

多共振热激活延迟荧光过程的理论研究

张少秦^a 李美清^b 周中军^{*,a} 曲泽星^{*,a}

(^a 吉林大学化学学院 理论化学研究所 长春 130023)

(^b 吉林省计算中心 长春 130012)

摘要 本工作借助第一性原理和动力学演化,系统地研究了四个叔丁基-咔唑及吩噻嗪取代的硼-氮化合物(BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN)的多共振热激活延迟荧光的高效发光机制。结果表明上述分子 T_1 与 T_2 间的内转换速率远大于其它辐射与非辐射速率,同时 T_2 到 S_1 的反向系间窜越速率也高于 T_1 到 S_1 的反向系间窜越速率,因此其多共振热激活延迟荧光过程应遵循 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 的路径。进一步动力学演化表明, T_1 与 T_2 之间的内转换主要发生在演化初期,随着时间的推移,能量逐渐由 T_2 向 S_1 转移,并最终在 S_1 完成荧光发射。上述研究揭示了多共振延迟荧光的微观本质,为未来设计及合成新的多共振热激活延迟荧光分子提供了理论依据。

关键词 光致发光; 多共振热激活延迟荧光; 密度泛函理论; 激发态; 旋轨耦合; 反向系间窜越

Theoretical Study on the Multiple Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Process

Zhang, Shaoqin^a Li, Meiqing^b Zhou, Zhongjun^{*,a} Qu, Zexing^{*,a}

(^a Institute of Theoretical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

(^b The Computing Center of Jilin Province, Changchun 130012, China)

Abstract In recent years, the multiple resonance thermally activated delayed fluorescence (MR-TADF) has become a hot topic due to the high fluorescence quantum yield and small Stokes shift. In traditional TADF molecules, the lowest triplet excited state (T_1) can convert into the lowest singlet excited state (S_1) through the reverse intersystem crossing (RISC), and then return to the ground state (S_0) by the radiative fluorescence emission. However, recent studies found that in MR-TADF molecules, the higher triplet excited state (T_2) might play an important role. Thus, the detailed mechanism for the luminescence in MR-TADF molecules, especially for the effect of higher triplet excited state, has still been an indefinite problem. In this work, the luminescence mechanism of four newly reported MR-TADF molecules (BCz-BN, 2PTZ-BN, Cz-PTZ-BN and 2Cz-PTZ-BN) which are substituted by *tert*-butyl-carbazole and phenothiazine groups has been systematically investigated by the first-principle calculation and kinetic time evolution. The results showed that the phenothiazine group can significantly increase the spin-orbit coupling (SOC) and increase the fluorescence quantum yield. More importantly, by computing the rate constants for the TADF process, we found that the internal conversion (IC) rate between two triplet excited states (T_1 and T_2) is much faster than the radiative and non-radiative rates, and meanwhile the rate of the reverse intersystem crossing of $T_2 \rightarrow S_1$ is also faster than the one of $T_1 \rightarrow S_1$. Therefore, the TADF process of the above molecules should follow the $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ process. The above findings were also confirmed by the further kinetic time evolution. In the early stage, the system was mainly dominated by the internal conversion between T_1 and T_2 . With the time evolution, the energy gradually transferred from T_2 to S_1 , and finally emitted fluorescence on S_1 . However, if T_2 is not involved in the time evolution, the TADF process will be significantly slowed down, which could further confirm the importance of T_2 in the TADF process. This work reveals the nature of the TADF process which could be of great importance for designing and synthesizing new TADF molecules.

Keywords photoluminescence; multiple resonance thermally activated delayed fluorescence; density functional theory; excited state; spin-orbit coupling; reverse intersystem crossing

1 引言

热激活延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料由于其内量子效率理论上可以达到 100%^[1],在有机发光二极管(OLED)领域有着广泛的应用前景,近年来备受青睐^[2]。通常,热激活延迟荧光

过程是处于最低三重激发态(T_1)的激子在热辅助条件下通过反向系间窜越(RISC)到达最低单重激发态(S_1),而后再从 S_1 以辐射荧光的形式回到基态 S_0 ,即 $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 过程^[3]。因此,人们在设计热激活延迟荧光材料时,通常会考虑减小 S_1 和 T_1 之间的能隙 $\Delta E(S_1-T_1)$ 并增大 S_1 和

* E-mail: zjzhou@jlu.edu.cn; zxqu@jlu.edu.cn; Tel.: 18584332041.

Received November 24, 2022; published January 10, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China for the General Program (No. 21873036).

国家自然科学基金面上项目(No. 21873036)资助。

T_1 之间旋轨耦合(SOC). 传统的 TADF 材料是基于给-受体框架通过在分子内构建电荷转移(CT)态减小 $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ 来实现延迟荧光^[4]. 但由于电荷转移态的引入, 传统的热激活延迟荧光分子的半峰宽一般较大^[5]. 2016 年, Hatakeyama 等^[6]报道了一类新型的热激活延迟荧光分子(DABNAs). 该类分子通过在共轭体系中掺杂硼-氮原子, 不仅可以实现较小的 $\Delta E_{(S_1-T_1)}$, 而且还可以通过硼-氮的多共振效应减小 S_0 与 S_1 两个电子态之间的构型差异, 从而抑制分子骨架的伸缩振动, 具有较小的半峰宽, 因此这类 TADF 分子也被称为“多共振热激活延迟荧光”分子^[7]. 目前, 该策略已经成为广大科研工作者设计高效热激活延迟荧光分子的主流思想^[8].

多共振热激活延迟荧光的高效发光机制近年来受到了化学家们的广泛关注. 目前, 人们普遍认为多共振热激活延迟荧光分子与传统的 TADF 分子类似, 都遵循 $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 过程^[9]. 然而 Northey 等^[10]通过对 5,9-二苯基-5,9-二氮杂-13b-硼萸(DABNA-1)的热激活延迟荧光过程研究发现, 更高能量的 T_2 很可能对其 TADF 过程具有重要影响. 近期, 人们又合成了一系列新的多共振热激活延迟荧光分子, 并且通过进一步理论计算发现 T_2 与 S_1 的旋轨耦合常数(H_{SOC})更大, 这也表明 T_2 很可能参与多共振热激活延迟荧光过程^[11]. 最近, Shizu 等^[12]通过进一步的理论研究明确了 T_2 参与了 DABNA-1 分子的热激活延迟荧光过程, 他们认为 DABNA-1 分子在热辅助条件下生成的 T_1 , 不直接通过系间窜越到达 S_1 , 而是先经内转换到达 T_2 , 再由 T_2 经过系间窜越到达 S_1 , 而后再以辐射形式到达 S_0 , 即 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 过程. 因此, 对于多共振热激活延迟荧光的高效发光本质的认知, 特别是 T_2 对于其发光过程的影响目前仍是一个争议性问题. 本工作我们将以最新实验报道的叔丁基-咔唑(*t*-Cz)及吩噻嗪(PTZ)取代的四个硼-氮化合物(BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN)^[13]为例, 通过第一性原理计算和动力学含时演化, 系统地研究它们的能量传递及发光过程, 揭示其具有高效热激活延迟荧光的

本质.

2 计算细节

考虑到 BCz-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 三个分子的 T_2 具有电荷转移的特征(见图 2). 本工作中对于 BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 四个分子(如图 1 所示)的基态(S_0)和激发态(S_1 、 T_1 和 T_2)几何结构都是在 CAM-B3LYP^[14]/6-31G(d)水平下得到的. 此外, 我们采用了隐型极化连续模型(PCM)来考虑溶剂对体系的影响并选用与实验一致的甲苯作为溶剂. 基于上述优化的几何构型, 我们在 CC2^[15]/cc-pVDZ 水平下计算了基态和激发态的能量. 上述所有构型优化、频率计算及自然跃迁轨道(NTO)分析都是使用 Gaussian 16^[16] 软件包完成的, 其中 BCz-BN、2PTZ-BN 和 Cz-PTZ-BN 三个分子的 CC2 的计算使用 Molpro^[17]软件完成, 2Cz-PTZ-BN 分子的 CC2 计算是借助 MRCC^[18]软件完成的.

在动力学演化方面, 我们基于质量作用定律根据基态与激发态之间的转换关系以及速率常数建立 S_1 、 T_1 、 T_2 和 S_0 四个态的浓度随时间演化的动力学方程,

$$\frac{d}{dt}[S_1](t) = -(k_{S_1 \rightarrow T_1} + k_{S_1 \rightarrow T_2} + k_{S_1 \rightarrow S_0} + k_F)[S_1](t) + k_{T_1 \rightarrow S_1}[T_1](t) + k_{T_2 \rightarrow S_1}[T_2](t) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}[T_1](t) = -(k_{T_1 \rightarrow S_1} + k_{T_1 \rightarrow T_2} + k_{P,T_1})[T_1](t) + k_{S_1 \rightarrow T_1}[S_1](t) + k_{T_2 \rightarrow T_1}[T_2](t) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}[T_2](t) = -(k_{T_2 \rightarrow S_1} + k_{T_2 \rightarrow T_1} + k_{T_2 \rightarrow S_0} + k_{P,T_2})[T_2](t) + k_{S_1 \rightarrow T_2}[S_1](t) + k_{T_1 \rightarrow T_2}[T_1](t) \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}[S_0](t) = (k_{S_1 \rightarrow S_0} + k_F)[S_1](t) + (k_{T_1 \rightarrow S_0} + k_{P,T_1})[T_1](t) + (k_{T_2 \rightarrow S_0} + k_{P,T_2})[T_2](t) \quad (4)$$

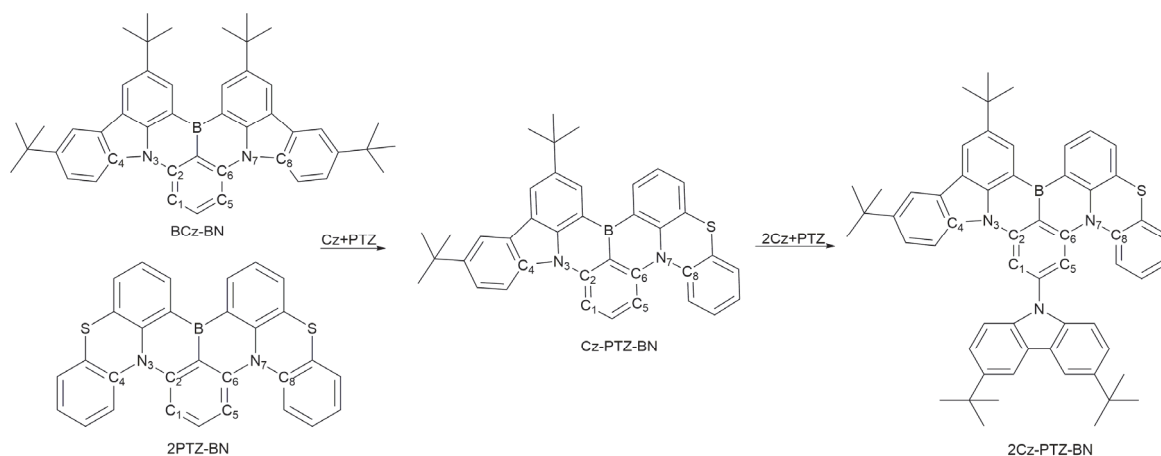


图 1 BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 的化学结构

Figure 1 The chemical structures of BCz-BN, 2PTZ-BN, Cz-PTZ-BN and 2Cz-PTZ-BN

其中, $k_{i \rightarrow j}$ (i 和 j 分别代表 S_1 , T_1 , T_2 和 S_0) 表示从第 i 个电子态到第 j 个电子态转换的速率, k_F 、 k_P 分别代表荧光和磷光发射速率. 根据自旋统计, TADF 分子发光时单重激发态和三重态激子的分布比例为 1 : 3, 在演化时, 我们选取 S_1 和 T_1 的初始分布为 0.25 和 0.75. 本工作动力学演化过程借助我们自编程序完成. 动力学演化过程所涉及的荧光速率(k_F)、磷光速率(k_P)、 $T_2 \rightarrow T_1$ 间的内转换速率(k_{IC})和 $T_1 \rightarrow T_2$ 间的内转换速率(k_{RIC})、 S_1 与 T_1 和 T_2 间的系间窜越(ISC)和反向系间窜越(RISC)速率(k^{1}_{ISC} , k^{2}_{ISC} , k^{1}_{RISC} 和 k^{2}_{RISC})等所有的速率常数全部借助 MOMAP^[19]程序获得, 旋轨耦合常数(H_{SOC})的计算是使用 ORCA5.0^[20]软件包完成的.

3 结果与讨论

3.1 激发和发射能的计算

我们分别选取杂化泛函(B3LYP^[21])、长程相关泛函(CAM-B3LYP)、双杂化泛函(wB97XD^[22])和 meta-GGA 泛函(M062X^[23])四种具有代表性的泛函以及高精度从头算方法 CC2 计算了 BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 四种分子的垂直激发能以及荧光(FL)和磷光(PH)发射能, 相关数据汇总在表 1 中, 同时我们也给出了上述能量的理论值与实验值的无符号平均误差(MUE). 从表 1 中可以看出, B3LYP 和 CC2 方法下得到的垂直激发能、荧光发射能和磷光发射能的 MUE 十分接近, 并且与其它泛函得到的 MUE 相比也明显要小很多, 这表明 B3LYP 和 CC2 两种方法在垂直激发能和荧光磷光发射能方面展示了较好的预测能力. 尽管

CAM-B3LYP、wB97XD 和 M062X 在预测磷光发射能($T_1 \rightarrow S_0$)方面与 B3LYP 和 CC2 相差并不那么明显, 这一点可以从彼此相近的 MUE 看出. 但在预测垂直激发能($S_0 \rightarrow S_1$)和荧光发射能($S_1 \rightarrow S_0$)上这三种泛函的表现明显不如 B3LYP 和 CC2, 这是因为 S_1 态具有局域激发的特征(如图 2), CAM-B3LYP、wB97XD 和 M062X 均有较高的 Hartree-Fock 交换项的贡献, 会高估其激发能. 因此, 我们后续的能量计算采用 CC2 进行计算.

3.2 激发态属性

图 2 展示了四个分子的自然跃迁轨道以及分子左右两侧基团所在平面与硼-氮骨架平面间二面角. 从图 2 可以看出, 四个分子的 S_1 与 T_1 跃迁模式都比较相似, 都是局域激发模式, 而 T_2 与 S_1 和 T_1 跃迁模式不同, 具有局域电荷转移的特征. 从图 2 中二面角可以看出, 它们均是非平面分子, 因此它们的激发模式都具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 混合特征. 通过进一步的二面角比较, 可以看出叔丁基-咔唑(*t*-Cz)基团侧的二面角约 $8^\circ \sim 9^\circ$, 而具有吩噻嗪(PTZ)基团一侧的二面角约 $37^\circ \sim 42^\circ$, 远大于具有叔丁基-咔唑基团侧的二面角. 为了进一步揭示结构与旋轨耦合之间的关系, 我们计算了 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁成分的占比(见表 2). 由表 2 可以看出, 引入 PTZ 后对于所有激发态的跃迁模式都具有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 混合特征, 这与 PTZ 的引入可以降低体系平面性的分析是一致的; 另一方面, 由于 PTZ 含有 S 原子, 也可以增大旋轨耦合. 因此, PTZ 取代可以增加旋轨耦合, 即 2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 等分子的单三态旋轨耦合常数应该大于 BCz-BN 的旋轨耦合常数.

表 1 不同泛函计算所得的垂直激发能(UV-Vis)、荧光发射能(FL)和磷光发射能(PH), 单位为电子伏特(eV)

Table 1 The computed vertical excitation (UV-Vis) energy, fluorescence emission (FL) energy and phosphorescence emission (PH) energy with the different functionals (in eV)

	Method	BCz-BN	2PTZ-BN	Cz-PTZ-BN	2Cz-PTZ-BN	MUE
UV-Vis ($S_0 \rightarrow S_1$)	B3LYP	2.81	2.65	2.77	2.83	0.12
	CAM-B3LYP	3.29	3.19	3.30	3.36	0.64
	wB97XD	3.35	3.25	3.35	3.41	0.69
	M062X	3.25	3.14	3.25	3.30	0.59
	CC2	2.77	2.54	2.70	2.85	0.13
	Exp.	2.70	2.67	2.58	2.64	—
FL ($S_1 \rightarrow S_0$)	B3LYP	2.70	2.37	2.46	2.60	0.09
	CAM-B3LYP	3.20	2.92	3.06	3.16	0.63
	wB97XD	3.27	2.98	3.13	3.21	0.70
	M062X	3.15	2.86	2.99	3.09	0.57
	CC2	2.60	2.23	2.40	2.64	0.11
	Exp.	2.53	2.39	2.43	2.46	—
PH ($T_1 \rightarrow S_0$)	B3LYP	2.34	2.04	2.12	2.12	0.17
	CAM-B3LYP	2.57	2.44	2.50	2.54	0.19
	wB97XD	2.68	2.50	2.58	2.61	0.27
	M062X	2.72	2.45	2.53	2.55	0.24
	CC2	2.52	2.11	2.25	2.42	0.09
	Exp.	2.43	2.21	2.32	2.34	—

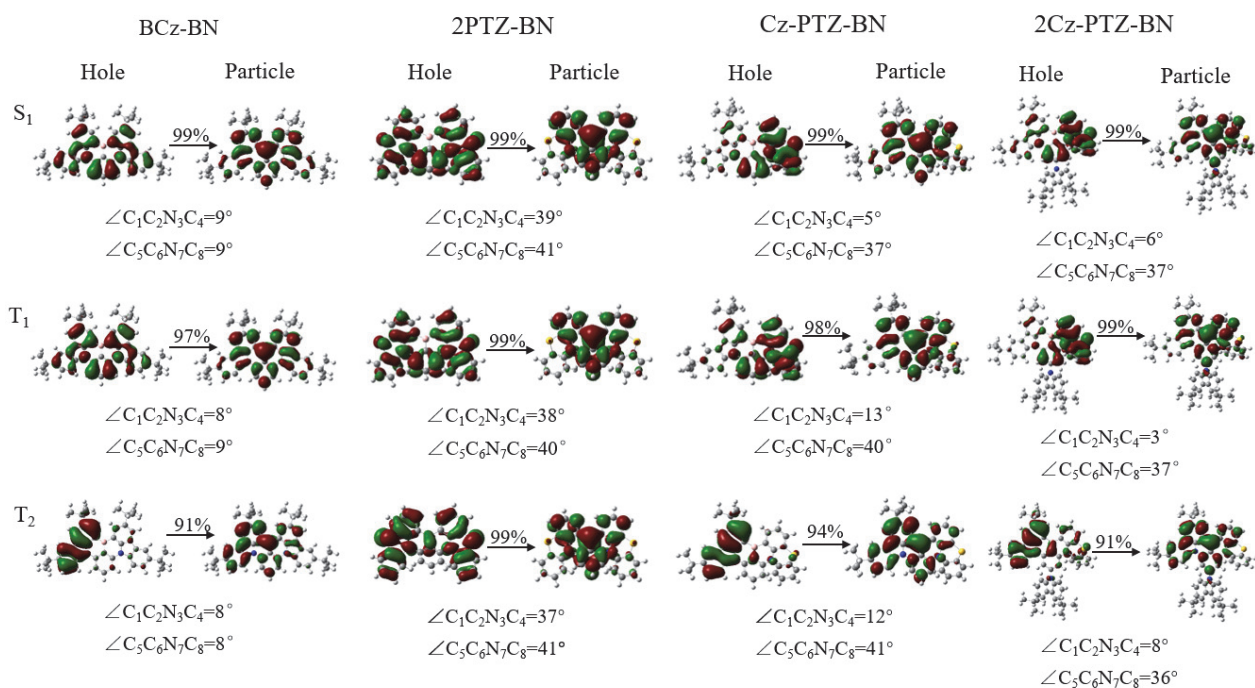


图2 B3LYP/6-31G(d)水平下对 S_1 、 T_1 和 T_2 进行自然跃迁轨道(NTO)分析. $\angle C_1C_2N_3C_4$ 和 $\angle C_5C_6N_7C_8$ 为硼-氮 π 平面左右两侧的二面角

Figure 2 Natural transition orbital (NTO) analysis for S_1 , T_1 and T_2 at the B3LYP/6-31G(d) level. $\angle C_1C_2N_3C_4$ and $\angle C_5C_6N_7C_8$ are dihedral angles between the left and right sides of the boron-nitrogen π plane

表2 BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 与 2Cz-PTZ-BN 四个分子不同激发态下 $\pi \rightarrow \pi^*$ 与 $n \rightarrow \pi^*$ 占比

Table 2 The proportion of $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ in different excited states for BCz-BN, 2PTZ-BN, Cz-PTZ-BN and 2Cz-PTZ-BN

	BCz-BN		2PTZ-BN		Cz-PTZ-BN		2Cz-PTZ-BN	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
S_1	98%	0%	85%	15%	87%	13%	84%	16%
T_1	94%	0%	85%	15%	88%	12%	85%	15%
T_2	84%	0%	86%	14%	88%	12%	86%	14%

3.3 速率常数分析

图3为BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN和2Cz-PTZ-BN四个分子的辐射和非辐射速率常数、能级以及旋轨耦合常数。从图3可以看出 T_1 与 T_2 间内转换速率(k_{IC} : $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)远大于 S_1 与 T_1 的反向系间窜越速率(k_{RISC}^1 : $10^2 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$)和 S_1 与 T_2 的反向系间窜越速率(k_{RISC}^2 : $10^3 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$)。因此,对于上述四个分子而言,从 T_1 到 T_2 的转换是一个超快的过程。此外,通过比较从 T_2 及 T_1 到 S_1 的反向系间窜越速率 k_{RISC}^2 和 k_{RISC}^1 可以看出,这四个分子 $T_2 \rightarrow S_1$ 反向系间窜越的速率都明显大于 $T_1 \rightarrow S_1$ 反向系间窜越的速率(如BCz-BN和2PTZ-BN的 k_{RISC}^2 比相应的 k_{RISC}^1 大三个数量级, Cz-PTZ-BN的 k_{RISC}^2 比相应的 k_{RISC}^1 大一个数量级, 2Cz-PTZ-BN的 k_{RISC}^2 比 k_{RISC}^1 甚至大五个数量级)。因此上述分子的TADF过程将以 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 过程为主。

另一方面,从图3可以看出这四个分子的 T_2 与 S_1 的旋轨耦合($\langle S_1 | H_{SOC} | T_2 \rangle$)均大于 T_1 与 S_1 的旋轨耦合($\langle S_1 | H_{SOC} | T_1 \rangle$)。值得注意的是BCz-BN分子的

$\langle S_1 | H_{SOC} | T_2 \rangle$ 和 $\langle S_1 | H_{SOC} | T_1 \rangle$ 相对其它三个分子来说是比较小的,仅为 0.0583 和 0.0735 cm^{-1} ,而2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN和2Cz-PTZ-BN的 $\langle S_1 | H_{SOC} | T_2 \rangle$ 和 $\langle S_1 | H_{SOC} | T_1 \rangle$ 要比BCz-BN的大了10倍,这与前面提到的吩噻嗪(PTZ)基团可以增大旋轨耦合是一致的。从能级上来看,图3中四个分子的 T_1 与 S_1 之间的能量差都较小,约为 $0.15 \sim 0.25 \text{ eV}$; T_2 与 S_1 之间的能量差除了2Cz-PTZ-BN的能量差仅为 0.02 eV 以外,其它的能量差都相对较大,约为 $0.34 \sim 0.75 \text{ eV}$ 。一般而言,单三态之间的能量差越小,越有利于两个态之间的系间窜越。但在此处,尽管 T_2 与 S_1 间的能量差大于 T_1 与 S_1 间的能量差(除了2Cz-PTZ-BN),但最终并没有改变 T_2 到 S_1 反向系间窜越速率大于 T_1 到 S_1 反向系间窜越速率的事实。通过这一例证,我们得到的启示是即使 T_2 与 S_1 间的能量差大于 T_1 与 S_1 间的能量差,但由于 T_2 与 S_1 间具有很大的旋轨耦合常数,也会促使 $T_2 \rightarrow S_1$ 反向系间窜越完成延迟荧光。

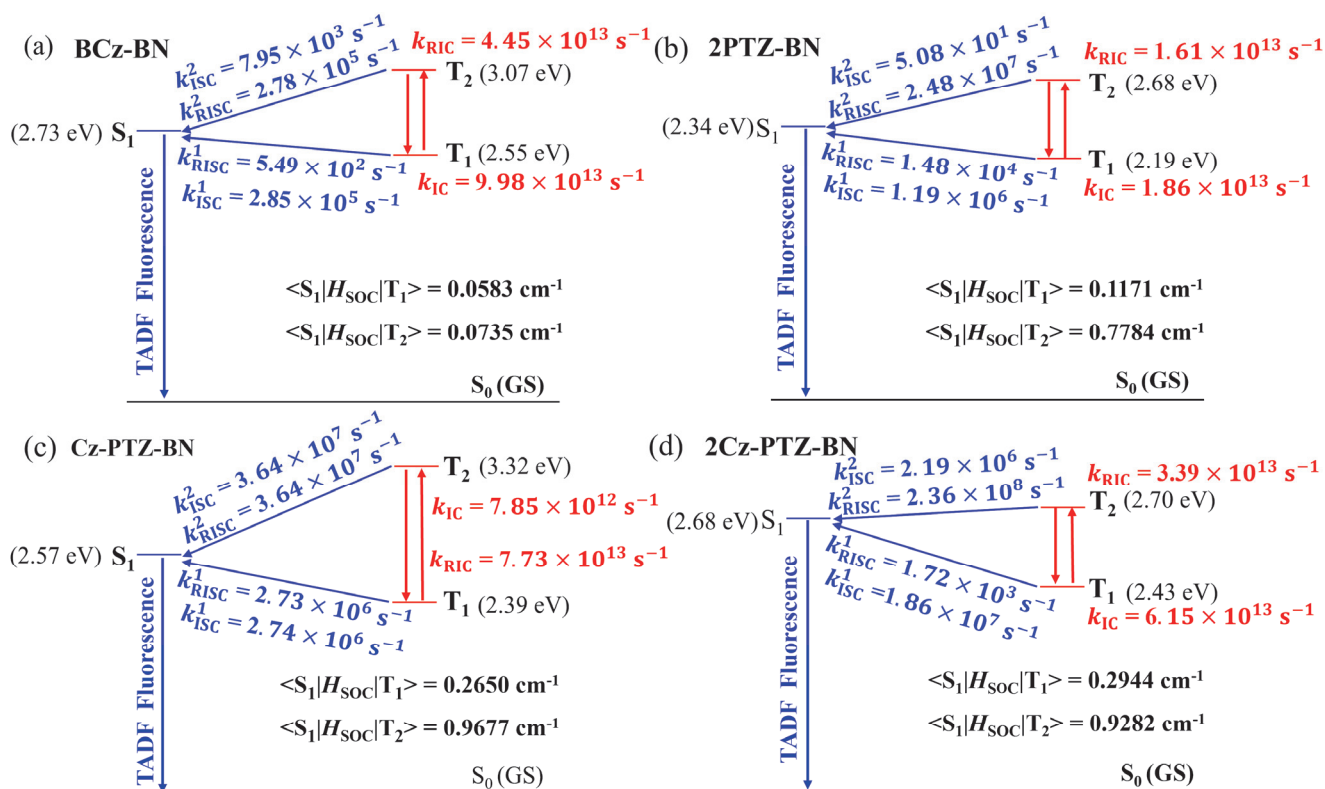


图3 (a) BCz-BN, (b) 2PTZ-BN, (c) Cz-PTZ-BN 和 (d) 2Cz-PTZ-BN 的分子速率常数以及能级示意图. k_{ISC}^1 、 k_{ISC}^2 分别为 $T_1 \rightarrow S_1$ 、 $T_2 \rightarrow S_1$ 之间的反向系间窜越速率, k_{ISC}^1 、 k_{ISC}^2 分别为 $S_1 \rightarrow T_1$ 、 $S_1 \rightarrow T_2$ 之间的系间窜越速率, k_{IC} 为 $T_2 \rightarrow T_1$ 之间的内转换速率, k_{RIC} 为 $T_1 \rightarrow T_2$ 之间的反向内转换速率. 括号内为激发态能量. $\langle S_n | H_{\text{SOC}} | T_n \rangle$ 为单三态之间的耦合常数

Figure 3 The rate constants and energy levels for (a) BCz-BN, (b) 2PTZ-BN, (c) Cz-PTZ-BN and (d) 2Cz-PTZ-BN. k_{ISC}^1 and k_{ISC}^2 are the reverse intersystem crossing rates for $T_1 \rightarrow S_1$ and $T_2 \rightarrow S_1$, respectively; k_{ISC}^1 and k_{ISC}^2 are the intersystem crossing rates for $S_1 \rightarrow T_1$ and $S_1 \rightarrow T_2$, respectively; k_{IC} is the internal conversion rate for $T_2 \rightarrow T_1$ and k_{RIC} is the reverse internal conversion rate for $T_1 \rightarrow T_2$. Excited state energy levels are shown in parentheses. $\langle S_n | H_{\text{SOC}} | T_n \rangle$ is the spin-orbit coupling constant between singlet and triplet states

3.4 动力学演化

图4和图5是上述四个分子各电子态的布居随时间的演化关系. 图4为四个分子总的激发态粒子布居 ($[S_1](t) + [T_1](t) + [T_2](t)$) 随时间演化曲线, 图4a在演化时包含 T_1 、 T_2 、 S_1 和 S_0 四个电子态, 图4b在演化时仅包含 T_1 、 S_1 和 S_0 三个电子态. 比较图4a和4b可以发现, 去掉 T_2 之后曲线(图4b)衰减速率明显减慢, 比包含全部电子态的过程(图4a)慢 3~4 个数量级, 这表明 T_2 在 TADF 过程中起了非常重要的作用. 图5展示了四个分子的激发态 S_1 、 T_1 和 T_2 布居随时间演化过程, 分别用粉色、蓝色和红色实线表示, 整个光致发光过程, 即总的激发态粒子布居我们用黑色虚线表示. 对于四个分子而言, 在演化初期 T_1 下降, T_2 上升, 之后出现一个明显的拐点(如图5中细节图所示, 其中 BCz-BN、2PTZ-BN 和 Cz-PTZ-BN 在 $t \approx 5 \times 10^{-9}$ s 处出现拐点, 2Cz-PTZ-BN 在 $t \approx 5 \times 10^{-10}$ s 处出现拐点), 在拐点处 T_1 与 T_2 之间达到平衡, 然后它们以几乎相同的趋势开始下降, 这说明在演化的初期主要是以 $T_1 \rightarrow T_2$ 的转换为主. 这里值得注意的是 Cz-PTZ-BN 其 T_1 与 T_2 达到平衡之前, 其 T_2 的布居已远超 T_1 的布居, 这是由于该分子的 $T_1 \rightarrow T_2$ 的

内转换速率 ($7.73 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) 远大于 $T_2 \rightarrow T_1$ 内转换速率 ($7.85 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), 导致 T_1 的激子主要都转移至 T_2 . 图5中粉色线为 S_1 上的布居变化, 对于 BCz-BN 和 Cz-PTZ-BN 两个分子, 其 S_1 布居随时间而下降, 说明它们的瞬时荧光速率大于从三重态经历反向系间窜越的速率. 对于 2PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 两个分子, 其 S_1 曲线展示出先上升后下降的趋势, 这是由于在演化初期它们的 $T_2 \rightarrow S_1$ 反向系间窜越速率大于瞬时荧光速率展示出上升的趋势, 但随着时间推移其 T_2 上布居减小, 其系间窜越速率小于瞬时荧光速率展示出下降的趋势. 以上对激发态布居变化的分析更加充分地验证了以上四个典型多共振分子主要 TADF 途径为 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$.

通过上述的研究, 我们发现 Cz 基团具有很好的平面刚性, 能够提供较大的振子强度, 并且获得较高的量子产率, 而 PTZ 基团能够提供较大的旋轨耦合, 实现较快的反向系间窜越. 因此, Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 两个分子很好地结合了 Cz 和 PTZ 两个基团的优点, 具有较高的量子产率和较快的系间窜越速率, 这与实验观测到的结果是一致的.

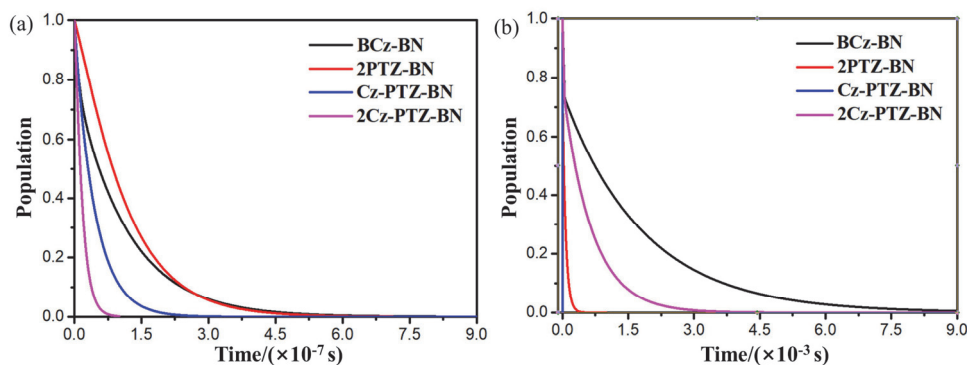


图4 BCz-BN(黑)、2PTZ-BN(红)、Cz-PTZ-BN(蓝)和2Cz-PTZ-BN(粉)电子态演化曲线: (a) 包含 T_1 、 T_2 、 S_1 和 S_0 ; (b) 包含 T_1 、 S_1 和 S_0
 Figure 4 The time evolution of population of electronic states (a) with T_1 , T_2 , S_1 and S_0 , (b) with T_1 , S_1 and S_0 for BCz-BN (black), 2PTZ-BN (red), Cz-PTZ-BN (blue) and 2Cz-PTZ-BN (pink)

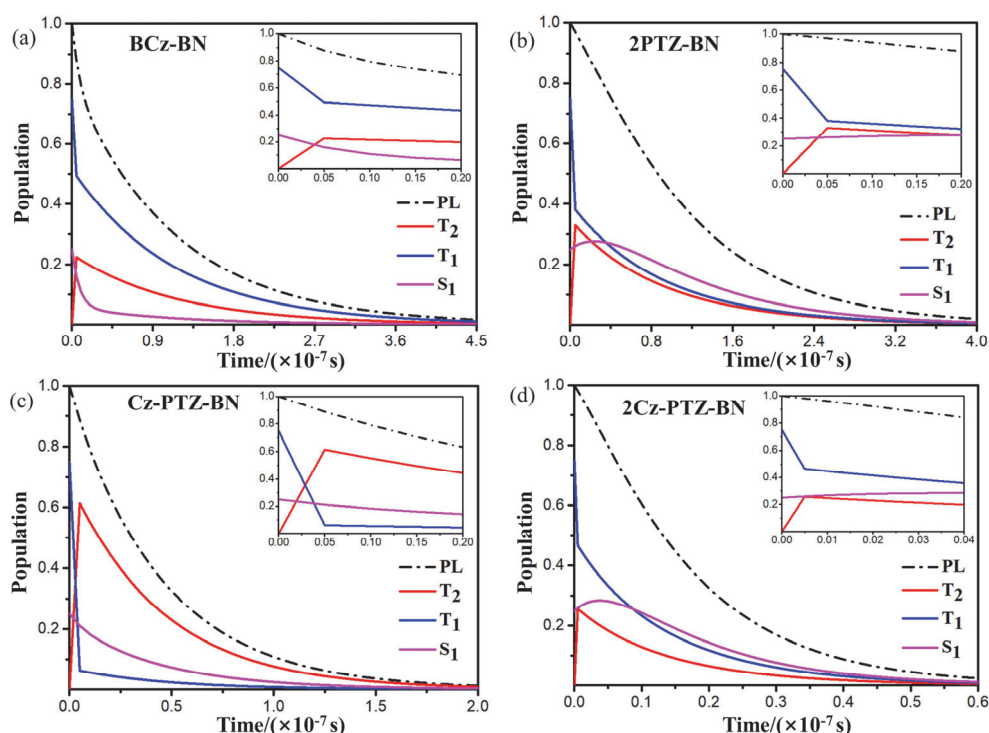


图5 (a) BCz-BN, (b) 2PTZ-BN, (c) Cz-PTZ-BN 和 (d) 2Cz-PTZ-BN 激发态的演化. 其中黑色虚线(PL)表示发光过程, 红色实线表示 T_2 , 蓝色实线表示 T_1 , 粉色实线表示 S_1

Figure 5 The evolution of the population for the excited states of (a) BCz-BN, (b) 2PTZ-BN, (c) Cz-PTZ-BN and (d) 2Cz-PTZ-BN. The black dotted line represents the photoluminescence (PL), T_2 , T_1 and S_1 are labeled with solid red line, solid blue line and solid pink line, respectively

4 结论

本工作借助密度泛函理论、高精度从头计算方法和动力学演化, 系统地研究了四个多共振热激活延迟荧光分子(BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN)的热激活延迟荧光机制. 通过对比分子两侧二面角大小发现吩噻嗪(PTZ)基团侧二面角远大于叔丁基-咔唑(*t*-Cz)基团侧二面角, 同时根据 2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 的旋轨耦合远大于 BCz-BN 的旋轨耦合, 我们发现具有吩噻嗪基团取代可以增加旋轨耦合, 提升量子产率. 进一步的速率常数计算表明 T_1 与 T_2 之间的内转换速率远大于其它重要的辐射与非辐射速率, 同时

S_1 与 T_2 的反向系间窜越速率也远大于 S_1 与 T_1 的反向系间窜越速率. 因此, 对于 BCz-BN、2PTZ-BN、Cz-PTZ-BN 和 2Cz-PTZ-BN 等分子的热激活延迟荧光过程将遵循 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 的路径. 基于上述速率常数的动力学演化发现, 在演化初期体系主要以 T_1 与 T_2 之间的内转换为主, 随着时间的推移, 能量逐渐由 T_2 向 S_1 转移, 最后所有能量都转移至 S_1 完成发光. 另一方面, 当我们去掉 T_2 时, 热激活延迟荧光过程会大幅度减慢, 这进一步表明 T_2 对热激活延迟荧光过程至关重要. 本工作在微观水平下揭示了多共振热激活延迟荧光的发光本质, 这为未来设计并合成更多高效的多共振延迟荧

光分子奠定了理论基础。

致谢

本工作由鸿之微提供计算机时支持。

References

- [1] (a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2017**, *492*, 234. (b) Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 060101.
- [2] (a) Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020. (b) Chen, D.; Li, W.; Gan, L.; Wang, Z.; Li, M.; Su, S.-J. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2020**, *142*, 100581. (c) Xiao, Y.; Wang, H.; Xie, Z.; Shen, M.; Huang, R.; Miao, Y.; Liu, G.; Yu, T.; Huang, W. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 8906.
- [3] (a) Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 012001. (b) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915.
- [4] (a) Cao, H.; Hou, P. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1476 (in Chinese). (曹洪涛, 侯鹏飞, 化学学报, **2022**, *80*, 1476.) (b) Wang, T.; Hua, X.; Yu, Y.; Yuan, Y.; Feng, M.; Jiang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1436 (in Chinese). (王彤彤, 华晓晨, 郁友军, 袁熠, 冯敏强, 蒋佐权, 有机化学, **2019**, *39*, 1436.) (c) Zheng, Y.; Xie, Q.; Wang, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 803 (in Chinese). (郑月游, 谢琼琳, 王炳喜, 有机化学, **2016**, *36*, 803.)
- [5] (a) Ikeda, N.; Oda, S.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Yoshiura, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004072. (b) Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678.
- [6] Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777.
- [7] (a) Lee, H.; Braveenth, R.; Park, J. D.; Jeon, C. Y.; Lee, H. S.; Kwon, J. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 36927. (b) Kim, H. J.; Yasuda, T. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *1*, 1765.
- [8] (a) Madayanad Suresh, S.; Hall, D.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908677. (b) Nakanotani, H.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 938.
- [9] (a) Zhang, Y.; Zhang, D.; Wei, J.; Liu, Z.; Lu, Y.; Duan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16912. (b) Xu, Y.; Wang, Q.; Cai, X.; Li, C.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100652. (c) Qi, Y.; Ning, W.; Zou, Y.; Cao, X.; Gong, S.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2102017. (d) Yang, M.; Park, I. S.; Yasuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468. (e) Yang, M.; Shikita, S.; Min, H.; Park, I. S.; Shibata, H.; Amanokura, N.; Yasuda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23142.
- [10] Northey, T.; Penfold, T. J. *Org. Electron.* **2018**, *59*, 45.
- [11] (a) Kim, J. U.; Park, I. S.; Chan, C.-Y.; Tanaka, M.; Tsuchiya, Y.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1765. (b) Hua, T.; Zhan, L.; Li, N.; Huang, Z.; Cao, X.; Xiao, Z.; Gong, S.; Zhou, C.; Zhong, C.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131169. (c) Luo, X.; Ni, H.; Ma, H.; Qu, Z.; Wang, J.; Zheng, Y.; Zuo, J. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2102513.
- [12] Shizu, K.; Kaji, H. *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 53.
- [13] Liu, F.; Cheng, Z.; Jiang, Y.; Gao, L.; Liu, H.; Feng, Z.; Lu, P.; Yang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116927.
- [14] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [15] (a) Freundorfer, K.; Kats, D.; Korona, T.; Schütz, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244110. (b) Kats, D.; Schütz, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 124117. (c) Kats, D.; Schütz, M. *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 601.
- [16] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [17] (a) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242. (b) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Manby, F. R.; Black, J. A.; Doll, K.; Heßelmann, A.; Kats, D.; Köhn, A.; Korona, T.; Kreplin, D. A.; Ma, Q.; Miller, T. F.; Mitrushchenkov, A.; Peterson, K. A.; Polyak, I.; Rauhut, G.; Sibaev, M. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 144107.
- [18] Kállay, M.; Nagy, P. R.; Mester, D.; Rolik, Z.; Samu, G.; Csontos, J.; Csóka, J.; Szabó, P. B.; Gyevi-Nagy, L.; Hégyel, B.; Ladjanszki, I.; Szegedy, L.; Ladóczki, B.; Petrov, K.; Farkas, M.; Mezei, P. D.; Ganyecz, Á. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 074107.
- [19] (a) Shuai, Z. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1223. (b) Shuai, Z.; Peng, Q. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, *4*, 224. (c) Shuai, Z.; Peng, Q. *Phys. Rep.* **2014**, *537*, 123.
- [20] Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, e1606.
- [21] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [22] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [23] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

(Cheng, B.)