

补充材料

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)

S_1 态的空穴和电子在全空间中分布特征的定量描述中: 1) S_1 和 T_1 激发态空穴和电子波函数的重叠程度(S_r), 用来定量地分析激发态结构的空穴和电子的全空间中的分布特征, 即 S_r 函数 $S_r(\mathbf{r})$ 在全空间的积分, 定义为

$$S_r = \int S_r(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \int \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})} d(\mathbf{r}), \quad (\text{S1})$$

式中, ρ^{hole} 和 ρ^{ele} 分别代表空穴和电子的态密度。2) 空穴和电子质心之间的距离指数(Δr), 用来定量地分析空穴和电子的质心间距, 定义为

$$\Delta r = \sqrt{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2}, \quad (\text{S2})$$

式中, $r_x = |X_{\text{ele}} - X_{\text{hole}}|$, $r_y = |Y_{\text{ele}} - Y_{\text{hole}}|$, $r_z = |Z_{\text{ele}} - Z_{\text{hole}}|$, X_{ele} 和 X_{hole} 代表电子和空穴质心的 X 坐标, 同理, Y_{ele} , Y_{hole} , Z_{ele} 和 Z_{hole} 亦是如此。3) 空穴和电子的分离程度指数(t), 定义为

$$t = \Delta r - H_{\text{CT}}, \quad (\text{S3})$$

式中 H_{CT} 是在电荷转移方向上空穴和电子的平均延展程度。 $t > 0$ 就暗示由于 CT 使得空穴和电子分离较为充分, 因为空穴和电子的质心距离较远, 同时它们在此方向上的平均延展程度相对来说又不是那么高。 $t < 0$ 就可以认为在 CT 方向上空穴和电子没有显著分离, 因为此时空穴和电子的质心距离相对于它们的平均延展程度来说没有那么大。以上定义计算均来自 Multiwfn 程序包^[S1-S3]。

表 S1 不同密度泛函(PBE, PBE0, PW91, B3LYP, HSE06)对固体六方氮化硼(h-BN)和闪锌矿氮化硼(c-BN)能带带隙值测试并和实验值进行对比(单位: eV)。

Table S1. Different density functionals (PBE, PBE0, PW91, B3LYP, HSE06) test the energy band gap values of bulk hexagonal boron nitride (h-BN) and sphalerite boron nitride (c-BN) and compare with the experimental values (in eV).

	PBE	PBE0	PW91	B3LYP	HSE06	Experimental
h-BN	4.27	6.06	4.30	5.57	5.30	5.97 ^[S4]
c-BN	4.46	6.48	4.50	6.51	5.70	6.10 ^[S5]

表 S2 不同密度泛函计算得到单重态 S_1 和三重态 T_1 的绝热能量差(ΔE_{ST}), 以及不同密度泛函下的 S_1 态的激发能(E_{S1})和发射波长(λ_{ex})

Table S2. Energy differences (ΔE_{ST}) between the S_1 and T_1 states based on the adiabatic excitation energy; the excitation energy (E_{S1}) and emission wavelengths (λ_{ex}) of the S_1 state calculate at different density functionals.

	B3LYP	PBE0	BMK	M06-2X	M06-HF	HSE06	CAM-B3LYP
$\Delta E_{ST}/\text{eV}$	0.23	0.25	0.21	0.20	0.22	0.25	0.25
E_{S1}/eV	2.40	2.56	4.07	2.80	2.99	2.54	2.82
λ_{ex}/nm	516.47	485.21	304.37	442.10	413.73	488.38	439.70

表 S3 6种团簇 S_1 态和 T_1 态结构空穴和电子波函数的重叠(Sr)、空穴和电子质心之间的距离(Δr)以及空穴和电子的分离程度指数(t)。

Table S3. Overlap of the hole and electron wave functions (Sr), the distance between the hole and the electron centroid (Δr), and the index (t) of the degree of separation between holes and electrons of six clusters in S_1 and T_1 state of six kind of Fullerene-like clusters.

	S_1 state			T_1 state		
	Sr/a.u.	$\Delta r/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$	Sr/a.u.	$\Delta r/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$
$B_{12}N_{12}$	0.37	1.52	0.26	0.37	1.51	0.32
$B_{24}N_{24}$	0.39	1.50	0.32	0.39	1.49	0.13
$B_{36}N_{36}$	0.39	1.68	0.51	0.38	1.66	0.35
$B_{12}P_{12}$	0.52	0.004	-2.01	0.54	0.74	-1.26
$Al_{12}N_{12}$	0.35	2.33	0.56	0.35	1.41	0.03
$Ga_{12}N_{12}$	0.37	2.28	0.45	0.39	1.64	-0.18

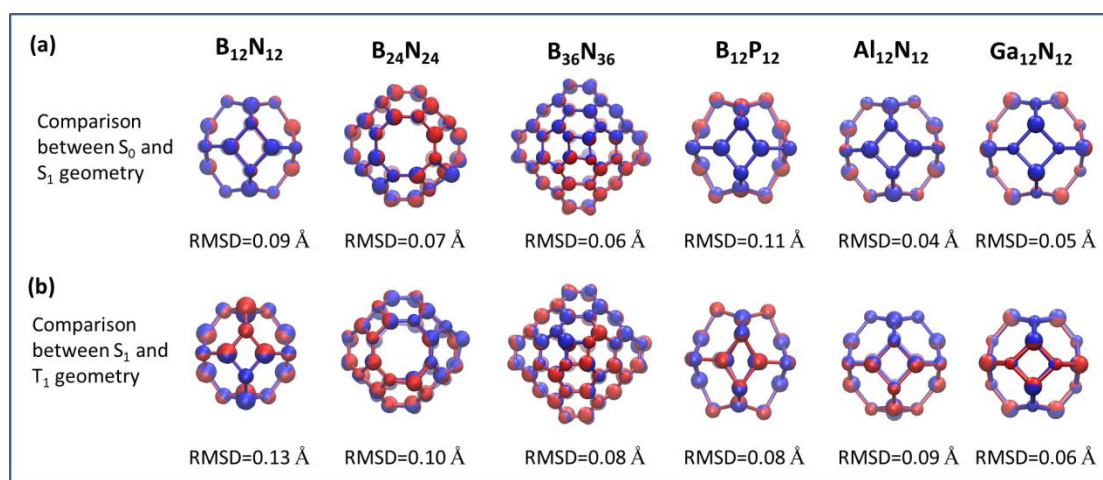


图 S1 B₁₂N₁₂, B₂₄N₂₄, B₃₆N₃₆, B₁₂P₁₂, Al₁₂N₁₂和Ga₁₂N₁₂团簇的(a) S₀态和S₁态及(b) S₁态和T₁态结构的最小均方根偏差(RMSD)和相应的RMSD值(单位: Å). 在图(a)中S₀态和S₁态结构分别用红色和蓝色原子表示; 在图(b)中S₁态和T₁态结构分别用红色和蓝色原子表示

Fig. S1. The minimum root mean square deviation (RMSD) and corresponding RMSD value (in Å) of (a) between S₀ and S₁ state, the S₀ state and S₁ state structures are represented by red and blue atoms, respectively; (b) RMSD and corresponding RMSD value (in Å) between S₁ and T₁ states geometries for B₁₂N₁₂, B₂₄N₂₄, B₃₆N₃₆, B₁₂P₁₂, Al₁₂N₁₂ and Ga₁₂N₁₂ clusters; the S₁ state and T₁ state structures are represented by red and blue atoms, respectively.

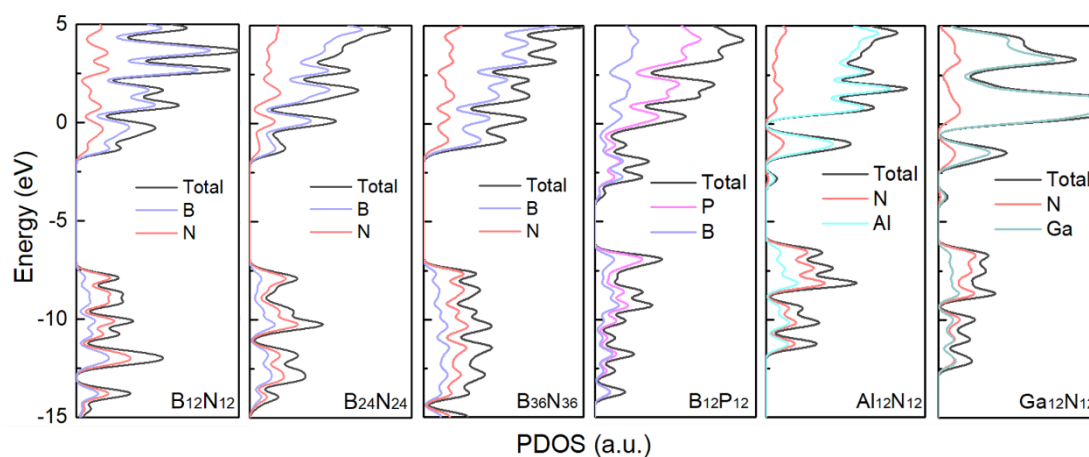


图 S2 类富勒烯团簇 S₀ 态的部分电子态密度图

Fig. S2. Partial density of states (PDOS) diagram of fullerene-like clusters in their S₀ state.

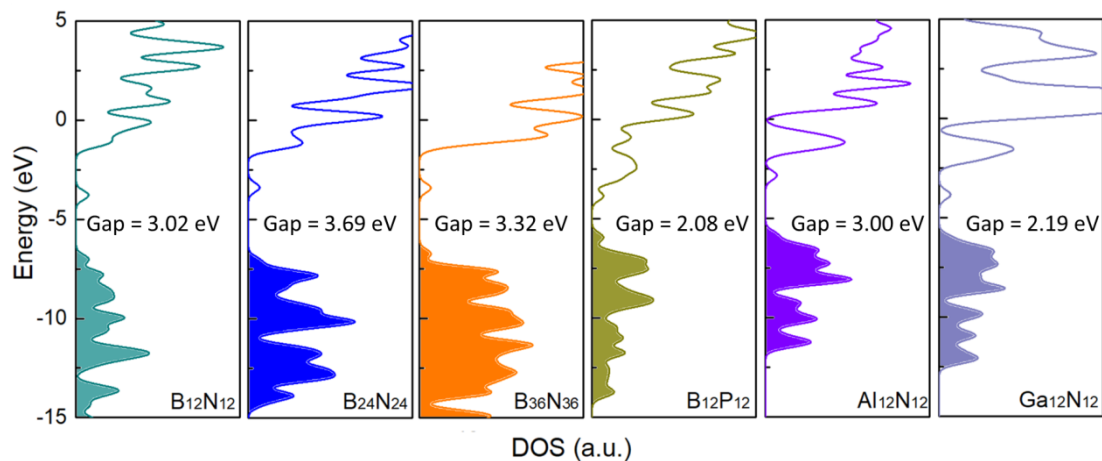


图 S3 类富勒烯团簇 S_1 态的电子态密度图，图中给出了 HOMO-LUMO 能隙
 Fig. S3. Density of states (DOS) diagram of fullerene-like clusters in their S_1 state. The HOMO-LUMO gap is given for each cluster.

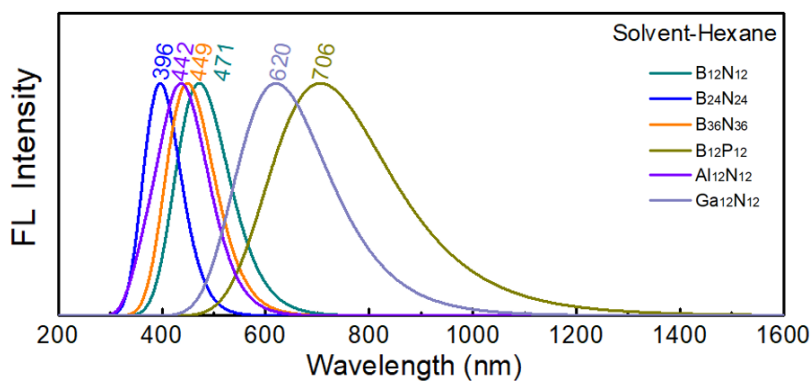


图 S4 类富勒烯团簇在正己烷溶剂中的发射光谱
 Fig. S4. Emission spectra of fullerene-like clusters in hexane solvent.

参考文献

- [S1] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [S2] Yang X, Keane T, Delor M, Meijer A J, Weinstein J, Bittner E R 2017 *Nat. Commun.* **8** 14554
- [S3] Liu Z, Lu T, Chen Q 2020 *Carbon* **165** 461
- [S4] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [S5] Lambrecht W R L, Segall B 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9289