
机器学习光动力学揭示聚集诱导发光中的非辐射跃迁抑制机理

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/27252.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

机器学习光动力学揭示聚集诱导发光中的非辐射跃迁抑制机理。2024年5月14日，深圳职业技术大学霍夫曼先进材料研究院李竞白副教授团队与美国东北大学Steven Lopez教授团队合作在Chem期刊上发表了题为Machine learning photodynamics uncover blocked non-radiative mechanisms in aggregation-induced emission的研究成果。

该成果报道了一种多尺度机器学习光动力学（multiscale machine learning photodynamics）模拟的方法，可通过深度神经网络加速分子聚集体激发态动力学的计算模拟过程，揭示了分子聚集体通过限制分子内振动，抑制非辐射跃迁并引发聚集诱导发光现象（aggregation-induced emission）的机制。论文通讯作者是李竞白和Steven Lopez，第一作者是王犁。

这项工作使用了由李竞白团队开发的机器学习光动力学模拟软件Python Rapid Artificial Intelligence Ab Initio Molecular Dynamics（PyRAI2MD）。代码链接：<https://github.com/mlcclab/PyRAI2MD-hiam>

聚集诱导发光（aggregation-induced emission）是指低浓度下发光较弱的分子在形成聚集态后发光增强的现象，这种现象在材料科学、生物成像和化学传感领域具有重要应用。在过去二十年中，诸多研究团队提出了分子内运动受限机制、圆锥交叉点受限机制来解释AIE现象。然而，由于缺乏对聚集体激发态动力学过程中非辐射跃迁机制的深入研究，当前理论对AIE现象的理解仍存在争议。

这项工作结合了量子化学计算、深度神经网络、半经验方法、分子力学方法和非绝热动力学方法，研究了一系列经典AIE分子如六苯基噻咯（HPS）、四苯基噻咯（TPS）和环辛四噻吩（COTh）的激发态动力学。通过分析模拟中观测到的非辐射跃迁结构特征，发现AIE分子共轭环上碳碳双键的扭转运动在聚集状态下受到限制，从而抑制了其非辐射衰减跃迁。对比气态与聚集状态下HPS、TPS和COTh的激发态动力学模拟结果，预测的AIE强度与实验结果保持一致。这项研究为经典AIE分子的分子内运动受限机制提供了深度的诠释，为理性设计AIE发光材料提供了新的策略。

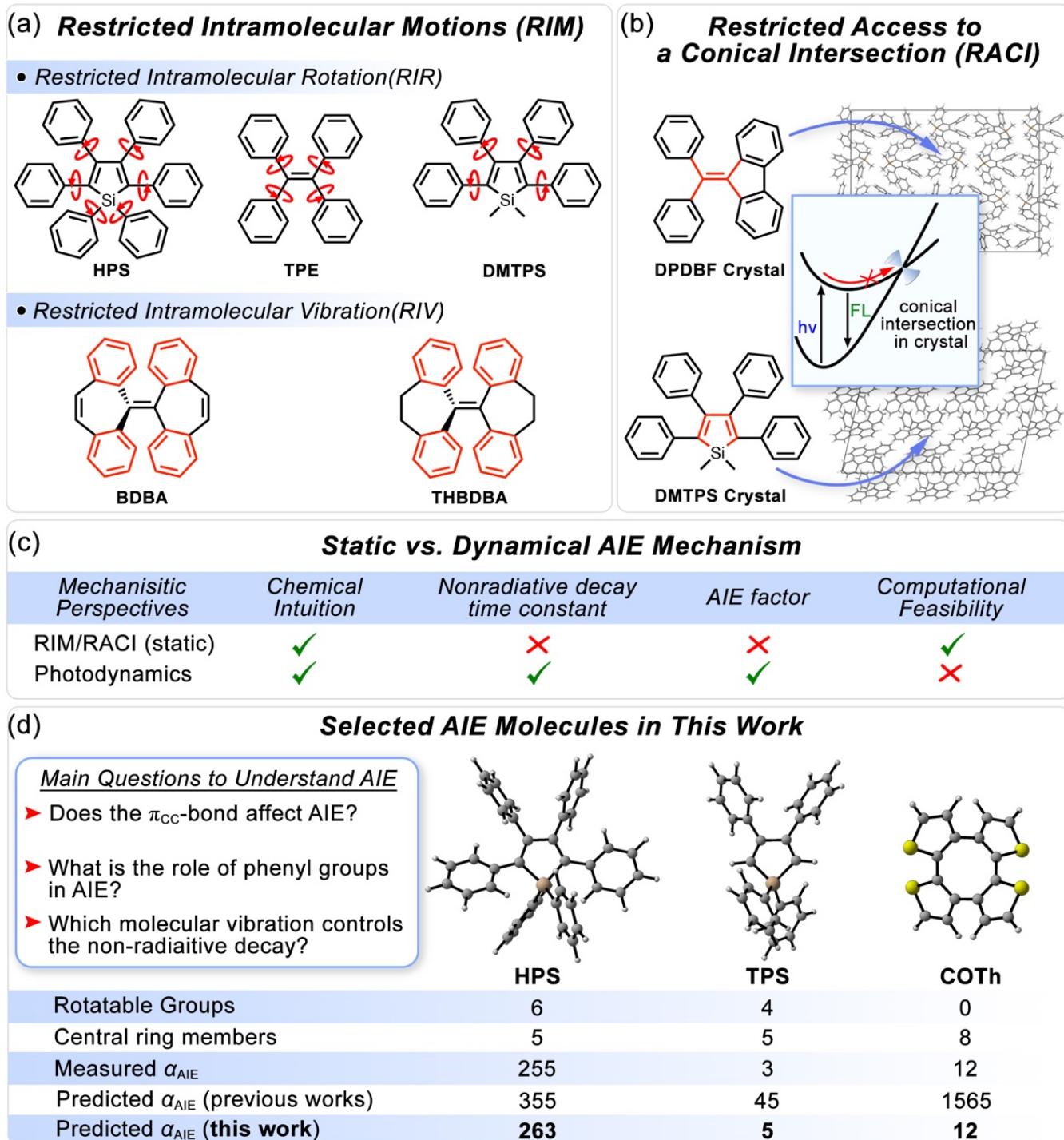


图1：聚集诱导发光机制研究进展与关键问题。

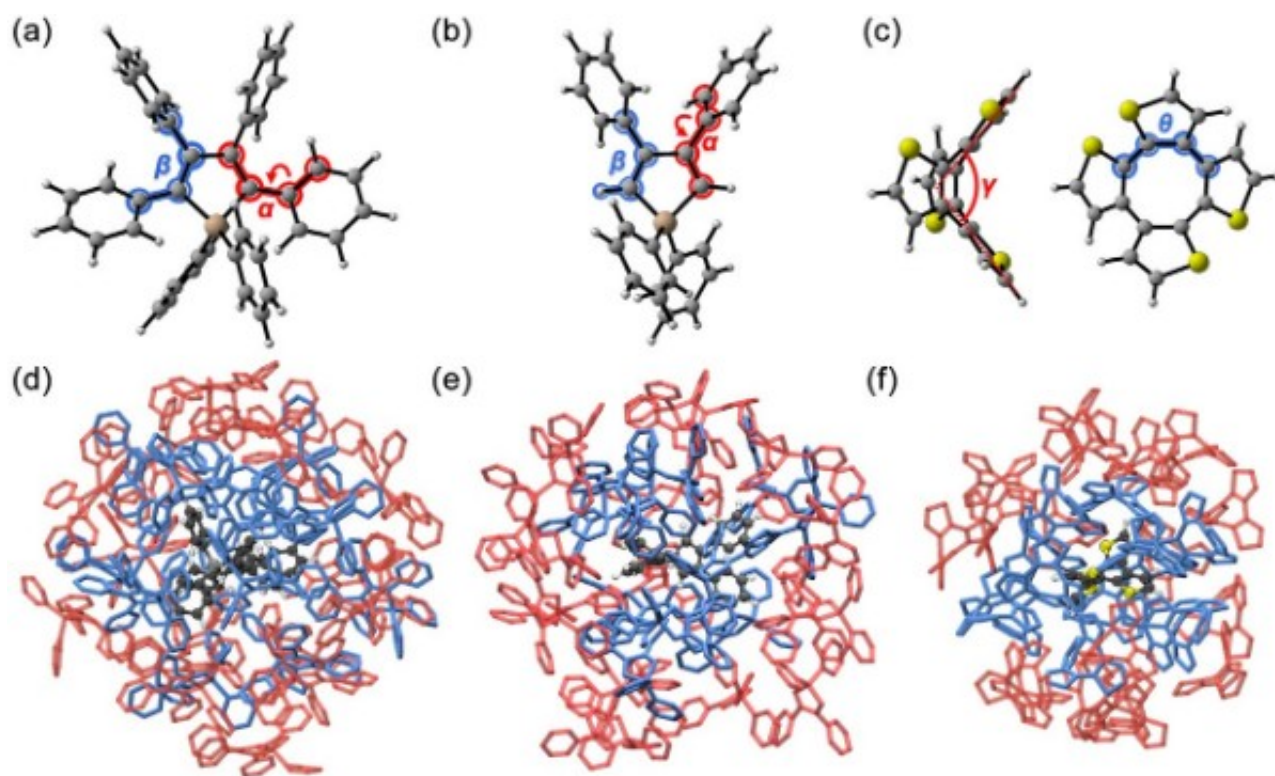


图2：该研究讨论的AIE分子气态与聚集体模型。左：HPS，中：TPS，右：COTh。

为了研究HPS、TPS、COTh的非辐射跃迁机制，作者模拟了1500条气态动力学轨迹和500条聚集体动力学轨迹。根据动力学轨迹拟合出的非辐射速率常数，计算得到了HPS的AIE系数 $AIE=263$ （实验值为255）。基于相同方法，计算出TPS和COTh的AIE系数，分别为 $AIE=5$ （实验值为3）和 $AIE=12$ （实验值为12）。模拟结果与实验数据的高度一致表明了机器学习光动力学方法的可靠性。

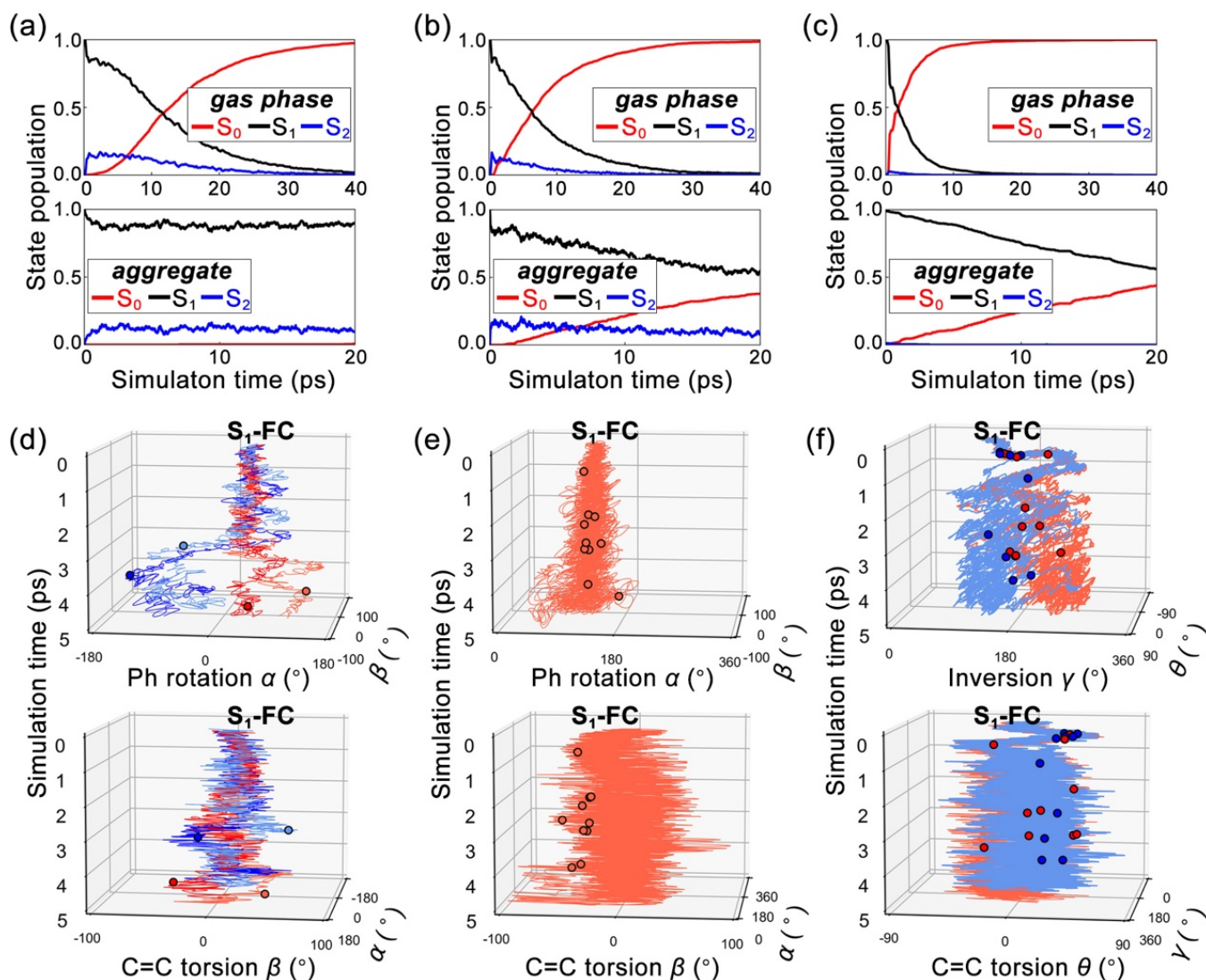


图3：气态下AIE分子的机器学习光动力学学模拟结果。左：HPS，中：TPS，右：COTh。

作者深入讨论了HPS、TPS、COTh在非辐射跃迁时的结构变化与特征分布。气态HPS发生非辐射跃迁时，中心环表现出独特的碳碳双键扭转 (β) 和苯环旋转 (α)，主要分布在 $\beta=121^\circ$ 和 $\alpha=44^\circ$ 的位置。HPS形成聚集体后，非辐射跃迁数量显著下降，角度分布集中在 $\beta=35^\circ$ 和 $\alpha=11^\circ$ 。这一发现说明，聚集体对HPS中心环上碳碳双键扭转的限制是非辐射跃迁减弱的关键因素之一。TPS的气态非辐射跃迁结构集中在 $\beta=142^\circ$ 和 $\alpha=-32^\circ$ ，TPS聚集体也表现出相似的结构特征 $\beta=139^\circ$ 和 $\alpha=-26^\circ$ 。这是由于TPS中心环两侧的可旋转苯环被氢原子代替，聚集体无法有效限制中心环上碳碳双键的扭转。因此，TPS聚集体无法显著抑制非辐射跃迁的发生，导致其AIE系数远低于HPS。COTh的模拟结果显示，其非辐射跃迁由环辛四烯的碳碳双键扭转驱动，与环辛四烯的构象翻转无关。其碳碳双键的扭转角度由气态的 $\beta=30^\circ$ 降低至聚集体的 $\beta=15^\circ$ ，解释了COTh聚集体非辐射跃迁受到抑制的原因。

通过分析聚集体的碳碳双键角度范围，作者发现HPS、TPS和COTh的非辐射跃迁结构变化较气态分别降低了48%、21%和23%，与三种分子的AIE系数呈现出正相关性。综上，拥有更多支链苯环的HPS较TPS和COTh，更利于通过聚集体中的分子间位阻效应，限制中心环上的碳碳双键扭转，从而抑制非辐射跃迁，产生AIE现象。这一发现为理性设计AIE分子提供了更精准的理论指导。

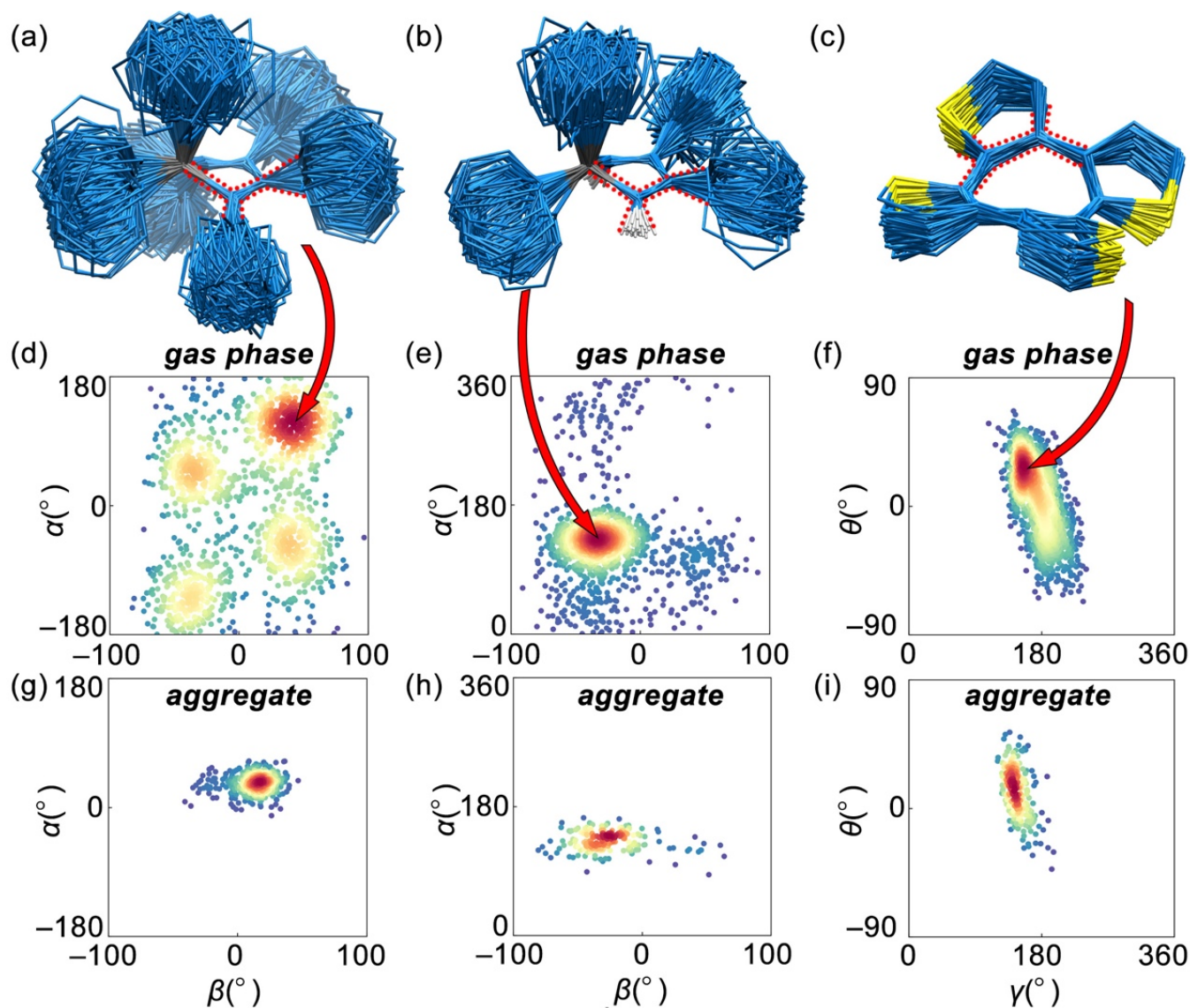


图4：气态与聚集体状态下AIE分子的非辐射跃迁结构对比。左：HPS，中：TPS，右：COTh。

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.04.017>

作者：李竞白等 来源：《化学》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发