中,两个分子间的转移积分对应于孤立分子形成分子对时能级劈裂值的一半。目前, MOMAP 中计算转移积分用的是更为精确的格点能修正法^[19]:

$$V_{mm} = \frac{V_{mm}^0 - \frac{1}{2}(\epsilon_m + \epsilon_n)S_{mm}}{1 - S_{mm}^2} \quad (4)$$

其中,

$$V_{mm}^0 = \langle \psi_m | F | \psi_n \rangle \quad (5)$$

ψ_m/ψ_n 为孤立分子 m/n 的前线分子轨道,对于空穴(电子)而言, ψ 为 HOMO (LUMO) 轨道; $\epsilon_{m(n)}$ 为位点能; S_{mm} 为轨道 ψ_m 和 ψ_n 之间的交叠。进一步的在费米黄金规则以及谐振子的框架下,考虑核隧穿效应的全量子电荷转移速率公式可写为:

$$k_{ct, nm}^{\text{QNT}} = \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\{i\omega_{fi}t - \sum_j S_j [(2\bar{n}_j + 1) - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t}]\} \quad (6)$$

这里, $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ 为初态 ($D^\pm A$) 与末态 (DA^\pm) 之间的绝热能差, S_j 为描述载流子与频率为 ω_j 的第 j 个声子之间耦合的黄昆因子,

$$\bar{n}_j = 1/(e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1)$$

为平均声子数。在强耦合以及高温近似下,利用短时近似公式 (6) 能够推导回到半经典的 Marcus 公式:

$$k_{ct, nm}^{\text{Marcus}} = \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2 \pi}{\lambda k_B T}} \exp\left\{-\frac{(\Delta G_{fi} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right\} \quad (7)$$

这里, $\Delta G_{fi} = E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$, λ 为分子 m 和 n 总的重组能。

3.3 计算程序流程图

MOMAP-V1.0 关于电荷迁移率的计算流程请见图 9 所示。

3.4 计算实例

我们以 TIPS-pentacene (TIPS-P) 晶体为例,演示 MOMAP 计算空穴迁移率的过程^[19]。图 10 是 TIPS-P 的分子结构,以及 TIPS-P 的晶体堆积结构。我们计算了所有相邻分子对的转移积分 V ,并且在 BHandHLYP/6-31G(d) 水平对单个中性分子与阳离子分子进行了优化。在分子平衡构型下,我们计算了振动频率,并通过 EVC 模块得到了黄昆因子和重组能等信息,分子正则模式重组能之和是 217 meV,与几何结构优化时得到的 222 meV 相近,表明

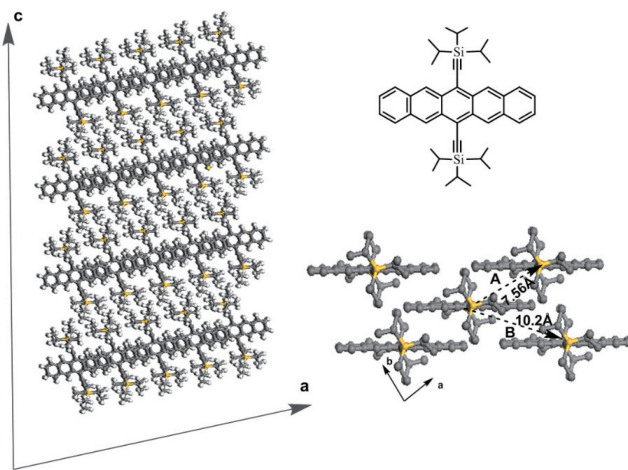


图 10 (左侧) TIPS-pentacene 晶胞结构, (右侧) TIPS-pentacene 分子结构式以及其在晶体 ab 平面的堆积结构

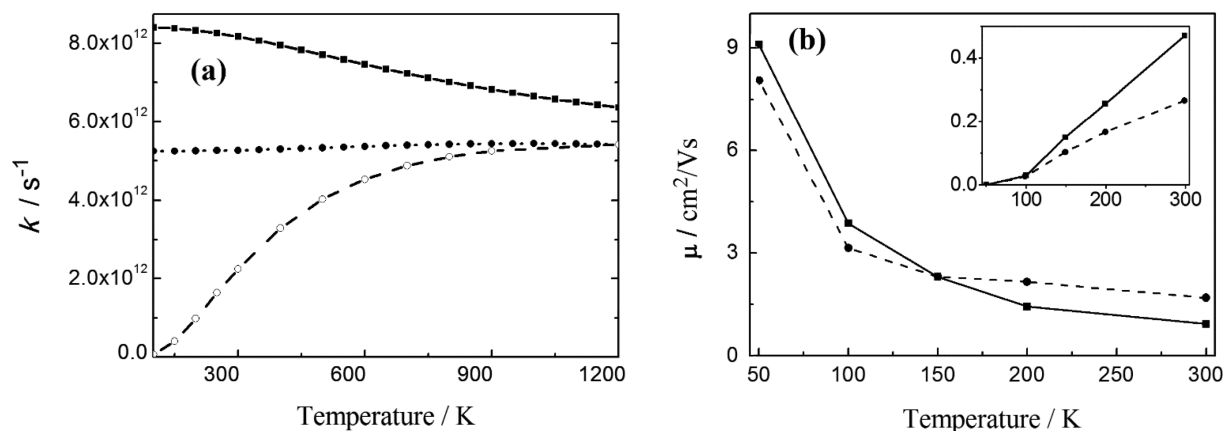


图 11 (a) 分子对 A 的空穴传输速率:全量子处理(实心方块),包含短时近似的量子处理(实心圆点)和半经验 Marcus 理论(空心圆点);(b) 空穴迁移率随温度的变化关系,内置图为经典 Marcus 速率随温度的变化关系。

谐振子近似适用于这一刚性体系。该体系的黄昆因子之和是 $\sum_j S_j = 1.97$, 意味着它并不满足 $\sum_j S_j \gg 1$ 的条件, 所以短时近似并不合理。从图 11 中可以看出, 在高温下, 量子速率稍有降低并且对温度不敏感, 但是半经验 Marcus 电荷转移速率随着温度的升高而增加, 最终趋向于短时近似的结果。在温度达到 1000 K 时, 半经验 Marcus 速率接近包含短时近似的量子速率, 这说明对于有机半导体来说, 高温近似在室温下并不适用。对于 TIPS-P 晶体中的局域电荷而言, 迁移率随温度的变化与能带模型的规律类似 ($d\mu/dT < 0$), 这与 Marcus 理论的结果形成极大的反差(如图 11 (b)所示)。而根据全量子速率公式, 在室温下计算得到的空穴迁移率为 $1.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这与实验观测到的 $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[33] 非常相近。这体现了 MOMAP 预测迁移率的准确性和指导分子设计的可靠性。

4 总结与展望

计算化学在先进材料的设计方面正在发挥越来越重要的作用。计算化学的载体—计算化学软件的开发设计则显得更加重要。着眼于复杂分子体系材料的激发态结构与过程, 笔者课题组发展了自己的材料设计软件包 MOMAP。目前该软件包 1.0 版本面向着有机分子材料的光物理过程与电荷迁移率的计算, 集成了课题组发展的热振动关联函数方法以及电荷迁移的核隧穿模

型。该软件包目前已经成功运用到了新型有机半导体材料的理解与设计当中。下一代的 MOMAP 将引入更多有机光电材料性能的计算, 例如: 有机太阳能电池的光生电流—电压。我们希望 MOMAP 能够不断的为有机光电功能材料的设计提供帮助。

致谢 本工作得到了国家自然科学基金(项目批准号: 91622121 和 21290191)支持。

参 考 文 献

- [1] Veryazov V, Widmark PO, Serrano-Andrés L, et al. 2MOLCAS as a development platform for quantum chemistry software. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2004, 100(4): 626—635.
- [2] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [3] Kong J, White CA, Krylov AI, et al. Q-Chem 2.0: a high-performance ab initio electronic structure program package. *Journal of Computational Chemistry*, 2000, 21(16): 1532—1548.
- [4] Gordon MS, Schmidt MW. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. In: *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*. Amsterdam; Elsevier, 2005.
- [5] Shuai Z, Brédas JL, Pati SK, et al. Quantum confinement effects on the ordering of the lowest-lying excited states in conjugated polymers. *International Society for Optics and Photonics*, 1997, 3145: 293—302.

- [6] Shuai Z, Brédas JL, Saxena A, et al. Linear and nonlinear optical response of polyenes: A density matrix renormalization group study. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(6): 2549—2555.
- [7] Ren J, Yi Y, Shuai Z. Inner space perturbation theory in matrix product states: replacing expensive iterative diagonalization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, 12(10): 4871—4878.
- [8] Ren J, Peng Q, Zhang X, et al. Role of the dark $2A_g$ state in donor-acceptor copolymers as a pathway for singlet fission: a DMRG study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8 (10): 2175—2181.
- [9] Peng Q, Yi Y, Shuai Z, Shao J. Excited state radiationless decay process with Duschinsky rotation effect: Formalism and implementation. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(11): 114302.
- [10] Peng Q, Niu Y, Shi Q, et al. Correlation function formalism for triplet excited state decay: combined spin-orbit and nonadiabatic couplings. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(2): 1132—1143.
- [11] Peng Q, Yi Y, Shuai Z, et al. Toward quantitative prediction of molecular fluorescence quantum efficiency: role of duschinsky rotation. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(30): 9333—9339.
- [12] Niu Y, Peng Q, Shuai Z. Promoting-mode free formalism for excited state radiationless decay process with Duschinsky rotation effect. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(12): 1153—1158.
- [13] Niu Y, Peng Q, Deng C, et al. Theory of excited state decays and optical spectra: application to polyatomic molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114 (30): 7817—7831.
- [14] Shuai Z, Peng Q. Organic light-emitting diodes: theoretical understanding of highly efficient materials and development of computational methodology. *National Science Review*, 2017, 4(2): 224—239.
- [15] Nan G, Yang X, Wang L, et al. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Physical Review B*, 2009, 79(11): 134106.
- [16] Wang L, Nan G, Yang X, et al. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(2): 423—434.
- [17] Wang L, Li Q, Shuai Z, et al. Multiscale study of charge mobility of organic semiconductor with dynamic disorders. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 12 (13): 3309—3314.
- [18] Shuai Z, Wang L, Li Q. Evaluation of Charge Mobility in Organic Materials: from localized to delocalized descriptions at a first-principles level. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1145—1153.
- [19] Geng H, Peng Q, Wang L, et al. Toward quantitative prediction of charge mobility in organic semiconductors: Tunneling Enabled Hopping Model. *Advanced Materials*, 2012, 24 (26): 3568—3572.
- [20] Shuai Z, Geng H, Xu W, et al. From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(8): 2662—2679.
- [21] Peng Q, Fan D, Duan R, et al. Theoretical study of conversion and decay processes of excited triplet and singlet states in a thermally activated delayed fluorescence molecule. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (25): 13448—13456.
- [22] Zhang T, Jiang Y, Niu Y, et al. Aggregation effects on the optical emission of 1,1,2,3,4,5-Hexaphenylsilole (HPS): A QM/MM Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(39): 9094—9104.
- [23] Zhang T, Peng Q, Quan C, et al. Using the isotope effect to probe an aggregation induced emission mechanism: theoretical prediction and experimental validation. *Chemical Science*, 2016, 7(8): 5573—5580.
- [24] Jiang Y, Zhong X, Shi W, et al. Nuclear quantum tunneling and carrier delocalization effects to bridge the gap between hopping and bandlike behaviors in organic semiconductors. *Nanoscale Horizons*, 2016, 1(1): 53—59.
- [25] Chiodo SG, Mineva T. Application of vibrational correlation formalism to internal conversion rate: Case study of Cu_n ($n=3, 6, \text{ and } 9$) and H_2/Cu_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(11): 114311.
- [26] Zhao Z, Hao J, Song X, et al. A sensor for formaldehyde detection: luminescent metal-organic framework $[Zn_2(H_2L)(2,2\text{[prime or minute]-bpy})_2(H_2O)]_n$. *RSC Advances*, 2015, 5(61): 49752—49758.

- [27] Escudero D. Revising intramolecular photoinduced electron transfer (PET) from first-principles. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(9): 1816—1824.
- [28] Lin L, Wang Z, Fan J, et al. Theoretical insights on the electroluminescent mechanism of thermally activated delayed fluorescence emitters. *Organic Electronics*, 2017, 41: 17—25.
- [29] Shuai Z, Wang D, Peng Q, et al. Computational evaluation of optoelectronic properties for organic/carbon materials. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47 (11): 3301—3309.
- [30] Nijegorodov N, Ramachandran V, Winkoun DP. The dependence of the absorption and fluorescence parameters, the intersystem crossing and internal conversion rate constants on the number of rings in polyacene molecules. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1997, 53(11): 1813—1824.
- [31] Gastilovich EA, Klimenko VG, Korol' kova NV, et al. Effect of the vibronically induced spin-orbit coupling of electronic $\pi\pi^*$ states on nonradiative intersystem crossing: Anthracene. *Optics and Spectroscopy*, 2008, 105(1): 38—45.
- [32] Jiang Y, Peng Q, Gao X, et al. Theoretical design of polythiénylenevinylene derivatives for improvements of light-emitting and photovoltaic performances. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(10): 4491—4501.
- [33] Emin D, Holstein T. Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the Hall effect. *Annals of Physics*, 1969, 53(3): 439—520.

Development of computational chemistry software for excited state structure and process

Li Wenqiang Shuai Zhigang

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Already in 1950s, it has been realized that the important task of theoretical chemistry was the development of computational methods and computing software packages. In fact, the basic laws of chemistry have been known to be quantum mechanics and statistical mechanics. However, almost all of the chemical problems are too complex to be solved with analytical models. For long, the focus of theoretical chemistry was on the ground state. However, because of the rapid development of opto-electronic functional materials, especially the researches on energy and environment-related materials, the need for excited state computations has attracted widespread attention in recent years. For the electronic structure of the excited state, we have developed symmetric density matrix renormalization group method and the equation of motion coupled cluster, both with linear and nonlinear response properties. In recent years, targeting at the excited state process, such as radiative and non-radiative decay process, intermolecular electron transfer process and charge transport process, we have built a computational program (MOMAP) for calculating the emission quantum efficiency, optical spectra, and carrier mobility for functional materials.

Key words computational chemistry software; photophysics properties; charge mobility