

# 有机分子聚集体中的反常声子动力学及其非传统自旋-轨道耦合光电效应

柳力群, 唐翊彭, 王旭, 胡斌

(华南理工大学发光材料与器件全国重点实验室, 广州 510641)

**摘要** 在传统有机光电子学中, 激发态电子与分子振动及晶格声子之间的强电-声子耦合通常导致超快非辐射能量耗散, 从而限制发光效率与器件性能的进一步提升. 围绕这一科学问题, 过去十余年中研究者主要通过分子结构刚性化、构象受限设计以及材料与器件的结构调控等策略削弱非绝热电-声子耦合通道, 以抑制非辐射跃迁并提高光电性能. 近年来研究发现, 在具有高度有序聚集结构的有机体系中, 声子动力学本身并非总是超快弛豫状态. 通过光激发调制拉曼光谱等实验手段, 在特定有序聚集体中首次观测到毫秒乃至秒的异常慢声子弛豫行为. 进一步的动力学研究表明, 当声子弛豫过程显著减慢时, 激发态电子向晶格的非辐射能量转移速率将受到声子动力学时间尺度的限制, 从而在动力学意义上延长激发态寿命并重塑激发态演化路径. 另一方面, 在有序供体-受体聚集体系中, 分子间电荷转移激发态与极化有序结构的协同作用, 还可诱导一种不同于传统重原子机制的非常规自旋-轨道耦合行为. 该类自旋-轨道耦合并非源于重原子效应, 而体现为由聚集态极化有序结构所稳定的、作用于激发态动力学过程中的自旋混合与自旋转化通道, 并可通过磁场调控发光等动力学可观测量加以表征. 本文综合评述了有机聚集体发光体系中电-声子耦合引发非辐射跃迁的传统物理方式, 总结了分子、材料与器件层面抑制非辐射损耗的主要策略, 并重点评述了近年来关于异常慢声子动力学及其对激发态时间尺度调控的代表性研究进展以及由电荷转移态与极化有序结构诱导的非常规自旋-轨道耦合现象. 在此基础上, 提出了将声子从单纯的能量耗散通道转而视为激发态动力学调控因素的“声子增益光电效应”概念, 强调通过调控声子弛豫速率与聚集态结构序参量, 实现对有机光电体系激发态过程的多维动力学调控.

**关键词** 聚集体发光; 电-声子耦合; 异常慢声子动力学; 声子增益光电效应

中图分类号 O649 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250414

## Ultra-slow Phonon Dynamics in Organic Aggregated Luminescent Systems and Their Impact on Excited-state Processes

LIU Liqun, TANG Yipeng, WANG Xu, HU Bin\*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract** In the conventional framework of organic optoelectronics, strong electron-phonon coupling between excited-state electrons and molecular vibrations or lattice phonons typically leads to ultrafast nonradiative energy dissipation, thereby limiting further improvements in emission efficiency and device performance. To address this challenge, extensive efforts over the past decade have focused on suppressing nonradiative transitions by weakening nonadiabatic electron-phonon coupling channels through molecular rigidification, conformational restriction, and structural regulation at the material and device levels. Recent studies, however, have demonstrated that phonon dynamics in

收稿日期: 2025-12-31. 网络首发日期: 2026-03-10.

联系人简介: 胡斌, 男, 博士, 教授. 主要从事光物理与自旋物理在新型光电子材料中应用方面的研究. E-mail: bhu@scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: T2550060, U25A20504)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.T2550060, U25A20504).

organic systems with highly ordered aggregate structures do not necessarily proceed on ultrafast timescales. Using experimental approaches such as photoexcitation-modulated Raman spectroscopy, anomalously slow phonon relaxation behaviors extending from milliseconds to seconds have been observed in specific ordered aggregates. Subsequent kinetic investigations reveal that when phonon relaxation is significantly slowed, the rate of nonradiative energy transfer from excited-state electrons to the lattice becomes constrained by the phonon dynamical timescale. As a result, excited-state lifetime is kinetically prolonged and the evolution pathways of excited states are effectively reshaped. In parallel, in ordered donor-acceptor aggregate systems, the cooperative interplay between intermolecular charge-transfer excited states and polar-ordered structures can induce an unconventional form of spin-orbit coupling that is distinct from the traditional heavy-atom mechanism. Rather than originating from atomic relativistic effects, this unconventional spin-orbit coupling manifests as polarization-stabilized spin-mixing and spin-conversion channels acting on excited-state dynamics, which can be experimentally probed through dynamical observables such as magnetic-field-modulated photoluminescence. This review systematically summarizes the conventional physical picture of electron-phonon-coupling-induced nonradiative decay in aggregated organic luminescent systems and outlines the major molecular-, material-, and device-level strategies developed to suppress nonradiative loss. It further highlights recent representative advances in anomalously slow phonon dynamics and their role in regulating excited-state timescales, as well as unconventional spin-orbit coupling phenomena induced by charge-transfer states and polar-ordered structures. On this basis, we introduce the concept of a “phonon-gain optoelectronic effect”, in which phonons are regarded not only merely as energy dissipation channels but also as active regulators of excited-state dynamics. This framework emphasizes the modulation of phonon relaxation rates and aggregate structural order parameters as a multidimensional strategy for controlling excited-state processes in organic optoelectronic systems.

**Keywords** Aggregated luminescence; Electron-phonon coupling; Ultra-slow Phonon Dynamics; Phonon-gain optoelectronic effect

调控激发态动力学过程是发展光电子学的重要物理手段之一。有机光电体系因其分子结构与聚集构象可在分子内与分子间两个层面进行调控，同时兼具溶液加工、大面积制备与机械柔性等优势，在信息显示、再生能源、多功能传感、电磁探测以及能量转换等领域展现出广泛应用前景<sup>[1-5]</sup>。然而，有机光电材料的进一步发展长期受到激发态能量损耗问题的制约。其中，声子振动通过电子-声子耦合导致的超快激发态弛豫被普遍认为是形成光电效率瓶颈的核心物理机制之一<sup>[6,7]</sup>。在传统认知中，激发态电子在形成光电效应之前，往往不可避免地经历由声子或分子振动引起的飞秒至皮秒时间尺度的能量耗散过程，从而导致高能激发态迅速衰减，形成所谓的“声子损耗激发态效应”<sup>[8-10]</sup>。由于有机分子材料通常具有较低介电常数并伴随较强的电子-声子耦合，该类损耗效应在有机体系中尤为显著<sup>[11,12]</sup>。

过去十余年中，分子合成与材料研究表明，通过分子结构刚性化或构象受限设计，可以在一定程度上抑制非辐射衰减并提升光电性能<sup>[13-19]</sup>。这类策略揭示了结构刚性在降低振动损耗方面的重要作用，但其本质仍是削弱声子参与激发态过程的影响，并未改变声子在光电过程中主要作为能量耗散通道的角色。值得注意的是，在部分低维或强电子-声子耦合体系中，实验研究发现激发态电子与相干光学声子之间可发生能量的往返交换行为，表现为激发态电子动力学中的振荡特征，暗示声子在特定条件下可能参与激发态能量的暂存与反馈过程<sup>[20-23]</sup>。

近期，声子动力学研究人员在无机半导体中进一步发现了具有近乎平坦色散关系的平坦声子模式，其低群速度与局域化特征反映出反常的声子传播与弛豫行为。这一认识为理解非传统声子动力学提供了新的物理视角<sup>[24-26]</sup>。令人关注的是，最新拉曼光谱实验研究表明，在有序聚集的有机分子体系中，当分子间电荷转移态与极化有序排列形成稳定聚集结构时，局部晶格振动的弛豫过程可显著减慢，甚至延迟至毫秒乃至秒<sup>[27,28]</sup>。在此背景下，伴随超慢声子振动弛豫，激发态电子向晶格的能量转移过程将受到声子动力学时间尺度的限制，从而在一定条件下延缓激发态能量弛豫，并形成具有较长存活时间的高能激发态。上述研究结果表明，在特定有序聚集结构中，强电子-声子耦合并不必然对应激

发态能量的超快耗散,其具体作用方式取决于所耦合声子模式的频率特征与弛豫动力学。

上述研究结果表明,在特定聚集结构中,强电子-声子耦合并不必然导致激发态能量的超快耗散,而可能通过与低频、慢弛豫声子模式的协同作用,显著延长激发态动力学时间尺度。这一发现为重新审视声子在有机光电子学中的角色提供了重要实验依据,

另一方面,有机分子体系中的光电效应同样深受自旋激发态动力学的制约。自旋态参与光电过程必须满足动量守恒定律,这使得自旋-轨道耦合(SOC)长期以来被视为调控自旋相关光电行为的核心物理机制。然而,在传统有机体系中,SOC主要依赖重原子效应或分子内轨道混合,其作用路径往往受限于亮态与暗态激子的自旋角动量,难以突破自旋角动量守恒框架下的光电行为模式。近年来的实验研究发现,在具有显著分子间相互作用的有机聚集体中,分子间电荷转移态的形成可诱导一种不同于传统原子级SOC的电磁耦合机制,即非常规的“拓扑自旋-轨道耦合”。这种由电荷转移态及其伴随的极化场所驱动的拓扑SOC,可在动力学层面显著重构自旋激发态的演化路径。在特定条件下,自旋角动量不守恒状态所主导的光电过程反而可在速率上超越自旋角动量守恒过程,从而颠覆了传统光物理中“自旋守恒过程更快”的基本认知。该类颠覆性行为已在热激子OLED与热激活延迟荧光(TADF)OLED等体系中得到验证,显示出由聚集态电荷转移与非常规SOC共同驱动的全新光电效应调控范式。

综上所述,有机聚集体中由电荷转移态与极化有序结构所诱导的异常慢声子动力学与拓扑自旋-轨道耦合,为激发态能量与自旋动力学的协同调控提供了新的物理基础;并为探索由“声子损耗激发态效应”向“声子增益激发态调控机制”转变和自旋角动量不守恒状态颠覆自旋角动量守恒状态所产生的传统光电效应的可能性奠定了物理基础。

## 1 传统有机聚集体发光体系中的电子-声子耦合与非辐射跃迁调控

### 1.1 传统有机聚集体发光体系中的电子-声子耦合特征

在有机光电材料中,激发态电子与晶格振动之间的相互作用是决定激发态动力学行为的关键因素之一。相较于无机半导体,有机体系通常由弱范德华相互作用或定向非共价作用维系,其分子内振动自由度丰富、分子间相互作用柔性较强,使得电子-声子耦合在有机体系中呈现出显著的多尺度特征<sup>[29-31]</sup>。

从时间尺度上看,电子-声子耦合可同时涉及分子内高频振动模与分子间低频晶格振动模。前者通常主导飞秒至皮秒时间尺度内的能量弛豫,而后者则在激发态结构重整与能量耗散过程中起到关键作用<sup>[32]</sup>。

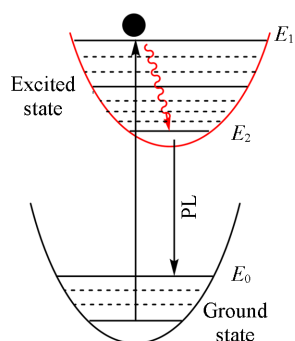


Fig. 1 Ultrafast phonon vibrations leading to unusable excited-state loss between  $E_2$  and  $E_1$

Here,  $E_2$  and  $E_1$  denote schematic energy levels introduced to illustrate the energy relaxation relationship between a high-energy excited state and a lower-energy state, rather than representing specific electronic, spin, or vibrational energy levels.

例如,二维材料和有机薄膜体系中,分子间低频晶格振动通常处于亚THz至数THz频段,对应振动周期约为亚皮秒至数皮秒;这类低频模往往通过非局域电子-声子耦合与动态无序参与激发态结构响应与能量耗散过程<sup>[33,34]</sup>。

如图1所示,在传统光物理框架中,这些振动模共同构成激发态能量的“耗散热库”,使激发态电子迅速弛豫至低能态。

从微观动力学角度,激发态的总衰减速率( $k_{\text{total}}$ )为辐射与非辐射通道速率之和:

$$k_{\text{total}} = k_r + k_{\text{nr}}, \quad \tau = \frac{1}{k_{\text{total}}} \quad (1)$$

式中: $k_r$ 和 $k_{\text{nr}}$ 分别为辐射与非辐射衰减速率常数; $\tau$ 为实验观测的激发态寿命。内在量子效率 $\Phi$ 则定量表征了辐射通道的占比:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} = k_r \cdot \tau \quad (2)$$

非辐射衰减  $k_{nr}$  常遵循热激活行为, 其温度依赖性可用阿伦尼乌斯公式描述:

$$k_{nr}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

式中:  $E_a$  为激活能;  $A$  为指前因子. 该公式揭示了温度升高如何通过指数级增大的  $k_{nr}$  导致发光效率的“热猝灭”.

在实验层面, 对亚太赫兹至数太赫兹频段低频晶格振动的直接观测主要依赖于太赫兹和低频振动谱学技术的发展. 其中, 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 可在约 0.1~5 THz 频段内无标记地获取材料的复介电响应信息, 从而直接解析低频光学声子模式的共振频率、线宽及其随外场或温度变化的动力学行为, 被广泛用于研究晶格动力学与载流子-声子相互作用<sup>[35]</sup>.

此外, 借助超窄带滤光器与多级抑制技术发展的低频 Raman 光谱, 能够探测能量偏移低至数  $\text{cm}^{-1}$  甚至低于  $10 \text{ cm}^{-1}$  的极低频振动信号, 对软模、分子间振动以及结构有序-无序转变相关的低频动力学异常尤为敏感<sup>[36]</sup>. 这些实验手段为直接揭示低频声子模式的能谱特征及其弛豫行为提供了关键途径, 也为理解低频晶格振动在非辐射跃迁与激发态能量耗散中的作用奠定了实验基础.

## 1.2 分子设计层面的非辐射跃迁抑制策略

在传统有机聚集体发光体系中, 针对电-声子耦合引发的非辐射跃迁问题, 研究者普遍从分子结构层面出发, 通过限制分子内运动、降低激发态结构重整幅度或削弱振动耦合强度来抑制非辐射能量耗散. 其中, 分子结构刚性化与构象受限设计被认为是最为直接且有效的调控手段之一.

最常见的策略是通过构建刚性共轭骨架或增强分子芳香性来减少分子内转动和扭曲自由度. 刚性骨架可显著降低激发态几何构型相对于基态的变化幅度, 从而减小 Franck-Condon 因子并抑制多声子参与的非辐射跃迁<sup>[37]</sup>. 这一思路在聚集诱导发光 (AIE) 分子、高效荧光染料以及部分有机半导体中均被反复验证, 并被视为降低非辐射衰减速率的通用分子设计原则. 例如, 以四苯基乙烯 (TPE) 为例, 在稀溶液中, 其 4 个苯环及中心双键在激发态下可以自由转动 [图 2(A)], 激发能量通过这些分子内转动通道以非辐射方式耗散, 因而 TPE 在溶液中不发光<sup>[38]</sup>. 而在聚集态中, 由于多重分子间相互作用, 这些分子内转动受到显著限制, 从而阻断了非辐射衰减通道, 使激发态能够通过辐射跃迁方式弛豫并产生强发光. 对于具有强烈振动基元的发光分子, 如 THBA [图 2(B)], 其 AIE 行为可通过分子内振动受

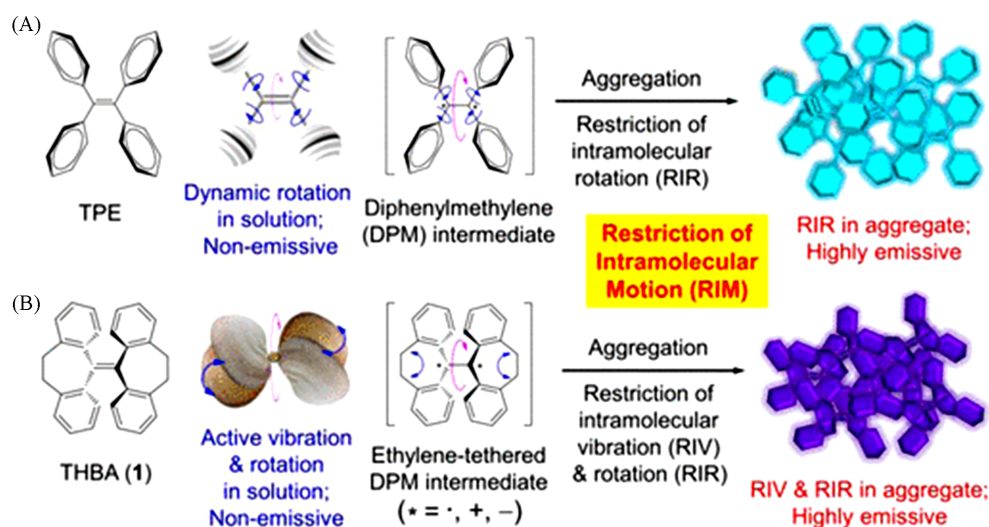


Fig. 2 Chemical structures of tetraphenylethene(TPE)(A) and 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]-annulenyliene(THBA)(B)<sup>[38]</sup>

(A) Governed the RIRs; (B) a TPE derivative with the AIE effect, working under the restriction of intramolecular vibrations(RIVs).

Reproduced from ref. [38], Copyright 2022, American Chemical Society.

限(RIV)机制解释<sup>[38-40]</sup>。从物理本质上看,任何分子内运动(包括转动与振动)都可能导致能量耗散。THBA分子中柔性片段的强烈振动在激发态能量的非辐射耗散过程中起着关键作用。孤立且柔性的分子结构中存在的分子内运动会通过电-声子耦合显著增强非辐射衰减速率;而当分子发生聚集时,这些分子内运动受到限制,结构刚性显著增强,从而导致非辐射衰减速率大幅降低。在这种情况下,辐射弛豫通道占据主导地位。

除整体骨架刚性化外,分子内构象锁定策略进一步在局域尺度上限制分子运动。例如,通过引入分子内氢键、共价桥连或宏环结构,可以有效“锁定”关键构象自由度,防止激发态沿低能量非辐射通道发生构象弛豫。这类“锁式-解锁式”或构象锁定策略已被广泛用于发光分子与热激活延迟荧光(TADF)分子的设计中,并在显著降低非辐射衰减、提升发光量子效率方面取得了成功。最近报道了一种分子内氢键诱导的构象锁定策略,通过非掺杂发光分子中引入分子内氢键,使分子呈准平面化构型并显著降低激发态结构重整能,从而有效抑制非辐射能量损耗并提升辐射跃迁效率。该工作进一步证实了氢键在分子与凝聚态中的构象锁定作用,实现了AIE、TADF与室温磷光等多种激发态过程在单一有机体系中的协同调控<sup>[41]</sup>。

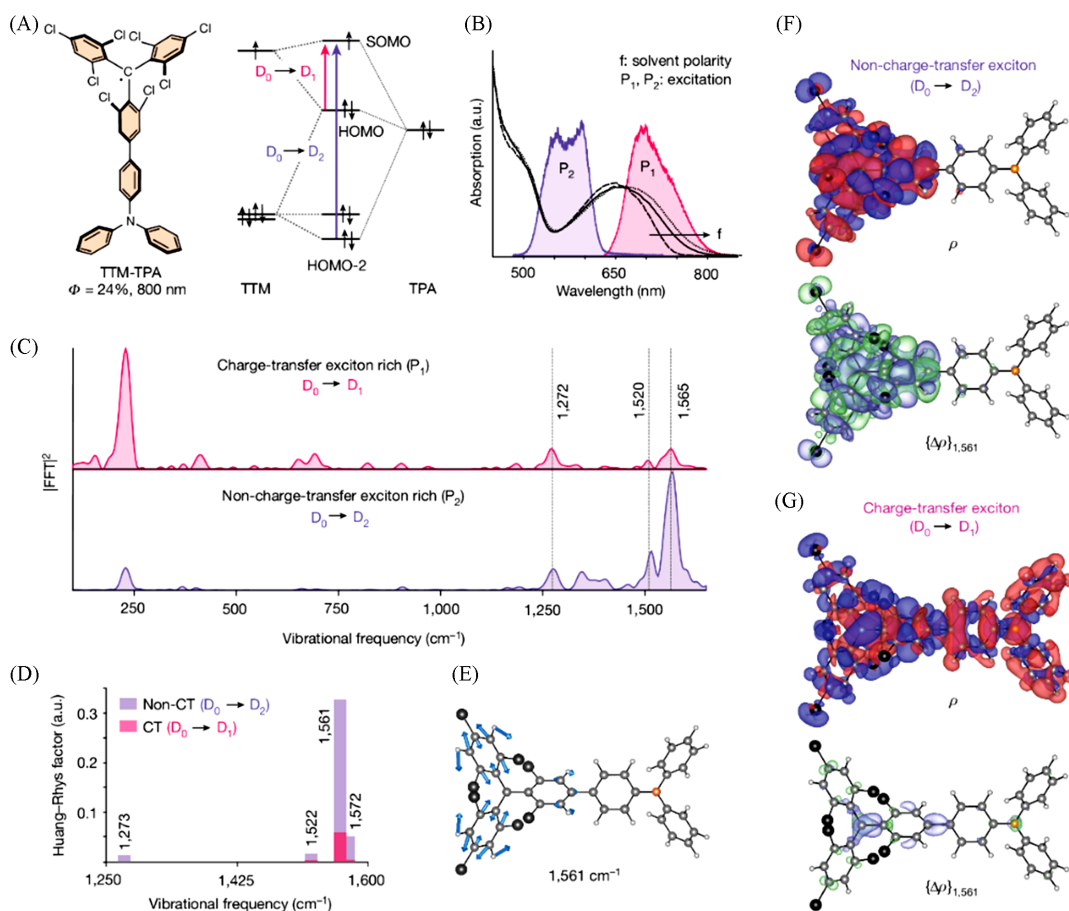
在供体-受体(D-A)型分子体系中,分子设计还常通过限制供受体相对取向分布来抑制构象无序对激发态动力学的影响。通过位阻取代、刚性连接单元或平面化设计,可减少激发态中供受体扭转导致的能量耗散通道,从而降低非辐射跃迁概率。近期研究表明,在供体-受体型热激活延迟荧光分子中,薄膜态下供体构象分布对激发态动力学具有决定性影响。若分子中存在较宽或双峰型的构象分布,部分构象可能对应较大的单重态-三重态能级差,从而显著延长激发态寿命并抑制反向系间窜跃过程。通过引入具有位阻效应的刚性供体结构以限制构象分布,可实现单重态与三重态能级的有效简并,从而显著提升反向系间窜跃速率并改善器件发光效率<sup>[42]</sup>。

这一策略在长波长发光与高效OLED发光分子的开发中尤为重要,因为此类体系往往更易受到能隙定律与强振动耦合的制约。对此,近期研究提出通过调控供体与受体单元之间的三维折叠空间构型,实现对激发态电荷转移特性与能级结构的精细调控,从而在长波长发光体系中有效降低非辐射跃迁速率并提升辐射跃迁效率。该策略通过构建刚性折叠的三维供体-受体架构,突破了能隙定律对橙红光TADF发光体的限制,使溶液加工型OLED在保持长波长发射的同时获得了优异的发光效率与器件稳定性<sup>[43]</sup>。

近年来,部分研究进一步从振动本征角度出发,提出通过削弱激子与高频振动模之间的耦合来降低非辐射衰减速率。通过分子设计改变振动模的频率分布或降低关键高频振动的耦合强度,可以在不显著改变电子结构的前提下,有效减少非辐射能量耗散。这类工作从分子振动层面为“抑制电-声子耦合”提供了更为直接的物理图像。研究表明, $\pi$ 共轭有机分子中激子与高频振动模(如C—C伸缩振动)之间的强耦合并非不可避免(图3)。通过调控激发态的电荷转移特性或引入具有对称性保护的非成键轨道,可有效削弱激子对高频振动模的敏感性,使振动耦合主要集中在低于约 $250\text{ cm}^{-1}$ 的低频模上,从而显著抑制多声子非辐射衰减<sup>[44]</sup>。该类分子在保持相近能隙的条件下实现了近两个数量级的非辐射衰减速率降低,为从振动层面突破有机光电材料的效率瓶颈提供了清晰的设计原则。

针对窄带隙有机半导体中由能隙定律主导的非辐射复合增强问题,近期研究提出通过同位素氘代策略从振动本征层面抑制非辐射衰减通道。氘代可有效降低关键高频伸缩振动模的频率,从而削弱激子或光生载流子与高频振动之间的耦合强度,在不改变电子能级结构的前提下显著降低非辐射复合速率。该策略在短波红外有机光电探测器中实现了更高的比探测率与更快的响应速度,显示出作为一种普适振动工程方法在长波长有机光电体系中的广泛适用性<sup>[45]</sup>。

总体而言,分子设计层面的非辐射跃迁抑制策略遵循一个规律性方法:通过限制分子内运动或削弱激发态与振动自由度的耦合,降低声子在激发态能量耗散中的参与程度。需要指出的是,这些方法的核心物理出发点仍然是将声子视为激发态能量快速耗散的主要通道,并通过削弱非绝热电-声子耦合来降低其负面影响。在这一框架下,电子-声子耦合强度的降低被视为实现高效光电性能的关键条件。



**Fig. 3** Selective coupling of different excitonic states to high-frequency molecular vibrations in TTM-TPA

Excitons with pronounced charge-transfer character exhibit substantially weakened exciton-vibration coupling under high-frequency vibrational modes, thereby effectively suppressing nonradiative energy dissipation. (A) Molecular structure of the NIR emitter TTM-TPA and the corresponding orbital diagram, indicating two lowest-energy transitions used for band-selective excitation (purple and magenta; not to scale); (B) absorption spectra of TTM-TPA in solvents with varying polarity [shaded regions denote excitation bands (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>)]; (C) early-time (100–1250 fs) vibrational coherence spectra following selective excitation; (D) calculated Huang-Rhys factors for D<sub>0</sub>→D<sub>1</sub> and D<sub>0</sub>→D<sub>2</sub> transitions in the high-frequency regime; (E) displacement vector of the 1561 cm<sup>-1</sup> breathing mode on the optimized structure; (F, G) exciton transition densities for D<sub>2</sub> (non-CT) and D<sub>1</sub> (CT) states, and their modulation along the 1561 cm<sup>-1</sup> mode. Reproduced from Ref. [44] under the terms of the Creative Commons CC BY license. Copyright 2021, the Author(s).

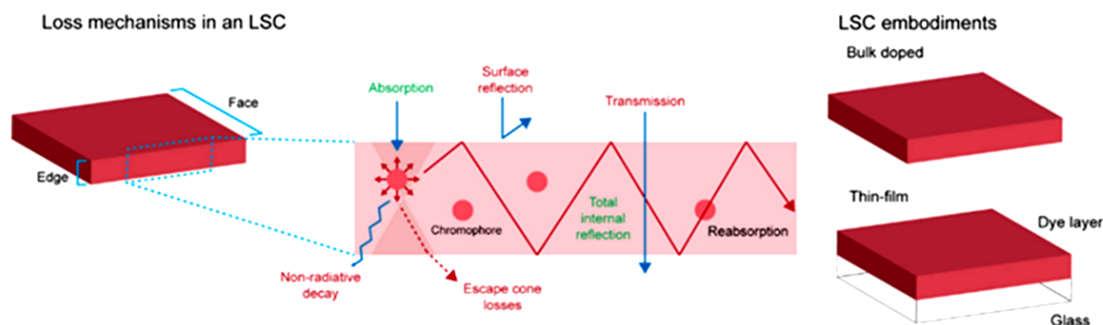
### 1.3 材料与器件层面的非辐射跃迁抑制方法

在分子设计之外,材料与器件层面的结构调控同样被广泛用于抑制有机聚集体中的电-声子耦合引发的非辐射跃迁.与分子层面的“内禀刚性化”不同,这类策略主要通过外部环境约束来限制分子运动自由度,从而间接削弱声子在激发态能量耗散中的参与.

一种典型方法是在保持材料可加工性的前提下,基体包埋与复合结,通过将发光分子分散或包埋于聚合物基体、交联网络或有机-无机杂化框架中,可以在宏观尺度上限制分子构象变化并抑制聚集诱导的无序振动自由度.这类方法已被广泛应用于有机发光器件与光电功能薄膜中,尤其在提升器件稳定性和抑制运行过程中的非辐射损耗方面表现突出.如图4所示,发光型太阳能聚光器(LSCs)通过将发光分子分散并固定于透明聚合物波导中,在宏观尺度上有效限制了发光中心的构象变化与分子间无序振动自由度,从而抑制由分子运动和聚集引发的非辐射能量耗散.通过将AIE gens掺杂于透明聚合物基体中,LSCs可在较宽光谱范围内实现对紫外-可见光的高效吸收,并在红光波段保持较高的发射效率和光学效率<sup>[46,47]</sup>.进一步结合基于AIE分子的激发能量转移策略,即使在高染料掺杂浓度和超薄器件结构下,仍可获得优异的光学聚光性能.在LSC制备中,TPE-AC被分别掺杂进两种透明聚合物基

体——聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和聚碳酸酯(PC), 所得 LSC 的厚度约为  $(25 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ . TPE-AC 在 400~550 nm 范围内表现出宽吸收带, 非常有利于对紫外及可见光区域太阳光的高效采集. TPE-AC/PMMA 和 TPE-AC/PC 薄膜的发射峰分别位于 600 和 620 nm. 其超过 150 nm 的大斯托克斯位移可显著降低发射光的再吸收损失. 在 0.1% (质量分数) 的 TPE-AC 掺杂浓度下, TPE-AC/PMMA 和 TPE-AC/PC 薄膜的荧光量子产率分别达到 50% 和 46%.

(A) Operation schematic of a luminescent solar concentrator (LSC)



(B) Characterization of chromophores for luminescent solar concentrators

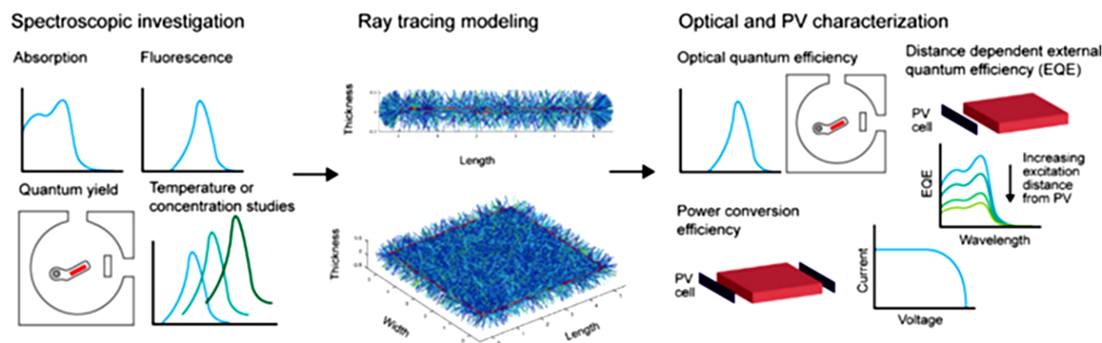


Fig. 4 Schematic of an luminescent solar concentrators(LSC)(A) and our LSC characterization workflow(B)<sup>[46]</sup>

(A) There are various mechanisms by which incident light can be lost: surface reflection, transmission, nonradiative decay, and escape cone losses (in red). Reabsorption leads to nonradiative decay or emission into an escape cone; (B) the photophysical properties of the organic chromophores are measured carefully both in solution and in the polymer matrix, which is typically poly (methyl methacrylate, PMMA). The measured photophysical quantities are used as inputs in ray tracing modeling as an intermediate screening procedure. The output of the model is then verified using various methods: optical quantum efficiency, power conversion efficiency of an LSC-PV assembly, and distance dependent external quantum efficiency measurements to investigate reabsorption.

Copyright 2025, American Chemical Society.

在器件层面, 薄膜形貌与取向调控同样是降低非辐射跃迁的重要手段. 通过调控沉积条件、溶剂工程、退火过程或引入取向诱导层, 可以有效改善分子堆积方式与相分离尺度, 减少构象无序和界面缺陷引发的激发态耗散通道. 在有机发光二极管(OLED)与有机光伏器件中, 这类形貌调控策略已被证明能够显著提升器件效率与运行寿命, 其物理基础同样可追溯至对电-声子耦合相关非辐射过程的抑制. 有研究通过扩大热激活延迟荧光(TADF)分子中受体单元的平面尺寸, 实现了对发光偶极取向的有效调控. 在基本保持激发态能级结构与发光特性的前提下, 受体平面扩展显著提高了发光偶极的水平取向比例, 从而降低了器件中的光学与激发态损耗. 该工作表明, 通过分子结构诱导的薄膜取向调控, 可在不牺牲分子内光物理特性的情况下显著提升OLED的外量子效率与能效. 如图5所示, 近期研究提出了一种溶剂蒸汽扩散驱动的形貌调控策略, 通过在成膜前引入垂直溶剂梯度来精细调控非富勒烯受体的多尺度预聚集行为. 该方法在活性层中构建了层级化的分子有序结构与优化的供体/受体垂直分布, 从而有效促进激子解离与电荷输运, 并显著降低复合损耗. 该策略在多种材料体系中展现出良好的通用性, 表明通过成膜过程调控聚集与形貌结构是提升有机光伏器件效率的重要器件工程手段<sup>[48]</sup>.

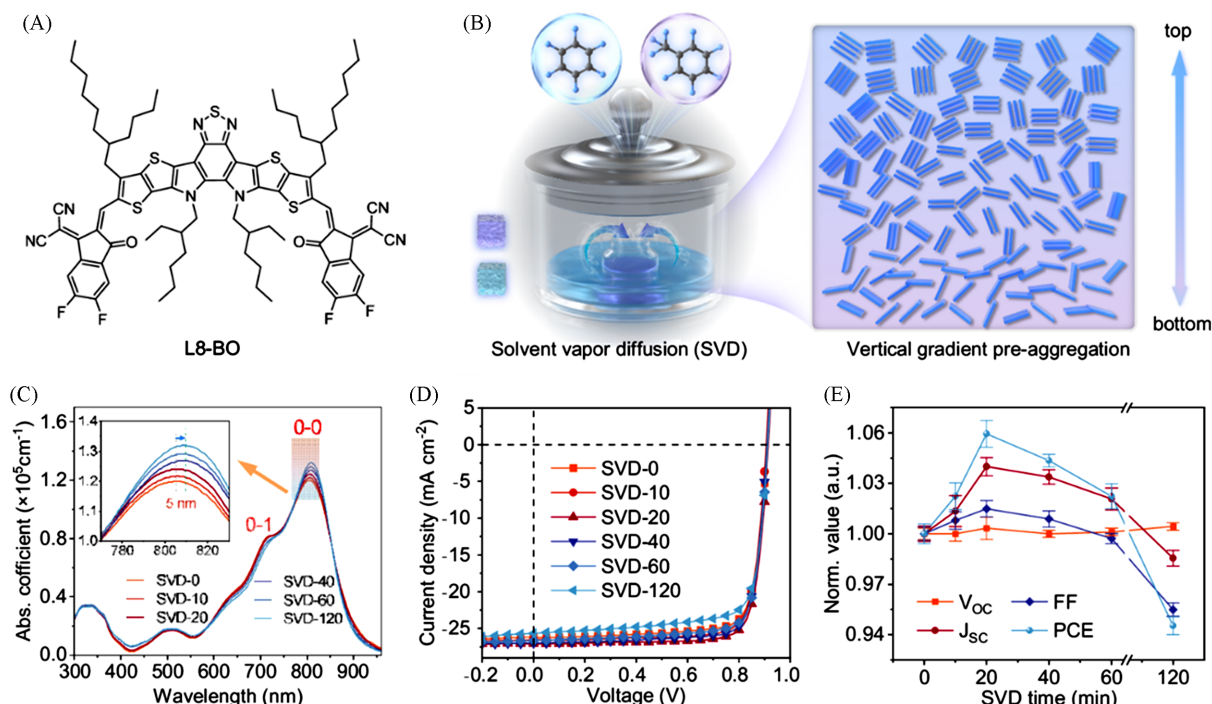


Fig. 5 Solvent vapor diffusion-driven morphological regulation in organic solar cells<sup>[48]</sup>

(A) Chemical structure of L8-BO; (B) schematic illustration of the SVD process enabling vertical gradient control of acceptor pre-aggregation in solution; (C) absorption coefficient spectra of L8-BO films prepared from solutions with different SVD durations; (D)  $J$ - $V$  curves of OSCs fabricated with L8-BO subjected to various SVD durations; (E) normalized  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, and PCE as a function of SVD duration. Each parameter was calculated from 10 individual devices.

Copyright 2024, the Author(s).

总体而言,材料与器件层面的非辐射跃迁抑制策略在物理本质上与分子设计层面的调控思路是一致的,其核心均在于通过外部结构约束或界面工程限制分子构象变化与局域运动,从而间接削弱非绝热电-声子耦合对激发态能量耗散的影响.该类方法通过降低振动自由度的有效参与程度,在抑制非辐射衰减、提升有机光电器件性能方面已取得了广泛而可靠的成功.从物理机制角度看,这些策略主要遵循在既有声子动力学时间尺度下,通过限制声子参与激发态弛豫过程来降低非辐射损耗的调控思路,其关注重点在于非绝热电-声子耦合通道的削弱,而非对声子弛豫动力学本身的直接重构.

## 2 超慢声子动力学驱动的激发态动力学延长

### 2.1 光激发调制拉曼光谱揭示的秒级声子弛豫行为

为了直接探测声子动力学在长时间尺度内的演化过程,光激发调制拉曼光谱提供了一种关键实验手段.传统拉曼散射仅反映平衡态下的晶格振动模式,难以追踪光激发后声子演化的非平衡动态过程.在该方法中,通过双光源调制设计实现拉曼探测光与激发光在时间上的精确同步控制(图6):拉曼激光用于连续探测电子基态势能面上的晶格振动模,而激发光用于瞬时扰动体系的电子分布与极化环境,并通过电子-声子耦合将基态声子系统驱动至非平衡状态<sup>[28]</sup>.当激发光关闭后,拉曼信号强度随时间的演化反映了基态晶格声子系统在光激发诱导的非平衡条件下逐步恢复至热平衡的弛豫过程,从而实现

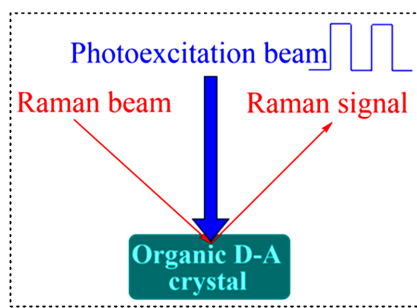


Fig. 6 Schematic illustration of the time-resolved excitation-modulated Raman scattering spectroscopy experiment<sup>[28]</sup>

Copyright 2014, Wiley-VCH GmbH.

对声子弛豫时间常数的直接可视化测量. 该方法的时间分辨率可达毫秒量级, 灵敏度足以分辨光激发前后基态晶格振动强度及其相关极化环境的细微变化. 通过在连续拉曼探测过程中引入激发光的周期性开启与关闭, 体系在光激发扰动前后的晶格振动响应得以在时间域上加以区分, 从而揭示高度有序聚集体中基态声子系统的异常慢弛豫动力学行为. 具体而言, 该时间常数是通过激发光关闭后拉曼特征峰强度随时间变化的实验数据进行指数函数拟合获得的, 用以表征基态晶格声子系统在光激发诱导的非平衡条件下逐步恢复至稳态的整体弛豫动力学行为, 而非单个声子的本征寿命.

如图7所示, 在具有高度有序结构的有机聚集体CD-49晶体中, 实验研究首次观察到显著偏离传统超快弛豫行为的声子动力学现象<sup>[27]</sup>. 通过对分子聚集形态进行系统调控, 可以发现当分子以规则方式排列并形成稳定的极化或分子间电荷转移相关结构时, 局部晶格振动在光激发后不再迅速完成能量弛豫, 而是呈现出明显延缓的动力学过程. 这种异常声子行为并非普遍存在于所有有机固态体系中, 而是高度依赖于聚集体的有序程度. 在无定形薄膜或溶液态体系中, 声子相关过程仍主要发生在飞秒至皮秒时间尺度内; 相比之下, 在晶态或高度有序的聚集体中, 声子动力学可以被显著拉长至毫秒甚至秒, 在具有异常慢声子动力学的有序聚集体中, 低频拉曼振动模在激发光开启或关闭后并未立即达到新的稳态, 而是经历了持续时间可达毫秒至秒级的强度演化过程. 这种慢响应表现出良好的可逆性, 并在多次激发-恢复循环中稳定复现, 同时拉曼峰位基本保持不变, 从而排除了激光加热或不可逆结构损伤的可能性. 进一步的结构对照实验表明, 上述慢拉曼动力学仅在具有高度有序聚集结构的样品中出现, 而在无定形或缺乏长程有序的体系中消失. 这一结果明确指出, 观测到的异常慢声子弛豫行为源于聚集体内部的结构有序性, 而非分子内固有振动特性. 尺度, 显示出截然不同的物理特征.

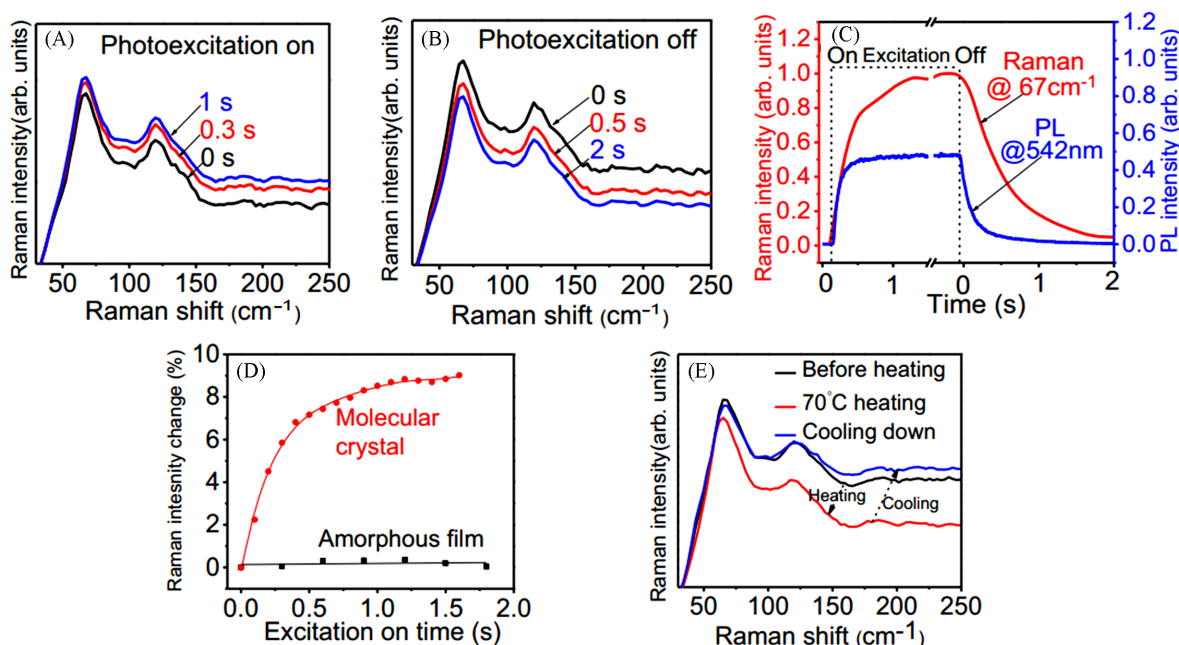


Fig. 7 Second-scale slow phonon effects in CD-49 crystals<sup>[27]</sup>

(A) Raman spectra collected under 375 nm laser excitation at varying illumination durations; (B) Raman spectra recorded at different time intervals after turning off the 375 nm excitation; (C) time evolution of the Raman intensity at  $67\text{ cm}^{-1}$  and photoluminescence (PL) intensity at  $542\text{ nm}$  during the on/off switching of 375 nm excitation; (D) temporal profiles of Raman intensities for the molecular crystal ( $67\text{ cm}^{-1}$ ) and the amorphous film ( $59\text{ cm}^{-1}$ ) under modulation of 375 nm excitation; (E) Raman spectra obtained during thermal cycling, including heating to  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  and subsequent cooling back to room temperature.

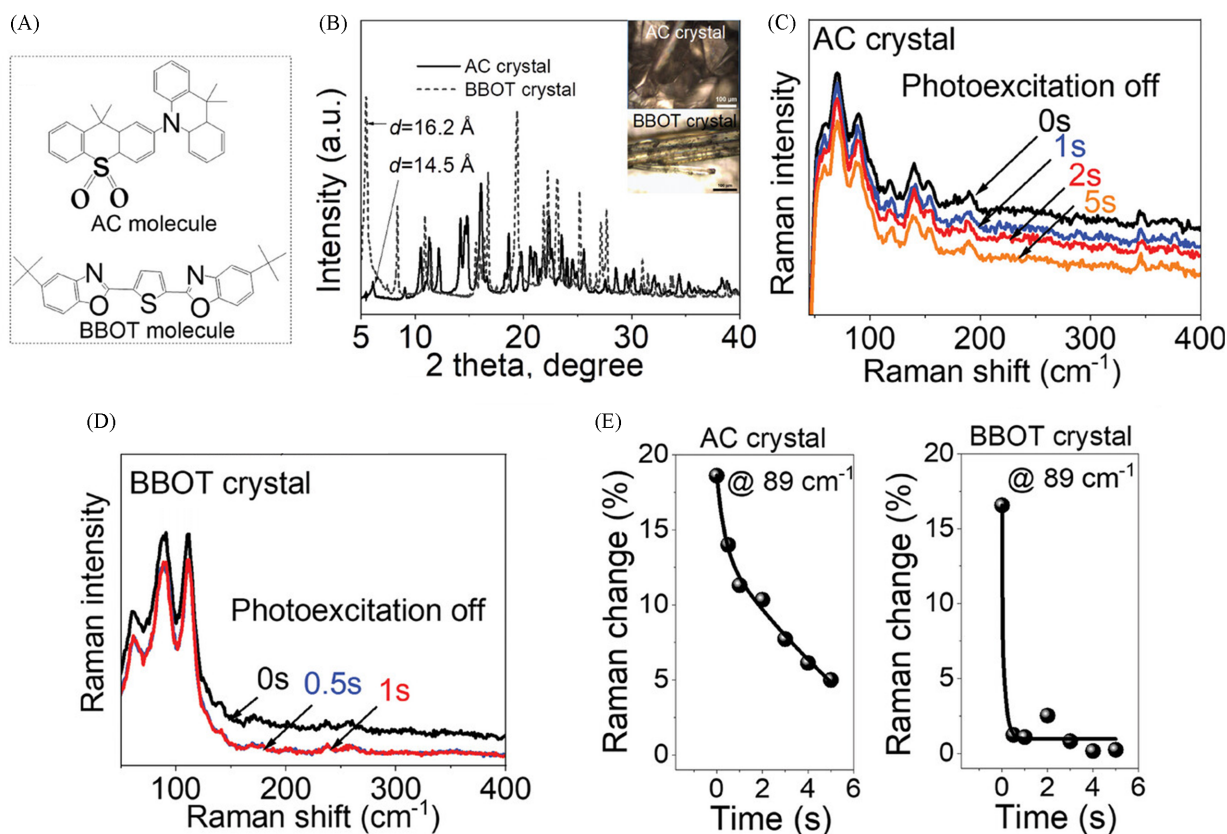
Copyright 2014, the Author(s).

值得注意的是, 在同一体系中, 光致发光动力学实验亦观测到与慢声子行为并存的毫秒至秒时间尺度的发光寿命特征. 声子弛豫与激发态发光行为在时间尺度上的显著一致性表明二者之间存在紧密关联.

## 2.2 慢声子动力学驱动的激发态寿命延长与动力学重构

在确认有序聚集体中存在异常慢声子动力学之后,一个更为核心的问题在于:声子弛豫过程的显著减速将如何影响激发态电子的演化路径与寿命特征.进一步的实验研究表明,超慢声子动力学并不仅仅是振动层面的异常现象,而是能够在动力学层面深刻重塑激发态电子从高能态向低能态的弛豫过程.在具有超慢声子动力学的聚集体中,光激发后激发态电子与声子体系之间不再迅速达到热平衡.由于声子弛豫过程本身受到显著延缓,激发态电子向声子自由度传递能量的速率被有效限制,从而导致激发态寿命显著延长.此时,非辐射衰减不再由电子-声子耦合强度单独决定,而是受到声子动力学时间尺度的直接制约.

如图8所示,在供体-受体(D-A)分子[2-(9,9-二甲基吖啶-10(9H)-基)-9,9-二甲基-9H-硫蒽-10,10-二氧化物](简称AC分子)组装成偶极晶体而实现的极其缓慢的光激发晶格振动弛豫行为<sup>[28]</sup>.通过光激发调制拉曼光谱技术发现,在该偶极晶体中,以785 nm拉曼散射激光监测到的晶格振动在停止343 nm光激发后,仍表现出时间尺度长达秒级的异常缓慢弛豫过程.这一结果揭示了由D-A分子晶体组装所诱导的超慢声子动力学行为.与此同时,偶极AC晶体的光致发光(PL)也呈现出显著延



**Fig. 8** Excited-state loss induced by phonon dynamics(normal phonon behavior) and excited-state gain induced by abnormal slow phonon dynamics<sup>[28]</sup>

Experimental results show that normal phonon dynamics occur in disordered aggregated donor-acceptor(D-A) molecules, whereas abnormal slow phonon dynamics emerge in ordered aggregated D-A molecules. Schematic illustrations of phonon dynamics are presented; normal phonon dynamics correspond to ultrafast relaxation-induced excited-state loss, while abnormal slow phonon dynamics correspond to ultraslow relaxation-induced excited-state gain. (A) Molecular structure of the AC compound; (B) X-ray diffraction (XRD) patterns of AC and BBOT crystals (inset: corresponding crystal photographs); (C) time-resolved Raman spectra of the AC crystal collected at different delay times after terminating photoexcitation, revealing ultralong phonon relaxation dynamics; (D) Raman spectra of the BBOT crystal recorded after cessation of photoexcitation, showing no evidence of slow phonon relaxation; (E) comparison of lattice vibrational relaxation at  $89\text{ cm}^{-1}$  in AC and BBOT crystals, exhibiting slow and fast decay processes, respectively.

Copyright 2014, Wiley-VCH GmbH.

长的衰减行为, 在停止光激发后仍可持续约 10 ms. 该现象为一个实验性假设提供了依据, 即超慢声子动力学可能作为一种关键机制, 在 D-A 分子晶体组装为偶极晶体后显著延长其激发态动力学过程. 而与次对应的参照组, 没有明显的 D-A 结构的分子组成的 BBOT 晶体中没有这种反常的超慢声子弛豫现象. 从而验证了 D-A 分子的晶体组装为实现超慢声子动力学并进而延长激发态动力学提供了必要条件.

### 2.3 异常慢声子动力学与激发态时间尺度调控: 声子增益光电效应

在传统有机光电子学框架中, 声子通常被视为激发态能量不可避免的损耗通道. 由于有机体系中电-声子耦合普遍较强, 激发态电子在形成光电效应之前, 往往会通过分子振动和晶格声子发生超快能量弛豫, 从而导致发光效率降低、光生载流子利用率受限以及器件性能瓶颈. 这类现象在物理框架中通常被归结为声子介导的能量损耗过程. 然而, 近年来在高度有序聚集体中观测到的异常慢声子动力学现象表明, 这一传统认知并非总是成立. 当声子弛豫过程本身被显著减慢时, 声子不再作为激发态能量的快速耗散通道, 而是转变为决定激发态动力学时间尺度的关键因素. 在这种情况下, 激发态电子向声子自由度传递能量的速率受到声子动力学的直接限制, 从而使激发态在较长时间尺度内维持高能特征. 如图 9 所示, 光激发在偶极晶体中产生电子和空穴, 即光生载流子. 这些光生电子与空穴通过库仑俘获过程复合, 形成自旋单重态和自旋三重态的电子-空穴对. 与此同时, D-A 分子结构的有序组装使晶体中由晶格振动产生的光学声子波之间形成相反的相位关系, 从而实现缓慢的声子动力学. 光学声子(亦可视为极化声子)易于与电子态发生耦合, 而电子-声子耦合在本征介电常数较低的有机材料中尤为显著. 通过电子-声子耦合, 电子-空穴对可经历缓慢的弛豫过程, 并逐步演化为电荷转移激子, 从而在激发态中表现出异常缓慢的声子效应. 当自旋单重态电荷转移激子发生辐射复合时, 可观测到显著延长的光致发光寿命, 在室温下表现为所谓的“超延迟荧光”.

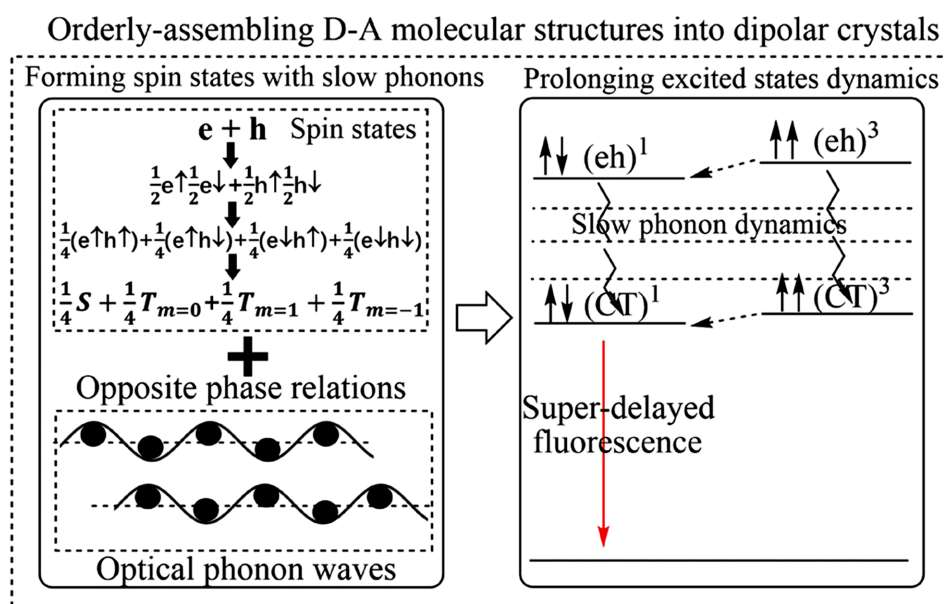


Fig. 9 Slow-phonon-dynamics-driven extension of the excited-state lifetime<sup>[28]</sup>

Copyright 2014, Wiley-VCH GmbH.

本文所讨论的“声子增益”并非指声子向激发态电子提供额外能量, 而是指当声子弛豫时间尺度显著大于激发态电子-声子能量交换的特征时间尺度时, 非辐射能量耗散速率将受限于声子动力学过程本身, 从而在动力学意义上延长激发态的有效存活时间. 如图 10 所示, 在实验上, 这种“增益效应”可具体体现为激发态寿命的显著延长、长延迟荧光或超延迟荧光组分出现, 以及高能激发态参与辐射跃迁或光生载流子生成概率的提高. 因此, 这些实验观察为重新审视声子在有机光电子学体系中的作用提供了重要依据, 表明声子不仅作为能量耗散通道存在, 其动力学特性本身亦可能在激发态演化过

程中发挥关键的时间尺度调控作用。

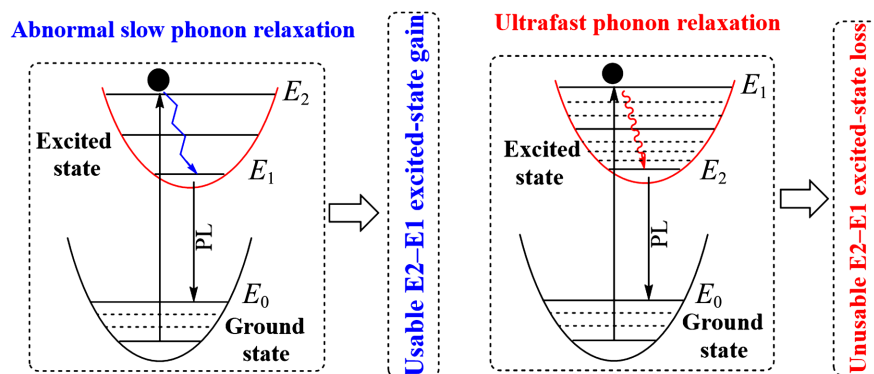


Fig. 10 Schematic illustration of the reversal of ultrafast phonon-induced excited-state loss into a phonon-vibration-induced excited-state gain enabled by ultraslow phonon relaxation dynamics

Here,  $E_2$  and  $E_1$  denote schematic energy levels used to illustrate the energy relaxation relationship between a high-energy excited state and a lower-energy state, rather than representing specific electronic, spin, or vibrational energy levels.

### 3 有机分子聚集体中的非传统自旋-轨道耦合光电效应

#### 3.1 有机分子聚集体中的传统自旋-轨道耦合光电效应

在传统有机发光体系中，光电效应的产生主要涉及激发态自旋多重性，即单重态(Singlet)与三重态(Triplet)。在自旋守恒原则约束下，单重态到基态的跃迁属于自旋守恒过程(Spin-allowed)，而三重态到基态的跃迁则需要发生自旋翻转(Spin-forbidden)。因此，在纯有机分子体系中，三重态激发通常难以通过辐射方式有效参与光电过程。为克服三重态辐射禁阻问题，传统策略通常依赖引入重金属原子或重原子取代基，通过增强自旋-轨道耦合(SOC)来赋予三重态跃迁一定的允许性，从而提高磷光或反向系间窜跃(rISC)的速率。例如有机TADF分子中引入溴原子，并精确控制其取代位置可以实现高达60倍的SOC增强<sup>[49]</sup>，Ma等<sup>[50]</sup>近期报道了一种双通道激子收集策略，将高能级反系间窜跃与三重态-三重态湮灭相结合，改变SOC以提高激子利用率。深蓝光发光分子PChCz表现出有利的高能级反系间窜跃特性，使其非掺杂OLED的外量子效率峰值达到21.3%。

经典的激发态动力学中，自旋守恒过程在时间尺度上始终快于自旋不守恒过程。例如，荧光寿命通常处于纳秒量级，而磷光寿命则往往延长至微秒、毫秒甚至更长时间。这被视为有机光物理的基本规律，其根源在于自旋翻转过程受到严格的选择定则限制。此外，在传统框架下，同一自旋属性之间的跃迁(如 $T \rightarrow T$ 或 $S \rightarrow S$ )被认为在动力学上更为有利，而不同自旋属性之间的跃迁(如 $T \rightarrow S$ )则受到抑制(图11)。因此，有机体系中光电效应的发展长期受限于“自旋守恒主导、自旋不守恒受限”的基本范式。

#### 3.2 有机分子聚集体中的拓扑自旋-轨道耦合光电效应

在有机分子聚集体中，尤其是在具有高度结构有序性的供体-受体(D-A)晶体或强分子间相互作用

#### Conventional heavy-metal spin-orbit coupling

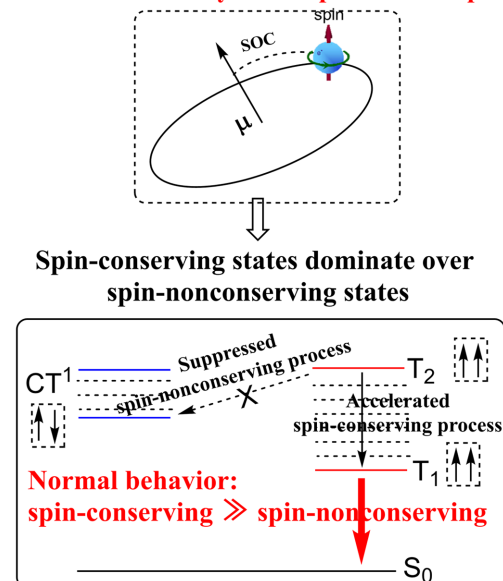


Fig. 11 Dominance of spin-conserving states over spin-nonconserving states induced by conventional heavy-metal spin-orbit coupling

的聚集态体系中, 激发态往往呈现出显著的分子间电荷转移(CT)特征. 此类CT激发态通常伴随着较大的电偶极矩以及稳定的局域极化场, 其物理起源不同于孤立分子中以原子轨道混合为主导的传统SOC机制. 近年来的实验研究表明, 当分子间CT激发态与极化有序排列共同形成稳定的聚集结构时, 可在聚集体尺度上诱导一种由极化场和电磁耦合主导的非常规自旋-轨道耦合形式. 如图12所示, 通过二次谐波产生(SHG)实验和磁-介电响应证实了有机聚集体系中类铁电偶极晶格的存在, 并揭示了分子间CT激发态、极化有序结构以及磁场调控光物理行为之间的内在关联<sup>[27]</sup>. 这一结果表明, CT态所诱导的非中心对称极化场能够有效重构激发态的自旋混合行为, 为一种不同于传统原子级SOC的聚集态驱动SOC机制提供了直接实验证据.

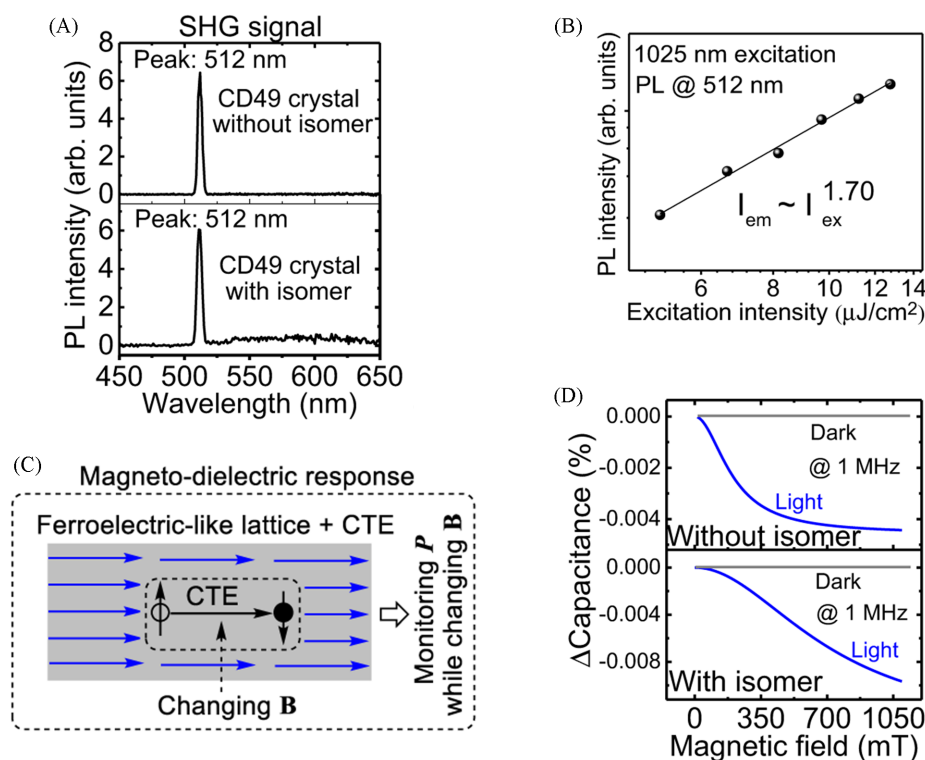


Fig. 12 Second-harmonic generation(SHG) experiments and magneto-dielectric response measurements of CD-49 crystals<sup>[27]</sup>

(A) Second-harmonic generation(SHG) responses of CD49 crystals synthesized in the presence and absence of isomeric molecules under 1025 nm excitation; (B) dependence of SHG intensity on excitation power, correlating excitation and emission behaviors; (C) schematic illustration of the magneto-dielectric approach for probing the interaction between ferroelectric-like lattice polarization and intermolecular crystalline charge-transfer excitons(CTEs); (D) magneto-dielectric measurements at 1 MHz as a function of magnetic field under 343 nm photoexcitation, compared with the dark condition.

Copyright 2014, Royal Society of chemistry.

本文中所讨论的“拓扑型”自旋-轨道耦合并非指严格意义上的能带拓扑效应, 其拓扑性亦不体现在贝利曲率或 Chern 数等能带不变量上. 相反, 这里所指的“拓扑”主要体现在由极化序参量所定义的激发态动力学路径及其对局域无序与结构扰动的鲁棒性. 正如 Lukyanchuk 等<sup>[51]</sup>在其关于铁电拓扑基础的综述中指出, 铁电及偶极有序体系中由极化序所决定的畴结构与动力学演化路径本身构成了一类具有拓扑基础的物理对象, 其核心特征在于对连续微扰的稳定性, 而非静态能带拓扑.

从实验表征角度看, 磁场调控下的激发态动力学响应为识别此类非常规SOC提供了关键可观测量. 在具有高度有序聚集结构的有机供体-受体体系中, 磁场对发光行为的影响往往表现出显著增强且异常的特征, 例如明显的磁场调控发光强度(MFE-PL)以及延迟发光动力学的磁场响应. 不同于传统由弱SOC或超精细相互作用主导的磁场效应, 这类体系中观测到的MFE-PL往往具有更大的幅度、更宽的磁场响应范围, 并对聚集结构的有序性敏感. 从实验表征角度看, 磁场调控下的激发态动力学响

应为识别此类由聚集态结构诱导的非常规自旋-轨道耦合提供了关键的可观测量。在具有高度有序聚集结构的有机供体-受体体系中，磁场对发光行为的调制往往表现出显著增强且异常的特征，例如明显的磁场调控发光强度(MFE-PL)以及延迟发光动力学对磁场的敏感响应。不同于传统由弱自旋-轨道耦合或超精细相互作用主导的低场磁效应，这类体系中观测到的磁场响应通常具有更大的幅度、更宽的场强作用区间，并对分子聚集结构的有序性表现出高敏感性。

典型研究表明，在分子间电荷转移(CT)态占主导的有机发光体系中，可以在无需引入重金属元素的情况下实现一种由电荷转移态极化所诱导的非常规自旋-轨道耦合行为<sup>[52,53]</sup>。磁致发光实验显示，CT态形成的电偶极矩可驱动电子轨道波函数产生各向异性极化，从而在聚集体尺度上诱导自旋与轨道自由度之间的有效耦合，表现为显著增强的磁场依赖发光响应。而在如BCzPh:CN-T2T等外延体系中(图13)，该磁场增强效应主要出现在高场区(>10 mT)，其等效内部磁参量可达数百毫特斯拉，明显超出传统有机体系中由超精细相互作用主导的低场磁响应范围，表明CT态中存在由极化场驱动的人工生成自旋-轨道耦合通道<sup>[52,54]</sup>。进一步的电子顺磁共振(EPR)实验在光激发条件下直接证实了D-A型电荷转移偶极的形成，揭示了CT态所产生的局域电极化场是该非常规自旋-轨道耦合的重要物理起源。相应地，磁场调控实验表明，该耦合能够显著增强三重态向单重态的自旋转化通道，使得原本受限的非辐射三重态得以在无重元素条件下高效转化为辐射单重态，从而在器件层面显著提升发光量子效率。相关研究还表明，分子间CT态所诱导的极化结构可在多相界面中稳定存在，并在无需外加偏压或持续光照的条件下驱动电子态重构，为拓扑极化场下的电-磁耦合自旋-轨道相互作用提供了实验支撑<sup>[55]</sup>。

### Topological spin-orbit coupling

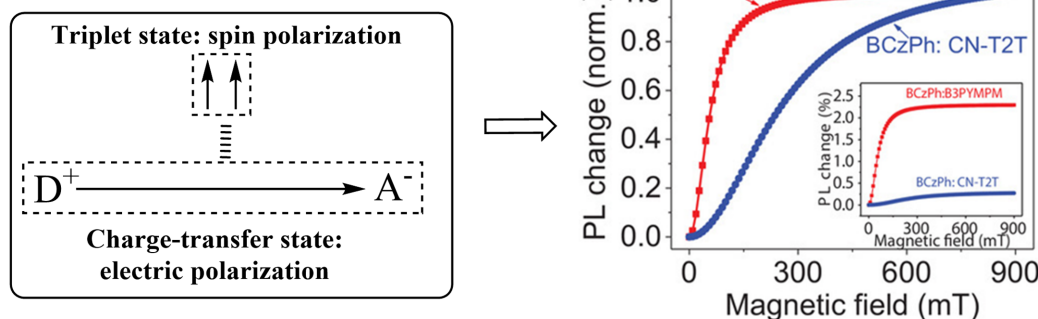


Fig. 13 Magnetic-field effects reveal topological spin-orbit coupling<sup>[52]</sup>

Electromagnetic coupling arising from charge-transfer-state polarization and triplet-spin interactions gives rise to spin-orbit coupling with topological characteristics.

Copyright 2019, Wiley-VCH GmbH.

由CT激发态与极化有序结构共同诱导的非常规自旋-轨道耦合，并不体现为能带拓扑不变量的改变，而是通过在激发态动力学路径层面稳定地增强自旋混合与自旋转化通道，使得自旋不守恒跃迁在特定条件下表现出可观的动力学优势。这类磁场响应所体现出的对聚集结构有序性的敏感性与对局域无序扰动的相对鲁棒性，正是本文所讨论“拓扑型”自旋-轨道耦合在实验层面的重要体现。由CT激发态与极化有序结构共同诱导的非常规SOC，可在激发态动力学过程中显著增强自旋混合与自旋转化通道，使得原本受限的自旋不守恒跃迁在特定条件下表现出可观的动力学优势。

这种电荷转移态形成的“拓扑自旋-轨道耦合”产生了颠覆性光电行为：自旋角动量不守恒状态可以加速自旋态光电过程，产生了自旋角动量不守恒状态超越自旋角动量守恒状态所带来的光电效应的奇特现象。而在传统光电行为中，自旋角动量守恒状态产生的光电过程总是超越自旋角动量不守恒状态产生的光电过程，比如由自旋角动量守恒状态产生的荧光寿命总是快于自旋角动量不守恒状态产生的磷光寿命。毫无疑问，在产生光电效应过程中，自旋角动量不守恒状态超越自旋角动量守恒状态是一种颠覆性行为。

如图14所示，在热激子体系中，这一非常规SOC的效应表现得尤为突出，热激子机制的核心在于

利用高能三重态  $T_n$  与高能单重态  $S_m$  之间的上态反交叉(UTC)通道, 使得三重态能够在尚未弛豫至最低三重态  $T_1$  之前快速转化为单重态<sup>[55-57]</sup>. 这一动力学反转直接导致一种颠覆性现象: 自旋角动量不守恒跃迁在速率上超越自旋守恒跃迁. 实验上, 这一机制使得热激子型 OLED 的外量子效率(EQE)能够显著超过传统上限, 甚至在无重原子体系中实现超过 10% 的高效率发光<sup>[58,59]</sup>.

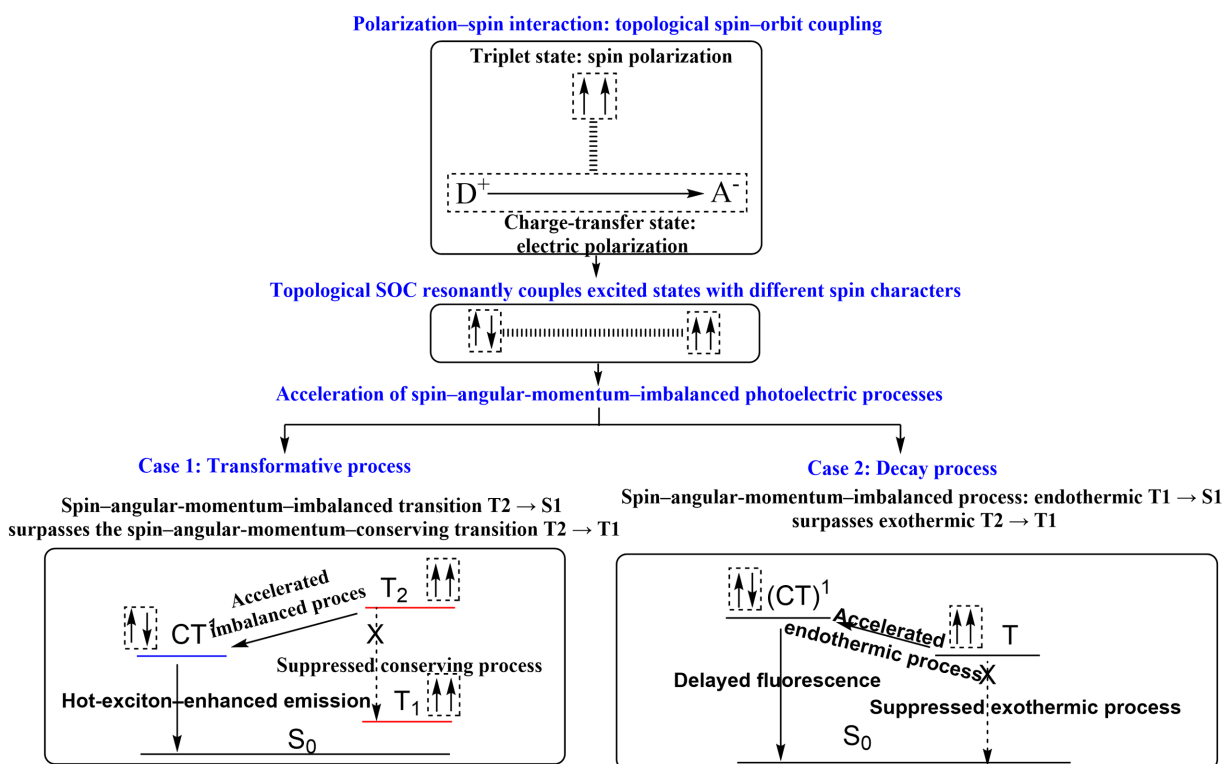


Fig. 14 Topological spin-orbit coupling(SOC) breaks the limitations of excitonic photoelectric effects imposed by spin-angular-momentum-conserving states, giving rise to an inverted behavior in which spin-angular-momentum-nonconverging states accelerate photoelectric processes

在TADF体系中, 通过分子设计有效缩小单重态与三重态之间的能隙( $\Delta E_{S-T}$ ), 使得体系能够利用环境热能驱动反向系间窜跃( $r_{ISC}, T_1 \rightarrow S_1$ ). 在传统认知中, 吸热过程在动力学上应慢于放热过程; 然而, 在TADF材料中, 实验发现吸热的  $r_{ISC}$  过程反而可以快于放热的磷光过程( $T_1 \rightarrow T_0$ ), 再次颠覆了经典的光电效应<sup>[60,61]</sup>. 因此, 研究由电荷转移态拓扑自旋-轨道耦合所产生的自旋角动量不守恒状态超越自旋角动量守恒状态的动力学过程, 将为推动有机光电材料的突破性发展提供颠覆性机理.

因此, 本文所讨论的非常规或“拓扑型”自旋-轨道耦合应被理解为一种由聚集态极化有序与电荷转移激发态共同诱导的激发态动力学调控机制. 其核心意义不在于宣称新的拓扑相, 而在于揭示聚集态结构序参量如何在动力学层面重塑自旋转化路径, 从而为突破有机光电体系中激子利用效率的传统限制提供新的物理视角.

### 3 总结与展望

近年来研究表明, 在具有高度有序聚集D-A结构的有机体系中, 晶格振动的弛豫过程可显著减慢, 甚至延伸至毫秒乃至秒时间尺度. 伴随超慢声子动力学, 激发态电子的能量弛豫过程被同步延缓, 从而在动力学层面显著延长激发态寿命. 反常慢声子动力学并非孤立现象, 而是与分子间有序组装、极化或电荷转移态的形成以及低频晶格振动模的重分配密切相关. 光激发调制拉曼光谱等实验手段为直接捕捉声子动力学在长时间尺度内的演化提供了关键证据, 使得声子行为首次能够作为激发态动力学调控的重要实验变量加以研究. 在此基础上, 进一步的光致发光、温度调控与结构对照实验揭

示了超慢声子动力学在重塑激发态演化路径、抑制非辐射衰减以及诱导超长寿命发光中的核心作用。

展望未来,围绕反常慢声子动力学仍有若干关键科学问题亟待深入研究。首先,在概念层面,有必要进一步建立慢声子动力学的统一判据与定量描述框架。其次,在实验层面,发展更高时间分辨与空间分辨能力的拉曼光谱技术,将有助于揭示声子弛豫的空间非均匀性及其与局域激发态行为之间的关联。最后,在材料设计层面,如何通过分子极化序、聚集构型与晶格振动工程实现对声子动力学的可控调节,仍需在更丰富的体系中加以验证和推广。

在应用层面,反常慢声子动力学为有机聚集体发光及相关光电功能提供了新的调控维度。其在延长激发态寿命、增强高能激发态参与光电过程以及提升器件稳定性等方面展现出潜在优势,有望与现有的聚集诱导发光结构与构象调控策略形成互补,为发展高性能、可加工、柔性有机光电子器件提供新的物理基础。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Ostroverkhova O., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13279—13412
- [ 2 ] Kondo S., Kameyama M., Imaoka K., Shimoi Y., Mathevet F., Fujihara T., Goto H., Nakanotani H., Yahiro M., Adachi C., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 8115
- [ 3 ] Englman R., Jortner J., *Mol. Phys.*, **1970**, *18*, 145—164
- [ 4 ] Wang Y., Ren J., Shuai Z., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 5056
- [ 5 ] Kim W., Musser A., *J. Adv. Phys. X*, **2021**, *6*, 1918022
- [ 6 ] Ren X., Yang F., Gao X., Cheng S., Zhang X., Dong H., Hu W., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1801003
- [ 7 ] Li W., Ren J., Shuai Z., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 4260
- [ 8 ] Mei J., Leung N. L., Kwok R. T., Lam J. W., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 11718—11740
- [ 9 ] Nguyen X. T., Winte K., Timmer D., Rakita Y., Ceratti D. R., Aharon S., Ramzan M. S., Cocchi C., Lorke M., Jahnke F., Cahen D., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 1047
- [ 10 ] Sayers C. J., Genco A., Trovatiello C., Conte S. D., Khaustov V. O., Cervantes-Villanueva J., Sangalli D., Molina-Sanchez A., Coletti C., Gadermaier C., Cerullo G., *Nano Lett.*, **2023**, *23*, 9235—9242
- [ 11 ] Batignani G., Fumero G., Srimath Kandada A. R., Cerullo G., Gandini M., Ferrante C., Petrozza A., Scopigno T., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 1971
- [ 12 ] Liu Z., Vaswani C., Luo L., Cheng D., Yang X., Zhao X., Yao Y., Song Z., Brenes R., Kim R. J., Jean J., *Phys. Rev. B*, **2020**, *101*, 115125
- [ 13 ] Lee H. J., Lee M., Lee K., Jo J., Yang H., Kim Y., Chae S. C., Waghmare U., Lee J. H., *Science*, **2020**, *369*, 1343—1347
- [ 14 ] Yang Z., Min J., Dong T., Wen W., Feng Z., Yang G., Yan Y., Zeng Z., *Appl. Phys. Lett.*, **2022**, *120*, 142103
- [ 15 ] Mandal S., Srivastava A., Das T., Singh A. K., Maiti P. K., *Small*, **2025**, *22*, e13476
- [ 16 ] Dou Y., Demangeat C., Wang M., Xu H., Dryzhakov B., Kim E., Le Bahers T., Lee K. S., Attias A. J., Hu B., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 3485
- [ 17 ] Tang Y., Kim H., Lee K. S., Whang D. R., Kim T. D., Keum J., Prabhakaran P., Hu B., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*, 2416873
- [ 18 ] Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho D. A., Olivier Y., Silbey R., Brédas J. L., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926—952
- [ 19 ] Vukmirović N., Bruder C., Stojanović V. M., *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *109*, 126407
- [ 20 ] Spano F. C., Silva C. Annu., *Rev. Phys. Chem.*, **2014**, *65*, 477—500
- [ 21 ] Balevičius Jr V., Wei T., Di Tommaso D., Abramavicius D., Hauer J., Polívka T., Duffy C. D., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4792—4804
- [ 22 ] Kim H., Hunger J., Cánovas E., Karakus M., Mics Z., Grechko M., Turchinovich D., Parekh S. H., Bonn M., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 687
- [ 23 ] Fu S., Huang X., Gao G., St. Petkov P., Gao W., Zhang J., Gao L., Zhang H., Liu M., Hamsch M., Zhang W., *Nat. Mater.*, **2025**, *24*, 1—8
- [ 24 ] Koch M., Mittleman D. M., Ornik J., Castro-Camus E., *Nat. Rev. Methods Primers*, **2023**, *3*, 48
- [ 25 ] Glebov A. L., Mokhun O., Rapaport A., Vergnole S., Smirnov V., Glebov L. B., *Proc. SPIE*, **2012**, *8428*, 42—52
- [ 26 ] Englman R., Jortner J., *Mol. Phys.*, **1970**, *18*, 145—164
- [ 27 ] Zhang G. F., Chen Z. Q., Aldred M. P., Hu Z., Chen T., Huang Z., Meng X., Zhu M. Q., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12058—12060
- [ 28 ] Leung N. L., Xie N., Yuan W., Liu Y., Wu Q., Peng Q., Miao Q., Lam J. W., Tang B. Z., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 15349—15353
- [ 29 ] He Z., Ke C., Tang B. Z., *ACS Omega*, **2018**, *3*, 3267—3277
- [ 30 ] Kim T., Sohn S., Park S., Choi W., Ahn H., Jung S., Park T., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *478*, 147444
- [ 31 ] Qiu W., Liu D., Li M., Cai X., Chen Z., He Y., Liang B., Peng X., Qiao Z., Chen J., Li W., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 2564
- [ 32 ] Li M., Hua L., Zhao J., Liu Y., Yan S., Ren Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202501179
- [ 33 ] Ghosh P., Alvertis A. M., Chowdhury R., Murto P., Gillett A. J., Dong S., Sneyd A. J., Cho H. H., Evans E. W., Monserrat B., Li F.,

- Nature*, 2024, 629, 355—362
- [34] Zhang Z., Yang Y., Li T., Hou H., Geng Y., Lin Q., Lin Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64, e202507637
- [35] Banal J. L., Zhang B., Jones D. J., Ghigino K. P., Wong W. W., *Acc. Chem. Res.*, 2017, 50, 49—57
- [36] De Nisi F., Francischello R., Battisti A., Panniello A., Fanizza E., Striccoli M., Gu X., Leung N. L. C., Tang B. Z., Pucci A., *Mater. Chem. Front.*, 2017, 1, 1406
- [37] Zhou W., Dai X., Fan B., Li H., Xu X., Wu Y., Peng Q., *Nat. Commun.*, 2025, 16, 11188
- [38] He Z., Ke C., Tang B., *ACS Omega*, 2018, 3, 3267—3277
- [39] Li Y. L., Li M. K., Yang Z. Y., Chen Y. C., Ruan C. H., Yu Y., Luo X. A., Zhong W. K., Ma D. G., Ma Y. G., Ying L., *Adv. Mater.*, 2026, 38, e17600
- [40] Zhang G. F., Chen Z. Q., Aldred M. P., Hu Z., Chen T., Huang Z., Meng X., Zhu M. Q., *Chem. Commun.*, 2014, 50, 12058—12060
- [41] Wang M., Huang Y. H., Lin K. S., Yeh T. H., Duan J., Ko T. Y., Liu S. W., Wong K. T., Hu B., *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1904114
- [42] He L., Li M., Urbas A., Hu B., *Adv. Mater.*, 2014, 26, 3956—3961
- [43] Wu T., Mukherjee R., Ovchinnikova O. S., Collins L., Ahmadi M., Lu W., Kang N. G., Mays J. W., Jesse S., Mandrus D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 17285—17288
- [44] Lin C., Han P., Xiao S., Qu F., Yao J., Qiao X., Yang D., Dai Y., Sun Q., Hu D., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31, 2106912
- [45] Zhang L., Li M., Yu Y., Wang S., Niu P., Li Y., Wang B., Chen Y., Tan W., Peng F., Ying L., Ma Y., *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13, e01982
- [46] Liu F., Liu H., Chen Y., He X., Cheng Z., Ma X., Qiao X., Ma D., Lu P., *CCS Chem.*, 2025, 7, 3172—3184
- [47] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, 2012, 492, 234—238
- [48] Diesing S., Zhang L., Zysman-Colman E., Samuel I. D. W., *Nature*, 2024, 627, 747—753
- [49] Mońka M., Grzywacz D., Hoffman E., Ievtukhov V., Kozakiewicz K., Rogowski R., Kubicki A., Liberek B., Bojarski P., Serdiuk I., *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10, 11719—11729
- [50] Li Y. L., Li M. K., Yang Z. Y., Chen Y. C., Ruan C. H., Yu Y., Luo X. A., Zhong W. K., Ma D. G., Ma Y. G., Ying L., *Adv. Mater.*, 2026, 38, e17600
- [51] Lukyanchuk I. A., Razumnaya A. G., Kondovych S., Tikhonov Y. A., Khesin B., Vinokur V. M., *Phys. Rep.*, 2025, 1110, 1—56
- [52] Wang M., Huang Y. H., Lin K. S., Yeh T. H., Duan J., Ko T. Y., Liu S. W., Wong K. T., Hu B., *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1904114
- [53] He L., Li M., Urbas A., Hu B., *Adv. Mater.*, 2014, 26, 3956—3961
- [54] Wu T., Mukherjee R., Ovchinnikova O. S., Collins L., Ahmadi M., Lu W., Kang N. G., Mays J. W., Jesse S., Mandrus D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 17285—17288
- [55] Lin C., Han P., Xiao S., Qu F., Yao J., Qiao X., Yang D., Dai Y., Sun Q., Hu D., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31, 2106912
- [56] 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
- [57] Du X., Zhao S., Wang L., Wu H., Ye F., Xue K. H., Peng S., Xia J., Sang Z., Zhang D., *Nat. Photo.*, 2024, 18, 162—169
- [58] Zhang L., Li M., Yu Y., Wang S., Niu P., Li Y., Wang B., Chen Y., Tan W., Peng F., Ying L., Ma Y., *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13, e01982
- [59] Liu F., Liu H., Chen Y., He X., Cheng Z., Ma X., Qiao X., Ma D., Lu P., *CCS Chem.*, 2025, 7, 3172—3184
- [60] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, 2012, 492, 234—238
- [61] Diesing S., Zhang L., Zysman-Colman E., Samuel I. D. W., *Nature*, 2024, 627, 747—753

(Ed.: F, K, V)