



复杂体系激发态研究的挑战与新机遇

帅志刚^{1*}, 王林军², 易院平³, 彭谦⁴, 沈祥建^{5*}

1. 香港中文大学(深圳)理工学院, 深圳 518172

2. 浙江大学化学系, 杭州 310058

3. 中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190

4. 中国科学院大学化学学院, 北京 101408

5. 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: shuaizhigang@cuhk.edu.cn; shenxj@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2024-04-22; 接受日期: 2024-07-24; 网络版发表日期: 2024-10-14

摘要 本文总结了国家自然科学基金委员会科技活动专项“复杂体系激发态结构与动力学过程”研讨会的学术交流和研讨成果。首先, 介绍了国内外该领域的最新研究进展, 重点针对有机/高分子和量子点等体系的激发态问题进行了论述; 接着, 分析了复杂体系激发态领域的未来发展趋势; 然后, 探讨了复杂体系激发态领域未来面临的一些重要挑战与新机遇, 其中涉及复杂体系激发态电子结构的计算方法、复杂体系的激子动力学模拟方法、激发态理论研究的通用模拟软件开发、激发态材料的设计合成与表征技术等四个方面内容; 最后, 凝练了亟需解决的关键科学问题, 并提出了加强学科发展布局的资助建议。

关键词 复杂体系激发态, 有机/高分子, 量子点, 电子结构和动力学, 光电应用

1 引言

先进光电功能材料是推动人类社会发展的物质基础, 持续孕育颠覆性技术和变革性产业, 有望触发新一轮科技革命。2000年, 诺贝尔化学奖授予导电高分子的发现, 开辟了有机/高分子电子学领域。有机/高分子材料通过范德华力等弱相互作用聚集形成, 具有本征柔性、低温制程、重量轻等独特优势, 在柔性显示与照明以及柔性和便携式光伏电池等信息和能源领域具有潜在应用前景。胶体量子点材料基于无机半导体纳米晶, 具有发射光谱窄且可调控、本征荧光量子产率高、光热稳定性好、器件可溶液加工等优异性质。

2023年的诺贝尔化学奖颁发给Moungi G. Bawendi、Louis E. Brus和Alexei I. Ekimov三位科学家, 表彰他们在发现和合成量子点方面的开创性工作。近年来, 量子点在显示、照明、激光雷达和太阳能电池等重要领域的广泛应用前景备受关注。导电高分子和量子点获得了诺贝尔奖的肯定, 有望得到广泛的应用并推动科技进步, 因此从理论方面深入研究其光电性能与微观结构之间的内在联系十分重要。有机/高分子和量子点材料的光电性能均与其电子激发态密切相关, 然而激发态又容易受外部环境的影响, 其探测和分析很受挑战, 导致领域内对激发态的结构、形成和转化过程的认知程度还比较有限, 这严重制约了这些重要光电材料的

引用格式: Shuai Z, Wang L, Yi Y, Peng Q, Shen X. Essential challenges and new opportunities in the investigation of excited state structure and dynamics for complex systems. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2348–2360, doi: 10.1360/SSC-2024-0058

产业化应用. 通过调控激发态过程提高其光电性能成为当今的前沿研究热点.

光电材料的性能本质上取决于其激发态的电子结构和动力学性质, 因此面向复杂化学体系发展理论方法, 揭示关键激发态过程的本征性质具有十分重要的意义. 近年来, 领域内的理论方法已经解决了激发态研究的不少难题, 复杂体系的激发态理论研究取得了很多重要进展, 但其发展依然存在着一些瓶颈, 兼顾高精度、高效率和高普适性的复杂体系激发态理论研究目前还比较困难. 更完善的电子结构和动力学方法能够揭示复杂体系激发态的本征构效关系, 为深入理解有机/高分子和量子点等光电材料的激发态机制和性质提供强有力的理论工具. 这一重要目标的实现还需要加强理论与实验研究的深入合作, 以准确刻画应用场景下的复杂激发态性质. 同时, 开发普适模拟软件和高性能计算平台也很重要, 以实现针对关键材料中激发态问题的系统深入研究. 因此, 为了及时凝练复杂体系激发态相关领域的最新研究进展和关键科学问题, 国家自然科学基金委员会化学科学部于2024年1月在香港中文大学(深圳)召开了题为“复杂体系激发态结构与动力学过程”的专项研讨会, 邀请了各高校和科研院所的数十位从事有机/高分子和量子点光电材料激发态理论与实验研究的专家学者, 凝聚各方智慧, 共商领域发展. 此次专项研讨会主要聚焦在复杂体系激发态领域需要优先解决的关键科学问题, 讨论了国内外复杂体系激发态的最新研究成果, 分析了领域的未来发展趋势, 阐述了面临的重要挑战与新机遇. 希望推进国内学术界对复杂体系激发态结构与动力学过程的研究, 并为相关学科方向的自然科学基金规划提供建设性意见.

2 国内外复杂体系激发态的研究进展

有机/高分子材料的激发态研究主要集中在电致发光、太阳能电池、激光和光合作用等领域. 对于有机电致发光, 基础研究的核心问题一直围绕着打破自旋统计的限制和提高电致激子的利用率开展^[1]. 为了解决该问题, 一系列新型有机发光分子不断被设计和制备出来. 2012年, 日本九州大学的Adachi等^[2]提出了通过给-受体(D-A)结构的分子设计策略把最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)在空间上分开, 从而

减小体系的最低单线激发态(S_1)与三线激发态(T_1)之间的能级差(ΔE_{ST}), 实现热激活反向系间窜越过程, 将三线态激子上转换为单线态激子获得热激活延迟荧光(TADF)(图1a). 该策略有望突破有机电致荧光25%激子利用率的自旋统计极限, 使得有机发光二极管的内量子效率接近甚至达到100%. 然而, D-A型TADF体系的电子-振动耦合比较强, 导致其器件发光光谱的谱带很宽, 色纯度不足. 2016年, 日本关西学院大学的Hatakeyama等^[3]提出了在刚性多环芳香共轭骨架中引入缺电子硼和富电子氮原子, 进而利用多重共振效应将HOMO和LUMO有效分离, 不仅获得了小的 ΔE_{ST} 和高效TADF, 而且发射光谱的谱带变得极窄, 器件色纯度显著提升(图1b). 需要指出的是, 由于HOMO和LUMO在空间上分离, 通常TADF分子 S_1 态的振子强度小、辐射速率慢, 而且 S_1 与 T_1 态之间的旋轨耦合弱, 严重限制了反向系间窜越速率, 延长了激子寿命, 增加了激子淬灭, 导致器件效率的滚降严重^[4-10]. 华南理工大学马於光等^[11-13]通过激子态的精准调控, 实现了有机分子窄谱带发光, 并提出了通过“热激子过程”提高激子利用率, 即由高能级的三线激发态来加速到单线激发态的反向系间窜越, 同时通过杂化局域/电荷转移激发来提高 S_1 态的荧光辐射速率(图1c). 但是, “热激子过程”仍然面临如何有效抑制高能级三线激发态快速内转换弛豫至 T_1 态的问题^[14-16]. 值得注意的是, 最近发现了一些有机发光材料(如carbene-metal-amide和heptazine衍生物)的 S_1 和 T_1 态能级可以发生翻转, 即 T_1 态的能级比 S_1 态高, 表现出非常快速的 $T_1 \rightarrow S_1$ 反向系间窜越, 制备的有机发光二极管器件在高亮度下获得了接近100%的内量子效率(图1d)^[17-20]. 此外, 基于有机室温磷光材料的电致发光器件也可以全面利用单线态和三线态激子的发光(图1e)^[21,22], 但是有机室温磷光的起源还具有很大的争议, 尤其亟需阐明各种聚集效应以及异构体杂质可能起到的重要物理化学作用^[23-27].

对于有机光伏电池, 其关键问题是光生激子中电子和空穴如何克服库仑吸引分离生成自由电荷. 为了克服库仑吸引, 对基于传统富勒烯受体的有机光伏电池, 激子分离通常需要较大的给/受体界面驱动力, 进而可以借助高能级的分子间电荷转移态来促进自由电荷的产生^[28,29]. 但这会带来严重的电压损失, 使得在提升能量转换效率方面受到限制. 值得注意的是, 中国学者开创了非富勒烯的A-D-A型受体, 使得有机光伏电

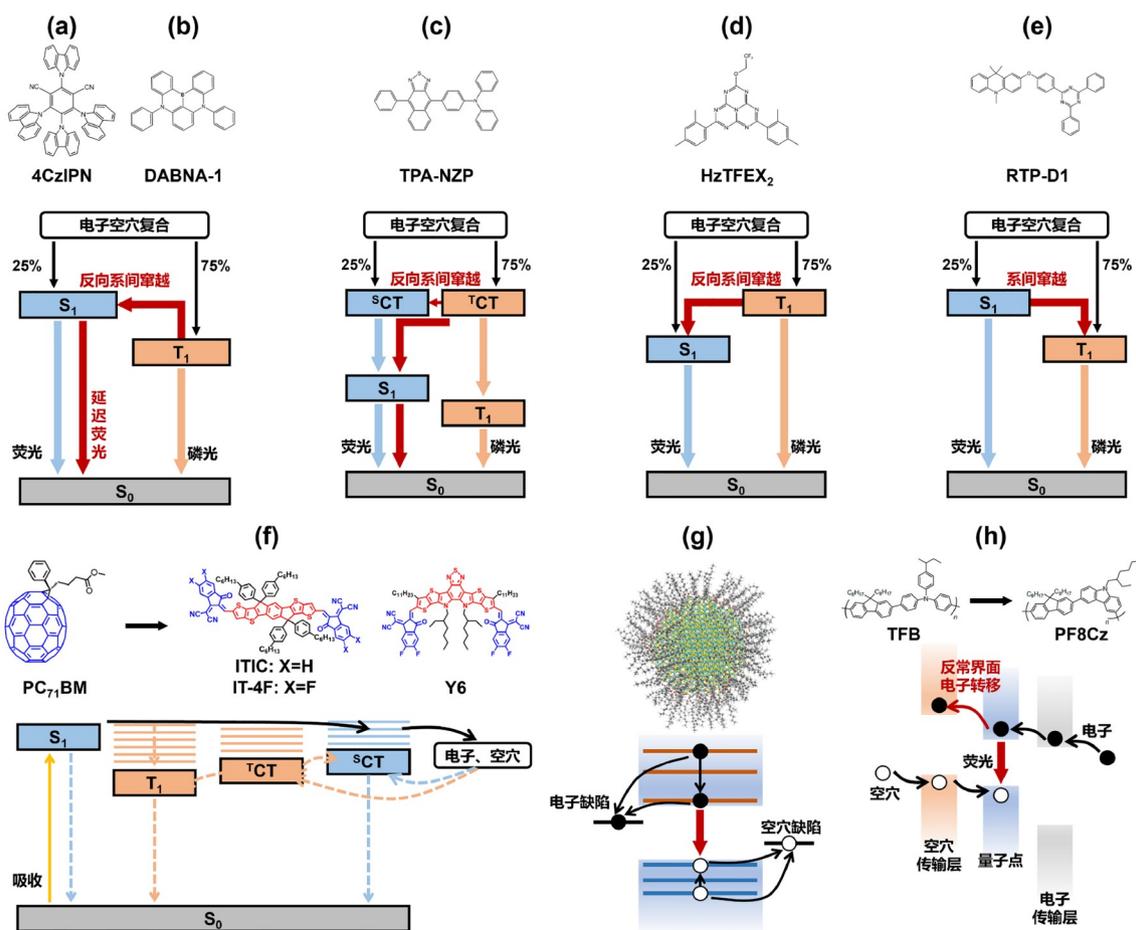


图 1 (网络版彩图)重要复杂体系和激发态过程. (a) 给-受体分子的延迟荧光; (b) 多重共振分子的延迟荧光; (c) 热激发荧光; (d) S/T能级翻转荧光; (e) 室温磷光; (f) 非富勒烯受体有机光伏; (g) 量子点缺陷导致荧光猝灭; (h) 量子点发光二极管中的反常界面电子转移

Figure 1 (Color online) Important complex systems and the relevant excited-state processes. Thermally activated delayed fluorescence in molecules with (a) donor-acceptor structure; (b) multiple resonance. Fluorescence with (c) hot excitons; (d) singlet/triplet-state inversion; (e) room-temperature phosphorescence; (f) organic photovoltaic cells with non-fullerene acceptors; (g) fluorescence quenching due to defects in quantum dots; (h) anomalous interfacial electron transfer in quantum dot light emitting diodes.

池在很小的驱动力下就能高效地产生自由电荷, 能量转换效率获得了显著提升(图1f)^[30-34]. 然而, 在低驱动力下自由电荷产生的内在机理尚不明晰. 一些研究认为, 从给/受体界面到体相, 分子形成更加有序的聚集结构, 导致电荷发生离域化从而变得更稳定, 促进了电荷分离^[35]. 也有研究发现, 电子与空穴在分离过程中受到的极化效应会逐渐增强, 有利于抵消库仑吸引, 从而降低电荷分离势垒^[36-38]. 最令人迷惑的是, 一些高效的非富勒烯受体甚至可以在纯相中光激发直接生成自由电荷, 突破有机光伏受限于库仑束缚的传统认识^[39-42]. 然而, 在电荷产生和迁移过程中, 也可能发生

复合导致能量损失. 根据自旋统计, 自由电子与空穴有75%的概率复合形成三线态激子发生衰减, 构成了能量损失的主要通道(图1f)^[43,44]. 因此, 如何有效地抑制三线态衰减对提高有机光伏效率也非常重要.

对于有机激光, 关键问题是激子形成慢、消耗快, 难以实现粒子数反转. 中国科学院化学研究所姚建年、赵永生和首都师范大学付红兵等^[45]开展了有机电注入泵浦激光方面的系列探索, 报道了第一个有机微纳晶体激光器, 揭示了三线态激子在有机光电转化中的关键机制, 实现了紫外-可见-近红外全可见光范围的微纳激光^[46-48], 展示了有机激光阵列器件在下一

代显示技术中的应用前景^[49]。对于生物光合作用, 涉及色素分子间、复合物内、复合物间不同时间尺度的复杂激发态能量传递过程^[50]。中国人民大学张建平等^[51,52]利用时间分辨超快光谱技术深入研究了生理功能下的激发态动力学, 揭示了光合蛋白中的光能转化和光保护机制。美国明尼苏达大学高加力和中国科学院物理研究所翁羽翔等^[53,54]合作利用多态密度泛函理论结合超快光谱实验, 揭示了光合作用捕光复合体LHCII中构象变化诱导的能量猝灭过程, 提出了新的光保护机制。

对于新兴的光腔分子系统^[55], 通过将光腔的光子与分子的各种电子和振动自由度进行相互作用, 形成激子/电子/声子与光子的耦合态。这种强的光-物质相互作用会产生新型的元激发, 如激子-光子耦合的元激发称为极化激元(polariton), 其色散关系与激子和光子均不一样。这为光探测和光控制化学反应等提供新途径, 其关键问题是如何实现耦合态的精准调控。法国斯特拉斯堡大学Ebbesen教授等^[56,57]的实验认为分子和光腔间存在强耦合, 通过调节光腔可以选择性地改变分子的化学活性, 但相关实验重复有待验证。加州大学圣地亚哥分校Xiong教授等用二维红外光谱进一步观察到极化激元的动力学演化过程^[58], 并揭示了极化激元诱导的长程能量传递过程^[59], 该结果被其他实验组证实^[60]。光腔调控激发态和基态动力学也引起了理论学家的广泛关注。加利福尼亚大学尔湾分校Mukamel教授等^[61,62]发展了光腔模式与分子强耦合时的非绝热动力学方法, 可用于激发态光化学研究。宾夕法尼亚大学Nitzan教授等^[63]研究了光腔中的电子转移, 发现光腔模式快和慢两种极限情形下都对电子转移速率有显著提升。麻省理工学院Cao教授等^[64]和哥伦比亚大学Reichman教授等^[65]提出了各种理论模型, 考虑零点振动能、量子隧穿、热库等效应, 刻画化学反应活性与光腔频率间的依赖关系, 相互独立地发现了光腔频率与谐振频率接近时, 化学反应速率受到最大的抑制作用, 与实验结果吻合。西湖大学奚文杰教授等^[66]使用非马尔科夫郎之万动力学方法, 研究了不完光腔中的化学反应, 指出在不同情形下光腔既可以加快也可以抑制反应进行。清华大学欧琪、张斌、帅志刚等^[67,68]推导出了光学微腔中的系间窜越及其逆过程的速率表达式, 指出微腔可以增大逆系间窜越速率, 从而促使生成更多的电致单线态激子, 提高有机发光

效率。

对于胶体量子点, 有机配体和无机纳米晶间的配位方式可以有效调控形貌和尺寸, 从而改变电子结构, 调制荧光色纯度和辐射速率等关键性质^[69]。量子点无机内核的主要声子频率较低、电-声子耦合较小且能隙较大, 导致激子-声子耦合的无辐射弛豫通常很弱, 原则上可以非常高效地利用激子。然而, 表面未饱和配位会引入本征表面缺陷态, 表面吸附小分子(如水和氧气)也可能带来外部缺陷, 这两类缺陷都会导致光致电荷转移, 或者发生高效的表面光化学反应而淬灭荧光, 或者使量子点带电引起荧光不可控地闪烁(图1g)^[70]。常用的量子点尺寸在5~30 nm之间, 具有大量原子且可以容纳比较多的额外电子和空穴。因此, 量子点容易形成多激子和带电激子, 导致俄歇弛豫成为主要的无辐射通道^[71]。这种耦合的复杂光化学和光物理过程共同决定了激子利用率, 即使少量缺陷也可能导致实际应用中存在坏点等严重问题。由于绿光和蓝光量子点的带隙更大, 注入空穴和阻挡电子都更困难, 导致绿光和蓝光量子点发光二极管更具挑战性^[72]。浙江大学王林军、金一政和华南理工大学黄飞、应磊等^[73]采用理论结合实验研究表明, 有机/无机界面电子转移导致的激子分离可能是重要的能量损失通道, 发光二极管中量子点上的电子可以反常地跨越0.5 eV以上的高势垒进入空穴传输层, 从而导致严重的电子泄露, 这也是绿光和蓝光量子点发光二极管的关键效率损失通道(图1h)。浙江大学彭笑刚团队^[74]发展的“量子点绿色合成路线”成为了学术界和工业界尺寸可控量子点合成的标准路线, 已经合成了尺寸和形貌均一的核-壳量子点和量子点人造分子。最近的研究发现, 即使纳米晶尺寸数倍于相应半导体中的Wannier激子、电子和空穴既不形成Wannier激子, 也不是自由载流子, 而是形成电子-空穴波函数部分重叠、限域于晶体内部的动态激子。这种新型激子的电子-空穴波函数间的重叠程度随温度和外场变化明显, 更适合调控, 从实验上揭示了弱限域量子点中动态激子的形成与湮灭机制, 而且实现了动态激子效率接近100%的上转换光致发光和电致发光^[75]。

综上所述, 有机和量子点材料的不同应用场景需要深入理解不同的复杂激发态问题。相对而言, 小分子的激发态研究更依赖于高精度的强关联电子结构计算, 而量子点展现出其独特的挑战与新机遇, 对大尺度

电子结构和动力学有新的要求。目前离全面理解这些重要复杂体系的激发态结构和动力学过程尚有一定差距, 激发态理论仍然存在很大的发展空间。从全局来看, 我国在复杂体系激发态研究领域富有特色, 有机光电和量子点的实验研究与国际学术前沿相比都具有很强的竞争力, 并在一定程度上展现出领跑的发展趋势; 小分子的电子结构和动力学理论研究有很好的基础和不少有国际影响力的进展, 复杂分子聚集体的理论研究也发展迅速, 但仍需进一步加强; 量子点的理论研究还没有得到足够的重视, 国内相关研究目前还比较少。

3 复杂体系激发态研究的发展趋势

随着国内外复杂体系激发态研究的深入开展, 尤其在激发态结构与动力学过程方面取得了显著的进展, 理论研究在推动重要光电产业升级方面充分展示了无限的潜能。然而, 目前大部分理论研究只能处理小体系或特定问题, 复杂体系激发态的系统研究尚未完全实现, 实验上仍然很大程度上需要依靠经验进行相关研究。展望未来, 根据理论研究对解决实际材料和器件问题的指导能力, 复杂体系激发态研究大致有如下四个发展趋势(图2)。

3.1 激发态研究的理论方法愈发完善

理论化学的主要目标是发展更高精度、更高效率和更高普适性的电子结构、动力学等理论方法, 以解

决越来越复杂的实际问题。目前小分子和周期性小体系激发态的理论研究已经比较成熟, 因此分子聚集体和量子点等复杂光电材料的激发态研究逐渐变得迫切。对激发态研究而言, 单线激发态通常更受关注, 三线激发态正被越来越多地深入研究。这些研究都需要更完善的激发态理论方法, 这是复杂体系激发态研究的必然趋势。

3.2 从定性解释实验现象到定量预测和调控激发态

理论化学在解释实验现象方面已经发挥了重要作用, 当复杂体系的电子结构和动力学方法能够兼顾高精度、高效率和高普适性后, 原则上可以对复杂材料体系的激发态性质进行可靠预测。经过与实验结果的充分对比验证后, 理论计算原则上可以实现激发态的精准调控, 真正发挥复杂体系激发态理论研究的积极作用, 从根本上促进相关光电产业更快速地发展。

3.3 从纯理论研究到材料性质的机器学习和高通量筛选

对于复杂体系, 传统的理论化学方法存在本征的效率瓶颈。得益于机器学习方法的快速发展, 直接构建材料的激发态性质与高维材料结构之间的复杂关系逐渐成为可能。复杂体系激发态研究可以生成大量结构化数据, 基于机器学习得到有效模型后, 可以用于对材料进行高通量筛选, 进一步加快光电材料的发现和优化, 高效准确地得到需要的特定激发态性质。

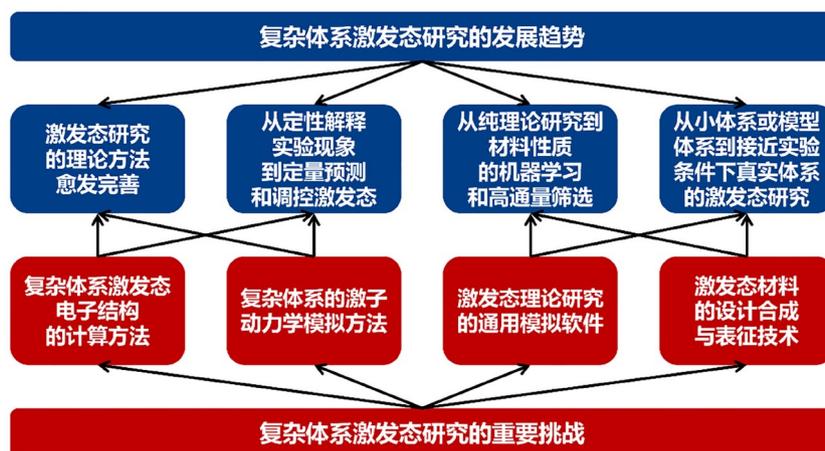


图2 (网络版彩图)复杂体系激发态研究的发展趋势与重要挑战

Figure 2 (Color online) Development trends and important challenges in excited-state studies of complex systems.

3.4 从小体系或模型体系到接近实验条件下真实体系的激发态研究

实验条件下的真实材料体系往往比理想情形下的小体系或模型体系更为复杂, 需要考虑结构无序、缺陷、环境、外场等各种要素, 因此激发态研究需要超越传统的简单体系研究, 这对激发态理论方法的精度和效率平衡提出非常高的要求. 面向实际需求调控激发态并创制新型光电材料, 这是复杂体系激发态研究的终极目标, 也是基础研究走向应用的大势所趋.

4 复杂体系激发态研究面临的重要挑战

随着复杂体系激发态研究趋于定量化、实际化和系统化, 未来还面临一些基本挑战, 需要发展具备更高精度和效率的理论方法, 这是复杂体系激发态研究正在面临的最重要挑战. 为此, 我们应积极应对以下重要难题和挑战: 首先, 发展更完善的复杂体系电子结构和动力学方法; 其次, 开发激发态研究的普适模拟软件; 最后, 发展更高性能的激发态实验表征技术. 理论紧密结合实验, 系统研究实际复杂体系的激发态机制和性质, 实现激发态材料的可控设计合成(图2).

4.1 复杂体系激发态电子结构的计算方法

量子系统的希尔伯特空间随着自由度指数增大, 存在本征的维度灾难. 目前, 精确的有机分子激发态计算需要采用CASPT2、MRCI或CCSD(T)等Post Hartree-Fock方法, 周期性体系的激发态计算通常基于GW和BSE方法考虑多电子关联, 计算量通常非常大, 难以用于很大的复杂体系研究. 值得让人欣慰的是, 最近该领域有了一些新突破. 例如, 美国明尼苏达大学高加力等^[76,77]提出了多态密度泛函理论, 复旦大学徐昕和张颖等^[78]发展了更高精度的密度泛函方法和杂化多参考密度泛函理论, 大幅提升了小分子激发态的计算精度. 中国科学技术大学杨金龙、李震宇和北京师范大学方维海、李振东等^[79,80]开展了分子激发态的量子计算方法探索. 杨金龙和商红慧等^[81]基于机器学习中的大语言模型实现了小分子的完全组态相互作用(FCI)计算, 突破了传统量子化学的计算极限. 英国剑桥大学Alavi教授等^[82]提出了量子蒙特卡罗的自适应偏移方法, 能在强关联分子体系中以更快的速度收敛到FCI能量. 美国加州理工学院Chan教授等^[83]结合

张量网络和量子线路方法, 大幅提升了密度矩阵重整化群方法对复杂问题的表达能力, 可以有效刻画多体基态. 香港中文大学(深圳)帅志刚、北京师范大学任佳骏和山东大学马海波等^[84,85]发展了基于矩阵乘积态的密度矩阵重正化群方法, 使得更大体系的激发态电子结构计算成为可能. 南京大学黎书华、李伟、华东师范大学何晓等^[86,87]发展了基于能量的分片局域激发态方法, 实现了复杂体系的低标度激发态计算. 王林军等^[88]基于透热化和机器学习发展了复杂半导体电子哈密顿量的分而治之构建方法, 可用于数千到数万原子体系的高效电子结构计算.

4.2 复杂体系的激子动力学模拟方法

激发态动力学本质上都属于非绝热动力学的范畴. 常用的非绝热动力学方法包括全量子动力学方法、基于经典轨线的动力学方法、混合量子-经典动力学方法和映射哈密顿量方法等. 传统方法一方面具有严格的理论架构但是计算量很大或数值稳定性较差, 另一方面被广泛应用但不可避免地引入近似. 兼顾严格性和计算效率的量子动力学方法一直是非绝热动力学研究面临的关键挑战. 例如, 美国南加州大学Prezhdo等^[89]发展了经典路径近似, 被国内外很多课题组广泛用于半导体界面电荷转移和能量弛豫研究. 北京师范大学邵久书^[90]提出了基于布朗运动的量子演化表象, 实现了哈密顿量中动能项与势能项的有效分离, 有望进一步发展新的量子动力学方法. 中国科学院化学研究所史强等^[91]发展了更完善的级联运动方程方法, 可以研究各种激发态能量转移动力学和光谱. 厦门大学赵仪等^[92]发展了非马尔科夫的随机薛定谔方程方法, 可以高效处理分子聚集体中的激子动力学. 北京大学刘剑等^[93]给出了量子自由度的普适映射方法, 使得电子和原子核两种自由度能够在统一的半经典框架下进行研究; 刘剑等^[94]发展了非绝热场方法, 指出除了绝热势能面的核受力外还需要加入非绝热的核受力, 能够同时处理势能面间始终存在耦合和耦合最终消失等各类问题. 王林军等^[95,96]发展了基于轨线分叉的混合量子-经典动力学统一方法和更普适的细致互补自洽方法, 通过引入细致内在自洽性正确刻画了量子退相干, 系统地提升了方法的模拟精度. 北京师范大学崔刚龙等^[97]考虑非绝热动力学中的旋轨耦合, 成功模拟了光化学过程中关键的系间窜越激子动力学.

4.3 激发态理论研究的通用模拟软件

开发通用的激发态模拟软件是复杂体系激发态研究的必然趋势, 目前已经取得了不少进展. 例如, 帅志刚和彭谦等^[98]开发了MOMAP软件, 可用于有机分子和聚集体发光以及载流子传输的系统研究, 已经被国内外高校、科研院所和企业大量使用; 法国艾克斯-马赛大学Barbatti等^[99]开发了Newton-X软件, 维也纳大学González等^[100]开发了SHARC软件, 华南师范大学兰峥岗等^[101]开发了JADE软件, 被广泛用于小分子光化学的理论研究; Prezhdo等^[102]开发了PYXAID软件, 美国纽约大学布法罗分校Akimov^[103]开发了Libra软件, 中国科学技术大学赵瑾等^[104]开发了Heifei-NAMD软件, 德国乌尔兹堡大学Mitrić等^[105]开发了DFTBaby软件, 被广泛用于材料界面动力学和能量弛豫研究; 王林军等^[106]开发了SPADE软件, 可以处理任意哈密顿量进行大尺度非绝热动力学的高效模拟; 复旦大学郑晓等^[107]开发了基于级联方程的HEOM-QUICK软件, 可以处理强关联量子耗散动力学; 基于密度矩阵重正化群方法, Chan等^[108]开发了BLOCK2软件, 清华大学帅志刚、任佳骏和李维唐等^[109]开发了Renormalizer软件、南京大学/山东大学马海波等^[110]开发了Kylin软件, 可以刻画高精度的分子激发态和动力学; 山东大学马玉臣等^[111]开发了大体系激发态结构的GW/BSE计算程序等. 开发自主的通用激发态计算软件不仅有利于系统地评估不同理论方法的可靠性, 而且可以更方便地研究不同材料在不同应用场景下的复杂动力学.

4.4 激发态材料的设计合成与表征技术

激发态过程伴随电子的激发、弛豫和扩散等复杂过程, 通常周围的原子结构也会发生重整, 因此实验表征对理解激发态动力学机制也非常重要. 为了实现激子的可视化表征和精准测量, 需要突破通过单一表征手段跟踪某一步激发态过程的限制, 发展时间分辨的瞬态吸收光谱、瞬态成像和超快电镜等技术和系统, 利用不同技术间的互补性, 与理论模拟紧密结合, 得到宽频率、宽时域的激发态性质和激发态动力学的完整转化过程信息, 实现激发态材料的设计合成. 中国科学院大连化学物理研究所李灿、范峰滔等^[112,113]长期从事催化剂及反应过程的原位、动态成像表征研究, 针对电荷分离等高效光催化分解水瓶颈问题, 发展了空

间分辨的表面光电压成像新方法和“时空接力相机”新仪器, 实现了光生电荷转移过程的全时空动态追踪. 国家纳米科学中心刘新风等^[114,115]开发并应用稳态和瞬态光谱等各种时空分辨的光谱学手段研究了各种半导体材料与器件, 探测能量载子在半导体材料中的产生、运输、转移与复合等光物理过程, 探索了在光电器件、量子信息和能源等方面的应用. 南京大学张春峰等^[44,116]致力于开展光电转化过程的超快光谱学研究, 通过调控超短脉冲光场, 发展高时间分辨的二维电子光谱和磁光太赫兹等光谱学方法, 研究光和物质作用的电子、振动和自旋的非平衡动力学, 揭示了有机分子、半导体纳米结构等材料的光电转化机理. 中国科学院物理所翁羽翔等^[53,117]长期从事时间分辨超快激光光谱的方法学和应用研究, 建立了光谱范围覆盖可见-近红外-中红外谱段的飞秒时间分辨瞬态吸收光谱仪和飞秒时间分辨二维可见区电子光谱仪等, 揭示了光合作用系统及人工模拟系统的能量和电荷转移、蛋白质动态结构及折叠动力学、界面电荷转移动力学和极化子形成等机制. 北京邮电大学夏安东等^[118,119]围绕凝聚相复杂量子材料体系非平衡态动力学, 发展了各种先进的基于飞秒受激亏蚀的时间分辨光谱技术仪器, 利用飞秒激光对分子体系激发态行为进行探测和调控, 开展了超快激光与复杂分子体系的相互作用及量子行为的调控研究.

5 拟解决的关键问题

虽然包含大量原子的分子聚集体和量子点都存在激发态电子结构和动力学计算效率方面的瓶颈, 这两类复杂体系具有不同的特征和各自需要解决的关键问题. 有机分子间通常电子耦合较弱, 但电-声耦合很强, 而量子点通常原子间具有很强的电子耦合, 但电-声耦合较弱. 因此, 对柔性有机分子体系, 可以采用分块等方法提高理论研究效率, 但原子核自由度不能仅考虑在电子基态势能面上运动, 正确刻画电子与分子和环境振动之间的复杂耦合非常重要; 对量子点体系, 由于目前还无法从实验上解析出精细的原子结构, 需要从理论上揭示量子点表面结构, 并正确考虑无机内核与表面有机配体的不同介电环境, 研究整个量子点的电子结构和非绝热动力学, 对理论研究提出了很大的挑战.

化学、物理、计算机等多学科的前沿技术极大地促进了复杂体系激发态的理论研究, 例如有机电材材料的激发态研究已经涉及量子化学方法、分子力场、速率理论、量子耗散动力学、蒙特卡罗、多尺度方法、马尔科夫态模型、统计力学方法、量子计算、机器学习等. 对有机发光材料, 小分子的相关理论方法已经比较成熟, 亟需拓展到更复杂的分子聚集体和各种应用场景下的材料设计等研究; 对量子点材料, 已经可以系统开展表面配位结构和配体动力学等研究, 但电子结构和非绝热动力学研究还有待加强. 随着材料体系尺寸的增大, 理论研究的计算量通常呈指数级增长, 往往不得不采用相对简单的模型, 与实际材料体系成千上万原子的真实电子结构结果有很大脱节, 亟需发展更高性能的低标度电子结构计算、准透热化、开放体系和多尺度理论方法, 结合其他新兴技术突破现有框架. 当前, 在复杂体系激发态研究领域需要着力解决的关键问题包括: 复杂实际材料激发态研究的新方法与通用模拟软件的构建、激发态理论的新应用、量子计算赋能激发态理论新方法和人工智能赋能激发态材料的新设计等(图3).

5.1 复杂实际材料激发态研究的新方法和通用模拟软件的构建

复杂实际材料激发态研究的新方法和通用模拟软件主要包括: 发展更高效可靠的强关联电子结构新理论; 发展更高精度和普适性的交换关联泛函; 发展针对分子聚集体和量子点等复杂体系的低标度电子结构计算方法; 开发更高效率的开放体系量子动力学方法;

发展复杂体系激发态的准透热化新方法; 揭示量子退相干的本征机制; 发展更自洽的高效大尺度非绝热动力学方法; 开发分子聚集体的分块电子结构计算软件; 开发量子点等复杂材料体系的分而治之的电子结构计算软件; 开发通用的非绝热动力学模拟软件等.

5.2 激发态理论的新应用

激发态理论的新应用主要包括: 揭示有机室温磷光的内在机制, 阐明有机发光的聚集效应和杂质作用; 揭示在低驱动力下激子分离为自由电荷和纯相中光激发直接生成自由电荷的机理; 提出有效抑制三线态衰减以提高有机光伏效率的策略; 开展自旋动力学的深入研究; 从理论上系统研究量子点结构、电子光谱和激子动力学, 提高核-壳量子点、量子点人造分子和量子点超晶格等的性能; 揭示分子光腔、量子点激光、红外探测器和智能感知等新兴应用中的内在机制.

5.3 量子计算赋能激发态理论新方法

量子计算赋能激发态理论新方法主要包括: 发展在噪声影响下量子计算的有效纠错算法; 发展基于量子计算的激发态电子结构计算方法; 发展基于量子计算的有机分子电子光谱计算方法; 发展基于量子计算的量子动力学方法; 发展激发态的混合经典计算机-量子计算机方法; 开发激发态的通用量子计算平台等.

5.4 人工智能赋能激发态材料的新设计

人工智能赋能激发态材料的新设计主要包括: 发展复杂体系力场的高精度机器学习方法; 发展激发态



图 3 (网络版彩图)复杂体系激发态研究亟需解决的关键科学问题

Figure 3 (Color online) Key scientific problems needed to be solved for excited-state studies of complex systems.

性质的结构和性质描述符; 发展复杂半导体电子哈密顿量的可靠机器学习方法; 发展短时预测长时激子动力学的机器学习方法; 发展激发态材料的高效人工智能设计方法等.

6 强化科学基金资助的发展建议

复杂体系的激发态研究对深入理解化学、物理学、生物学、医学、材料学、能源和环境等众多学科都有显著的促进作用, 这些领域面临的瓶颈问题也为复杂体系激发态研究提供了新机遇. 因此, 亟需集聚一批有潜力的年轻科学家联合攻关, 大力推进该领域方向的高质量发展. 为此, 结合当前基础研究的特点和科学基金改革的方向, 可从有机/高分子和量子点等重要研究方向进行人才队伍培养和团队平台搭建, 以解决上述关键科学问题为落脚点, 依托国家重大类项目组织形式, 着力推动我国在该领域方向的快速发展.

为此, 我们建议科学基金在面向复杂体系的高精度电子结构新理论与新算法发展、针对分子聚集体和量子点等复杂体系的低标度电子结构和大尺度非绝热动力学方法发展、通用的激发态计算和模拟软件平台开发、复杂光电材料的机制和性质研究等方面部署重点类项目. 同时, 建议对量子计算和机器学习赋能复杂体系激发态研究、光学微腔内分子聚集体的激发态研究等交叉领域进行专项布局. 此外, 建议相关领域科学家重点关注复杂体系激发态研究中理论与实验的深度紧密结合, 推动实际应用条件下真实材料的复杂激发态研究, 有效地推动电致发光、能源转化等重要光电产业的发展. 优先发展这些研究方向, 也将同时大幅推动我国复杂体系基础研究和应用研究, 有望在形成新理论、发展新方法、创造新知识、开发新技术等方面不断地取得重要突破, 有效解决能源和环境中的关键卡脖子问题, 始终保持我国在抢占国际前沿领域中占据优势.

致谢 本工作得到了国家自然科学基金委员会专项科技活动的支持. 感谢北京师范大学方维海院士和华南理工大学马於光院士, 以及步宇翔教授、曹泽星教授、陈冠华教授、陈雪波教授、崔刚龙教授、彭笑刚教授、邓伟侨教授、付红兵教授、龚学庆教授、何晓教授、蒋彬教授、蒋鸿教授、兰峥岗教授、黎书华教授、李伟教授、李思殿教授、李微雪教授、李象远教授、李震宇教授、李新奇教授、梁万珍教授、刘剑教授、刘亚军教授、刘文剑教授、马海波教授、马玉臣教授、邵久书教授、王浩斌教授、闻瑾教授、武晓君教授、吴玮教授、谢代前教授、徐昕教授、严大东教授、严以京教授、张建平教授、张颖教授、赵永生教授、赵仪教授、郑晓教授、郑小燕教授、庄巍教授等学者在“复杂体系激发态结构与动力学过程”专项研讨会的精彩报告和讨论.

参考文献

- 1 Shuai Z, Beljonne D, Silbey RJ, Brédas JL. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 131–134
- 2 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 3 Hatakeyama T, Shiren K, Nakajima K, Nomura S, Nakatsuka S, Kinoshita K, Ni J, Ono Y, Ikuta T. *Adv Mater*, 2016, 28: 2777–2781
- 4 Kondo Y, Yoshiura K, Kitera S, Nishi H, Oda S, Gotoh H, Sasada Y, Yanai M, Hatakeyama T. *Nat Photon*, 2019, 13: 678–682
- 5 Cui LS, Gillett AJ, Zhang SF, Ye H, Liu Y, Chen XK, Lin ZS, Evans EW, Myers WK, Ronson TK, Nakanotani H, Reineke S, Bredas JL, Adachi C, Friend RH. *Nat Photon*, 2020, 14: 636–642
- 6 Pershin A, Hall D, Lemaire V, Sancho-Garcia JC, Muccioli L, Zysman-Colman E, Beljonne D, Olivier Y. *Nat Commun*, 2019, 10: 597
- 7 Wu TL, Huang MJ, Lin CC, Huang PY, Chou TY, Chen-Cheng RW, Lin HW, Liu RS, Cheng CH. *Nat Photon*, 2018, 12: 235–240
- 8 Kim JU, Park IS, Chan CY, Tanaka M, Tsuchiya Y, Nakanotani H, Adachi C. *Nat Commun*, 2020, 11: 1765
- 9 Wada Y, Nakagawa H, Matsumoto S, Wakisaka Y, Kaji H. *Nat Photon*, 2020, 14: 643–649
- 10 Hu YX, Miao J, Hua T, Huang Z, Qi Y, Zou Y, Qiu Y, Xia H, Liu H, Cao X, Yang C. *Nat Photon*, 2022, 16: 803–810
- 11 Fan XC, Wang K, Shi YZ, Cheng YC, Lee YT, Yu J, Chen XK, Adachi C, Zhang XH. *Nat Photon*, 2023, 17: 280–285
- 12 Li W, Liu D, Shen F, Ma D, Wang Z, Feng T, Xu Y, Yang B, Ma Y. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2797–2803
- 13 Li W, Pan Y, Xiao R, Peng Q, Zhang S, Ma D, Li F, Shen F, Wang Y, Yang B, Ma Y. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1609–1614
- 14 Yao L, Zhang S, Wang R, Li W, Shen F, Yang B, Ma Y. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2119–2123

- 15 Xu Y, Liang X, Zhou X, Yuan P, Zhou J, Wang C, Li B, Hu D, Qiao X, Jiang X, Liu L, Su SJ, Ma D, Ma Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807388
- 16 Zhang H, Li G, Guo X, Zhang K, Zhang B, Guo X, Li Y, Fan J, Wang Z, Ma D, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 22241–22247
- 17 Schleper AL, Goushi K, Bannwarth C, Haehnle B, Welscher PJ, Adachi C, Kuehne AJC. *Nat Commun*, 2021, 12: 6179
- 18 Di D, Romanov AS, Yang L, Richter JM, Rivett JPH, Jones S, Thomas TH, Abdi Jalebi M, Friend RH, Linnolahti M, Bochmann M, Credgington D. *Science*, 2017, 356: 159–163
- 19 Aizawa N, Pu YJ, Harabuchi Y, Nihonyanagi A, Ibuka R, Inuzuka H, Dhara B, Koyama Y, Nakayama K, Maeda S, Araoka F, Miyajima D. *Nature*, 2022, 609: 502–506
- 20 Wang J, Liang J, Xu Y, Liang B, Wei J, Li C, Mu X, Ye K, Wang Y. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 5983–5988
- 21 Xu L, Mo Y, Su N, Shi C, Sun N, Zhang Y, Duan L, Lu ZH, Ding J. *Nat Commun*, 2023, 14: 1678
- 22 Yuan WZ, Shen XY, Zhao H, Lam JWY, Tang L, Lu P, Wang C, Liu Y, Wang Z, Zheng Q, Sun JZ, Ma Y, Tang BZ. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6090–6099
- 23 Bolton O, Lee K, Kim HJ, Lin KY, Kim J. *Nat Chem*, 2011, 3: 205–210
- 24 An Z, Zheng C, Tao Y, Chen R, Shi H, Chen T, Wang Z, Li H, Deng R, Liu X, Huang W. *Nat Mater*, 2015, 14: 685–690
- 25 Chen C, Chi Z, Chong KC, Batsanov AS, Yang Z, Mao Z, Yang Z, Liu B. *Nat Mater*, 2021, 20: 175–180
- 26 Zhao W, He Z, Tang BZ. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 869–885
- 27 Bakulin AA, Rao A, Pavelyev VG, van Loosdrecht PHM, Pshenichnikov MS, Niedzialek D, Cornil J, Beljonne D, Friend RH. *Science*, 2012, 335: 1340–1344
- 28 Jailaubekov AE, Willard AP, Tritsch JR, Chan WL, Sai N, Gearba R, Kaake LG, Williams KJ, Leung K, Rosicky PJ, Zhu XY. *Nat Mater*, 2013, 12: 66–73
- 29 Wang J, Zhan X. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 132–143
- 30 Wang J, Xue P, Jiang Y, Huo Y, Zhan X. *Nat Rev Chem*, 2022, 6: 614–634
- 31 Zhang G, Lin FR, Qi F, Heumüller T, Distler A, Egelhaaf HJ, Li N, Chow PCY, Brabec CJ, Jen AKY, Yip HL. *Chem Rev*, 2022, 122: 14180–14274
- 32 Yuan J, Zhang H, Zhang R, Wang Y, Hou J, Leclerc M, Zhan X, Huang F, Gao F, Zou Y, Li Y. *Chem*, 2020, 6: 2147–2161
- 33 Qian D, Zheng Z, Yao H, Tress W, Hopper TR, Chen S, Li S, Liu J, Chen S, Zhang J, Liu XK, Gao B, Ouyang L, Jin Y, Pozina G, Buyanova IA, Chen WM, Inganäs O, Coropceanu V, Bredas JL, Yan H, Hou J, Zhang F, Bakulin AA, Gao F. *Nat Mater*, 2018, 17: 703–709
- 34 Sağlamkaya E, Musiienko A, Shadabroo MS, Sun B, Chandrabose S, Shargaieva O, Lo Gerfo M. G, van Hulst NF, Shoaee S. *Mater Horiz*, 2023, 10: 1825–1834
- 35 Tu Z, Han G, Yi Y. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 2585–2591
- 36 Karuthedath S, Gorenflot J, Firdaus Y, Chaturvedi N, De Castro CSP, Harrison GT, Khan JI, Markina A, Balawi AH, Peña TAD, Liu W, Liang RZ, Sharma A, Paleti SHK, Zhang W, Lin Y, Alarousu E, Lopatin S, Anjum DH, Beaujuge PM, De Wolf S, McCulloch I, Anthopoulos TD, Baran D, Andrienko D, Laquai F. *Nat Mater*, 2021, 20: 378–384
- 37 Perdigón-Toro L, Zhang H, Markina A, Yuan J, Hosseini SM, Wolff CM, Zuo G, Stolterfoht M, Zou Y, Gao F, Andrienko D, Shoaee S, Neher D. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906763
- 38 Zhu L, Zhang J, Guo Y, Yang C, Yi Y, Wei Z. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 15348–15353
- 39 Wang R, Zhang C, Li Q, Zhang Z, Wang X, Xiao M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 12751–12759
- 40 Price MB, Hume PA, Ilina A, Wagner I, Tamming RR, Thorn KE, Jiao W, Goldingay A, Conaghan PJ, Lakhwani G, Davis NJLK, Wang Y, Xue P, Lu H, Chen K, Zhan X, Hodgkiss JM. *Nat Commun*, 2022, 13: 2827
- 41 Zhou G, Zhang M, Xu J, Yang Y, Hao T, Zhu L, Zhou L, Zhu H, Zou Y, Wei G, Zhang Y, Liu F. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 3483–3493
- 42 Han G, Hu T, Yi Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000975
- 43 Gillett AJ, Privitera A, Dilmurat R, Karki A, Qian D, Pershin A, Londi G, Myers WK, Lee J, Yuan J, Ko SJ, Riede MK, Gao F, Bazan GC, Rao A, Nguyen TQ, Beljonne D, Friend RH. *Nature*, 2021, 597: 666–671
- 44 Jiang K, Zhang J, Zhong C, Lin FR, Qi F, Li Q, Peng Z, Kaminsky W, Jang SH, Yu J, Deng X, Hu H, Shen D, Gao F, Ade H, Xiao M, Zhang C, Jen AKY. *Nat Energy*, 2022, 7: 1076–1086
- 45 Zhao YS, Fu HB, Hu FQ, Peng AD, Yang WS, Yao JN. *Adv Mater*, 2008, 20: 79–83
- 46 Zhao YS, Peng A, Fu H, Ma Y, Yao J. *Adv Mater*, 2008, 20: 1661–1665

- 47 Liao Q, Jin X, Zhang H, Xu Z, Yao J, Fu H. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7037–7041
- 48 Yu Z, Wu Y, Xiao L, Chen J, Liao Q, Yao J, Fu H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6376–6381
- 49 Zhang T, Zhou Z, Liu X, Wang K, Fan Y, Zhang C, Yao J, Yan Y, Zhao YS. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 20249–20255
- 50 Li Q, Orcutt K, Cook RL, Sabines-Chesterking J, Tong AL, Schlau-Cohen GS, Zhang X, Fleming GR, Whaley KB. *Nature*, 2023, 619: 300–304
- 51 Zuo P, Li BX, Zhao XH, Wu YS, Ai XC, Zhang JP, Li LB, Kuang TY. *Biophys J*, 2006, 90: 4145–4154
- 52 Ma F, Kimura Y, Yu L, Wang P, Ai X, Wang Z, Zhang J. *FEBS J*, 2009, 276: 1739–1749
- 53 Li H, Wang Y, Ye M, Li S, Li D, Ren H, Wang M, Du L, Li H, Veglia G, Gao J, Weng Y. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1121–1133
- 54 Ruan M, Li H, Zhang Y, Zhao R, Zhang J, Wang Y, Gao J, Wang Z, Wang Y, Sun D, Ding W, Weng Y. *Nat Plants*, 2023, 9: 1547–1557
- 55 Sanvitto D, Kéna-Cohen S. *Nat Mater*, 2016, 15: 1061–1073
- 56 Hutchison JA, Schwartz T, Genet C, Devaux E, Ebbesen TW. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1592–1596
- 57 Thomas A, Lethuillier-Karl L, Nagarajan K, Vergauwe RMA, George J, Chervy T, Shalabney A, Devaux E, Genet C, Moran J, Ebbesen TW. *Science*, 2019, 363: 615–619
- 58 Xiang B, Wang J, Yang Z, Xiong W. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf6397
- 59 Xiang B, Ribeiro RF, Du M, Chen L, Yang Z, Wang J, Yuen-Zhou J, Xiong W. *Science*, 2020, 368: 665–667
- 60 Ahn W, Triana JF, Recabal F, Herrera F, Simpkins BS. *Science*, 2023, 380: 1165–1168
- 61 Kowalewski M, Bennett K, Mukamel S. *J Chem Phys*, 2016, 144: 054309
- 62 Gu B, Mukamel S. *Chem Sci*, 2020, 11: 1290–1298
- 63 Semenov A, Nitzan A. *J Chem Phys*, 2019, 150: 174122
- 64 Yang PY, Cao J. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 9531–9538
- 65 Lindoy LP, Mandal A, Reichman DR. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 6580–6586
- 66 Philbin JP, Wang Y, Narang P, Dou W. *J Phys Chem C*, 2022, 126: 14908–14913
- 67 Ou Q, Shao Y, Shuai Z. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 17786–17792
- 68 Zhang B, Shuai Z. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 9279–9286
- 69 Lei H, Li T, Li J, Zhu J, Zhang H, Qin H, Kong X, Wang L, Peng X. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6798–6810
- 70 Galland C, Ghosh Y, Steinbrück A, Sykora M, Hollingsworth JA, Klimov VI, Htoon H. *Nature*, 2011, 479: 203–207
- 71 Melnychuk C, Guyot-Sionnest P. *Chem Rev*, 2021, 121: 2325–2372
- 72 Kim T, Kim KH, Kim S, Choi SM, Jang H, Seo HK, Lee H, Chung DY, Jang E. *Nature*, 2020, 586: 385–389
- 73 Deng Y, Peng F, Lu Y, Zhu X, Jin W, Qiu J, Dong J, Hao Y, Di D, Gao Y, Sun T, Zhang M, Liu F, Wang L, Ying L, Huang F, Jin Y. *Nat Photon*, 2022, 16: 505–511
- 74 Lv L, Liu S, Li J, Lei H, Qin H, Peng X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16872–16882
- 75 Ye Z, Lin X, Wang N, Zhou J, Zhu M, Qin H, Peng X. *Nat Commun*, 2021, 12: 4283
- 76 Ren H, Provorse MR, Bao P, Qu Z, Gao J. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 2286–2293
- 77 Lu Y, Gao J. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 7762–7769
- 78 Zhang IY, Xu X. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 2638–2644
- 79 Liu J, Li Z, Yang J. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 4795–4805
- 80 Cai X, Fang WH, Fan H, Li Z. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033324
- 81 Shang HH, Guo C, Wu YJ, Li ZY, Yang JL, arXiv: 2307.09343
- 82 Ghanem K, Guther K, Alavi A. *J Chem Phys*, 2020, 153: 224115
- 83 Haghshenas R, Gray J, Potter AC, Chan GKL. *Phys Rev X*, 2022, 12: 011047
- 84 Li W, Ren J, Shuai Z. *J Chem Phys*, 2020, 152: 024127
- 85 Wang K, Xie Z, Luo Z, Ma H. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 462–470
- 86 Li W, Dong H, Ma J, Li S. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 169–181
- 87 Liu J, He X. *WIREs Comput Mol Sci*, 2023, 13: e1650
- 88 Wang Z, Dong J, Qiu J, Wang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 22929–22940
- 89 Prezhdo OV, Duncan WR, Prezhdo VV. *Prog Surf Sci*, 2009, 84: 30–68
- 90 Shao J. *J Chem Phys*, 2023, 159: 024128

- 91 Yan Y, Liu Y, Xing T, Shi Q. *WIREs Comput Mol Sci*, 2021, 11: e1498
- 92 Wang Y, Ke Y, Zhao Y. *WIREs Comput Mol Sci*, 2019, 9: e1375
- 93 He X, Wu B, Shang Y, Li B, Cheng X, Liu J. *WIREs Comput Mol Sci*, 2022, 12: e1619
- 94 Wu B, He X, Liu J. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 644–658
- 95 Li G, Shao C, Xu J, Wang L. *J Chem Phys*, 2022, 157: 214102
- 96 Huang L, Shi Z, Wang L. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 6771–6781
- 97 Cui G, Thiel W. *J Chem Phys*, 2014, 141: 124101
- 98 Niu Y, Li W, Peng Q, Geng H, Yi Y, Wang L, Nan G, Wang D, Shuai Z. *Mol Phys*, 2018, 116: 1078–1090
- 99 Barbatti M, Ruckebauer M, Plasser F, Pittner J, Granucci G, Persico M, Lischka H. *WIREs Comput Mol Sci*, 2014, 4: 26–33
- 100 Richter M, Marquetand P, González-Vázquez J, Sola I, González L. *J Chem Theor Comput*, 2011, 7: 1253–1258
- 101 Du L, Lan Z. *J Chem Theor Comput*, 2015, 11: 1360–1374
- 102 Akimov AV, Prezhdo OV. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 4959–4972
- 103 Akimov AV. *J Comput Chem*, 2016, 37: 1626–1649
- 104 Zheng Q, Chu W, Zhao C, Zhang L, Guo H, Wang Y, Jiang X, Zhao J. *WIREs Comput Mol Sci*, 2019, 9: e1411
- 105 Humeniuk A, Mitrić R. *Comput Phys Commun*, 2017, 221: 174–202
- 106 Wang L, Qiu J, Bai X, Xu J. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 10: e1435
- 107 Ye LZ, Wang X, Hou D, Xu R, Zheng X, Yan YJ. *WIREs Comput Mol Sci*, 2016, 6: 608–638
- 108 Zhai H, Larsson HR, Lee S, Cui ZH, Zhu T, Sun C, Peng L, Peng R, Liao K, Tölle J, Yang J, Li S, Chan GKL. *J Chem Phys*, 2023, 159: 234801
- 109 Ren J, Li W, Jiang T, Wang Y, Shuai Z. *WIREs Comput Mol Sci*, 2022, 12: e1614
- 110 Xie Z, Song Y, Peng F, Li J, Cheng Y, Zhang L, Ma Y, Tian Y, Luo Z, Ma H. *J Comput Chem*, 2023, 44: 1316–1328
- 111 Zhang M, Liu Y, Jiang Y, Ma Y. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 5267–5282
- 112 Chen R, Ren Z, Liang Y, Zhang G, Dittrich T, Liu R, Liu Y, Zhao Y, Pang S, An H, Ni C, Zhou P, Han K, Fan F, Li C. *Nature*, 2022, 610: 296–301
- 113 Chen R, Pang S, An H, Zhu J, Ye S, Gao Y, Fan F, Li C. *Nat Energy*, 2018, 3: 655–663
- 114 Yue S, Tian F, Sui X, Mohebinia M, Wu X, Tong T, Wang Z, Wu B, Zhang Q, Ren Z, Bao J, Liu X. *Science*, 2022, 377: 433–436
- 115 Wu B, Wang A, Fu J, Zhang Y, Yang C, Gong Y, Jiang C, Long M, Zhou G, Yue S, Ma W, Liu X. *Sci Adv*, 2023, 9: eadi9347
- 116 Wang Z, Liu H, Xie X, Zhang C, Wang R, Chen L, Xu Y, Ma H, Fang W, Yao Y, Sang H, Wang X, Li X, Xiao M. *Nat Chem*, 2021, 13: 559–567
- 117 Chai Y, Liu X, Wu B, Liu L, Wang Z, Weng Y, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4411–4418
- 118 Tao M, Li Y, Huang Q, Zhao H, Lan J, Wan Y, Kuang Z, Xia A. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 4486–4494
- 119 Ma L, Kuang Z, Wang Z, Zhao H, Wan Y, Zhang XF, Li Y, Xia A. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 702–708

Essential challenges and new opportunities in the investigation of excited state structure and dynamics for complex systems

Zhigang Shuai^{1*}, Linjun Wang², Yuanping Yi³, Qian Peng⁴, Xiangjian Shen^{5*}

¹ School of Science and Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shenzhen, Shenzhen 518172, China

² Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

³ Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

⁴ School of Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

⁵ Department of Chemical Sciences, National Science Foundation of China, Beijing 100083, China

*Corresponding authors (email: shuaizhigang@cuhk.edu.cn; shenxj@nsfc.gov.cn)

Abstract: This paper presented a summary based on the lectures and discussions from the symposium on “Excited-State Structures and Dynamic Processes of Complex Systems” sponsored by the National Natural Science Foundation of China (NSFC). We mainly focus on the electronic structures and dynamic processes in the study of excited states of complex systems. Firstly, we introduce the latest research progress in the field of excited states of complex systems and the excited-state issues in important optoelectronic materials such as organic small molecules/polymers and quantum dots. Then, the development trends in the field of excited-state studies of complex systems are discussed. We further proposed a number of essential challenges and new opportunities in the field for future study, namely, theoretical method developments for the excited-state electronic structure of complex systems, simulation algorithms of exciton dynamics for complex systems, general purpose simulation software for excited-state studies, design strategies of synthesis and characterization techniques for excited-state materials. Finally, some key scientific problems that urgently need to be addressed are summarized, and some strategic suggestions for NSFC to strengthen support for such research fields are proposed.

Keywords: excited states of complex systems, organic small molecules/polymers, quantum dots, electronic structure and dynamics, optoelectronic applications

doi: [10.1360/SSC-2024-0058](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0058)