

自由基 TTM-1Cz 与 TTM-DACz 发光效率的对比研究

何楚洹^{1*}, 邓 丹², 唐艳妮¹, 李雪琴¹, 芦 静¹, 周战荣¹,
于泽祥¹, 刘 芯¹, 朱纪文¹

(1. 火箭军工程大学 基础部, 陕西 西安 710025;
2. 延安大学 物理与电子信息学院, 陕西 延安 716099)

摘要: 稳定有机自由基发光分子的理论内量子效率可达 100%, 但当前发光性能优异的自由基分子仍十分有限, 且结构与发光效率之间的构效关系尚需进一步阐明。本文选取化学结构高度相似但发光效率差异显著的两个自由基分子 TTM-1Cz [(4-N-carbazolyl-2,6-dichlorophenyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl] 和 TTM-DACz (tris-2,4,6-trichloroph-enylmethyl-1,5-diaza-r-carbazole) 为研究对象, 采用含时密度泛函理论结合极化连续介质模型, 系统比较了二者的吸收光谱、发射光谱、第一激发态(The First Excited State, D₁)势垒、电子-空穴轨道空间重叠以及辐射与非辐射速率等, 旨在从分子层面揭示其发光效率差异的微观物理机制。计算结果表明, 两分子的 D₁ 态均具有电荷转移特征。氮原子取代使得 TTM-DACz 的 D₁ 态势垒显著升高, 有效限制了给体-受体间二面角的扭转, 使其在激发态维持更共平面的分子构象。更平坦的构象增强了 TTM-DACz 电子与空穴轨道的空间重叠, 促进了其辐射跃迁速率的提升。此外, 扭转时间估算显示, TTM-DACz 的扭转弛豫时间约为 19 ns, 而 TTM-1Cz 的约为 1.7 ps, 超快的扭转弛豫为 TTM-1Cz 提供了一条高效的非辐射耗散通道。定量计算表明, TTM-DACz 的辐射速率($2.81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)高于 TTM-1Cz ($1.70 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), 而非辐射速率($6.94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)则显著低于后者($5.72 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), 二者的光致发光量子产率分别为 80.2% 与 22.9%, 相差约 3.5 倍。本工作揭示了氮原子取代通过调控 D₁ 态势垒和分子构象, 协同提升辐射速率并抑制非辐射弛豫的微观机制, 为高效有机自由基发光材料的分子设计提供了理论指导。

关键词: 有机自由基分子; 光致发光量子产率; 光物理过程; 密度泛函理论

中图分类号: O641

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260220

CSTR: 32170.14.CJL.20260220

Comparative Study on the Luminescence Efficiency of Radicals TTM-1Cz and TTM-DACz

HE Chuhuan^{1*}, DENG Dan², TANG Yanni¹, LI Xueqin¹, LU Jing¹, ZHOU Zhanrong¹,
YU Zexiang¹, LIU Xin¹, ZHU Jiwen¹

(1. Department of Basic Courses, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi, China;
2. Physics and Electronic Information Engineering, Yan'an University, Yan'an 716099, Shaanxi, China)

* Corresponding Author, E-mail: hechh20@163.com

Abstract: Stable organic radical emitters hold promise for achieving 100% internal quantum efficiency in electroluminescence; however, the molecular design space of high-performance radical emitters remains largely unexplored, and the structure-property relationships that govern their luminescence efficiency require further elucidation. In this work, two structurally similar organic radicals, TTM-1Cz and TTM-DACz, which exhibit markedly different photoluminescence quantum yields (PLQYs), are systematically investigated using time-dependent density functional theory coupled with the polarizable continuum model. A comprehensive comparison of their absorption and emission spectra, first excited state (D₁) energy barriers, electron-hole orbital overlap, and radiative and non-radiative rates

is performed to unravel the microscopic mechanism underlying their distinct emission efficiencies. The calculations reveal that both molecules feature charge-transfer characteristics in their D_1 . The nitrogen substitution in TTM-DACz significantly raises the D_1 conformational isomerization barrier, effectively restricting the twisting of the donor - acceptor dihedral angle and preserving a more planar molecular conformation in the excited state. This planarized geometry enhances the spatial overlap between electron and hole orbitals, thereby promoting the radiative decay rate. Furthermore, the estimated torsional relaxation times are approximately 19 ns for TTM-DACz and 1.7 ps for TTM-1Cz; the ultrafast torsional relaxation of TTM-1Cz provides an efficient non-radiative dissipation channel. Quantitative calculations show that TTM-DACz exhibits a higher radiative rate ($2.81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) than TTM-1Cz ($1.70 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), while its non-radiative rate ($6.94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) is significantly lower than that of TTM-1Cz ($5.72 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). As a result, the PLQYs of TTM-DACz and TTM-1Cz are determined to be 80.2% and 22.9%, respectively, differing by a factor of approximately 3.5. This work unveils the microscopic mechanism by which nitrogen substitution synergistically enhances the radiative rate and suppresses non-radiative relaxation via modulation of the D_1 energy barrier and molecular conformation, providing theoretical guidance for the rational design of efficient organic radical luminescent materials.

Keywords: Organic radical molecules; Photoluminescence Quantum Yield; Photophysical processes; Density functional theory

1 引 言

近年来,具有未成对电子的稳定有机自由基分子因其独特的光电磁性质在多个领域展现出良好的应用前景^[1-5],如有机磁体、电子顺磁共振成像、生化传感器、有机电致发光二极管等^[6-11]。在传统有机荧光分子中,电致激发过程遵循自旋统计规律,通常生成 25% 的单重态激子与 75% 的三重态激子。由于三重态激子到基态的跃迁受自旋选择定则禁阻,此类闭壳层分子的内量子效率理论上限为 25%^[12-13]。相比之下,有机自由基体系因其独特的开壳层电子结构,有望实现 100% 的内量子效率^[14]。这一优势使自由基发光材料成为突破传统效率瓶颈的重要方向。在这一研究背景下,基于 TTM (Tri-(2,4,6-trichlorophenyl)methyl) 基团合成的自由基 TTM-3NCz [(3-substituted-9-(naphthalen-2-yl)-9H-carbazole)tri-(2,4,6-trichlorophenyl)methyl] 已实现 27% 的外量子效率^[15],为开发高效、低成本的新型光电材料奠定了基础。然而,当前性能优异的自由基分子仍十分有限,多数已知体系的发光效率偏低^[16],制约了其实际推广应用。此外,自由基分子的光物理过程对化学结构高度敏感。一个典型例证是,李等人报道,TTM-1Cz [(4-N-carbazolyl-2,6-dichlorophenyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl]^[17]与 TTM-DACz (tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-1,5-diazacarbazole)^[18] (分子结构见图 1)仅在化学结构上相差两个氮原

子,但基于 TTM-DACz 合成的发光器件外量子效率约为 TTM-1Cz 的四倍。目前,该器件性能差异与分子发光效率的关联尚不明确。为此,本工作以这两种自由基分子为研究对象,通过比较其光致发光量子产率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY),评估分子发光效率对该差异的贡献,以期从分子尺度阐明结构与性能之间的内在联系。该比较采用理论计算方法,从辐射速率 (Radiation Rate, k_r) 与非辐射速率 (Non-radiative Rate, k_{nr}) 两个参数入手开展定量分析。其中,辐射速率基于含时密度泛函理论 (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) 计算所得的振子强度与激发能,依据爱因斯坦自发辐射公式获得;非辐射速率则基于费米黄金定则,通过振动耦合矩阵元与态密度等参数计算。在此基础上,PLQY 由公式 $PLQY = k_r / (k_r + k_{nr})$ 计算。基于上

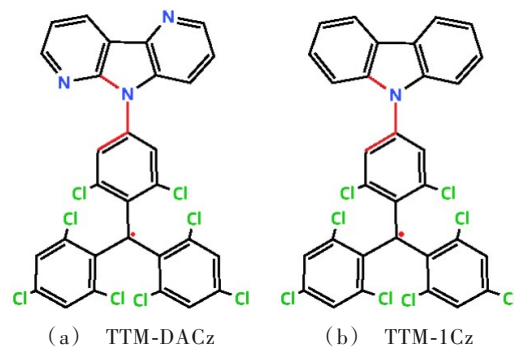


图 1 TTM-DACz 与 TTM-1Cz 分子几何结构图。

Fig. 1 Molecular geometries of TTM-DACz and TTM-1Cz.

述分析, 本工作进一步提炼了提升该类自由基分子 PLQY 的分子设计策略, 以期为高效、低成本光电材料的分子设计提供理论支撑。

2 计算方法

何等人的前期工作^[14]已对 TTM-1Cz 分子的发光机理进行了系统性的研究。在此基础上, 本研究致力于阐明 TTM-DACz 分子的发光机制, 并从理论层面探究二者发光效率差异及其内在成因。为确定适用于该分子的理论计算方法, 本研究采用极化连续介质模型 (Polarizable Continuum Model, PCM) 模拟溶剂环境^[19], 系统评估了二氯甲烷中四种泛函 (CAM-B3LYP、PBE0、B3LYP、BLYP)^[20-24]对分子吸收光谱的预测精度 (详见图 2)。计算结果表明, 随着 Hartree-Fock 交换量的增加, 分子 D₁ 态的激发能随之增大, 从而导致其最大吸收波长蓝移。纯泛函 BLYP 由于不含 Hartree-Fock 交换量, 会低估 D₁ 态的激发能, 给出的第一吸收峰为 787 nm, 与实验值相比红移 220 nm; 相

反, CAM-B3LYP 因其过高的 Hartree-Fock 交换量导致分子 D₁ 态的激发能偏高, 给出的第一吸收峰为 448 nm, 与实验值相比蓝移 119 nm。对于 TTM-DACz 分子, PBE0 与 B3LYP 泛函计算所得吸收光谱在特征峰位与吸收强度方面均与实验光谱高度吻合, 表明两者均能可靠描述其激发过程。值得注意的是, 文献^[14]指出, 在本研究考察的泛函中, PBE0 对 TTM-1Cz 分子的激发过程描述更为精确。综合上述计算结果与文献结论, 本研究后续理论计算均采用 Gaussian 16 程序^[25]中的 PBE0/6-311G(d,p) 方法。基于电子结构计算结果, PLQY (ϕ_p) 可通过辐射速率 (Radiation Rate, k_r) 与非辐射速率 (Non-radiative Rate, k_{nr}) 计算获得:

$$\phi_p = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1)$$

其中 k_r 通过爱因斯坦公式计算^[26-27]:

$$k_r = \frac{3}{2} f(\Delta E)^2 \quad (2)$$

式中 f 为振子强度, ΔE 为初态和末态的能差。

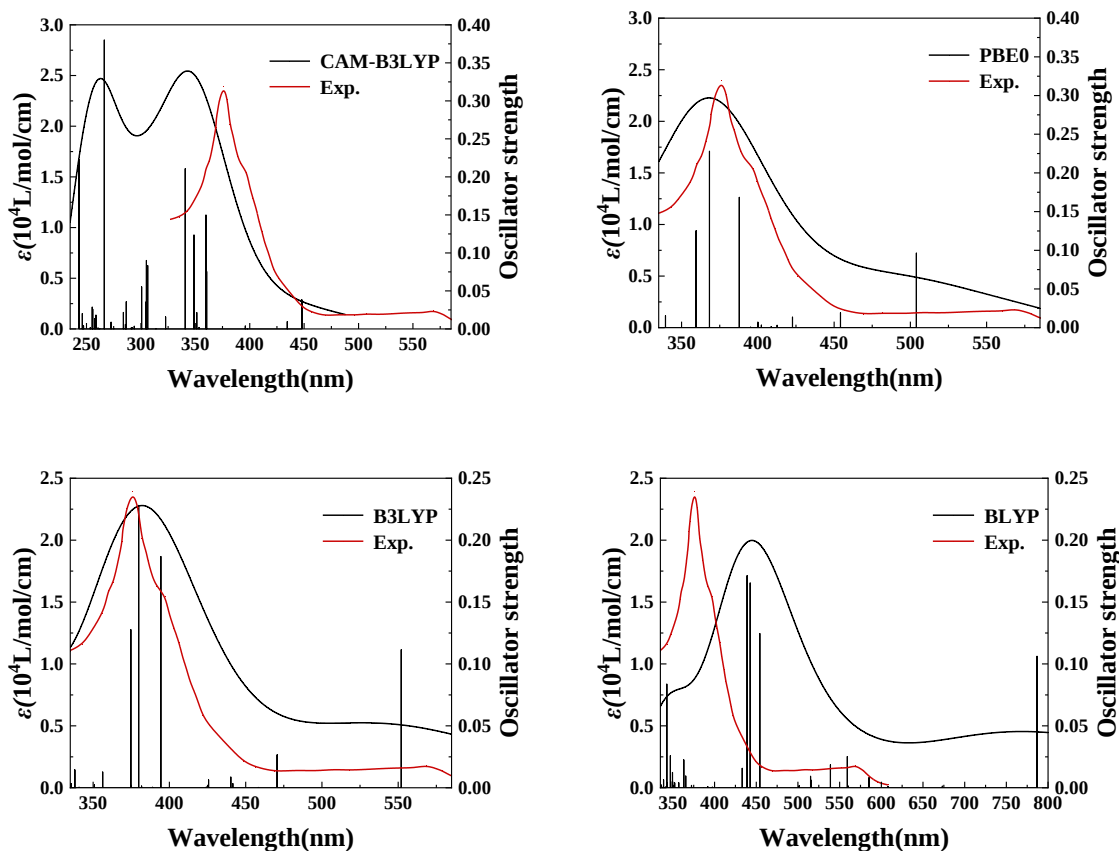


图2 二氯甲烷溶液中不同泛函计算的 TTM-DACz 分子吸收光谱。

Fig. 2 Absorption spectra of TTM-DACz in dichloromethane solution obtained from different functionals.

k_{nr} 利用 FClasses3 软件^[28] 通过费米黄金定则计算:

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_i} \sum_{v_f} \rho_{v_i}(T) |\langle v_i | H'_{if} | v_f \rangle|$$

式中 $\rho_{v_i}(T)$ 是初态 i 的态密度, $\langle v_i | H'_{if} | v_f \rangle$ 代表初态 i 和末态 f 之间的跃迁矩阵元, ΔE 代表初态 i 和末态 j 间的绝热能隙, $\hbar\omega_f$ 和 $\hbar\omega_i$ 是初态 i 和末态 j 的能量。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱和发射光谱

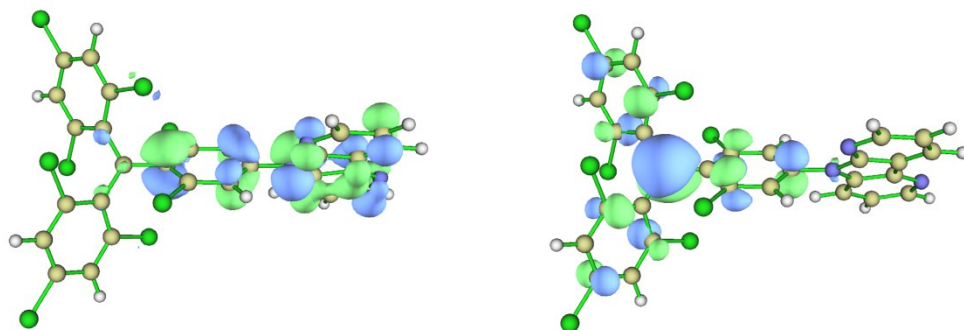
如图 2 所示, PBE0/6-311G(d,p) 方法计算的 TTM-DACz 分子吸收光谱与实验曲线吻合度较高。计算最强吸收峰 (367.17 nm) 及其吸收肩 (386.09 nm) 与相应的实验值相比, 偏差分别约为 6 nm 和 12 nm。为深入探究 TTM-DACz 的激发过程, 本研究采用自然跃迁轨道 (Natural Transition Orbitals, NTO) 方法, 分析了其 D_1 态的电子结构特征。结果表明, TTM-DACz 分子从 D_0 态到

D_1 态的跃迁是电子从最高双占轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 到最高单占轨道 (Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO) 的跃迁。如图 3 所示, 该跃迁的空穴 (hole NTO) 轨道主要定域在分子的二氮杂呋唑片段上, 而电子 (particle NTO) 轨道则几乎完全分布在三个氯代苯环片段。这种显著的空间分离特征表明 TTM-DACz 分子的 D_1 态具有明显的分子内电荷转移 (Intramolecular Charge Transfer, ICT) 特性。对比分析显示, TTM-1Cz 分子 D_0 态到 D_1 态的主导跃迁模式同样表现为氯代苯环基团与呋唑基团之间的 ICT 跃迁。为定量比较二者的 ICT 距离, 本研究采用文献中报道的 Δr 指标来衡量电荷转移长度^[29]。该指标的定义如下:

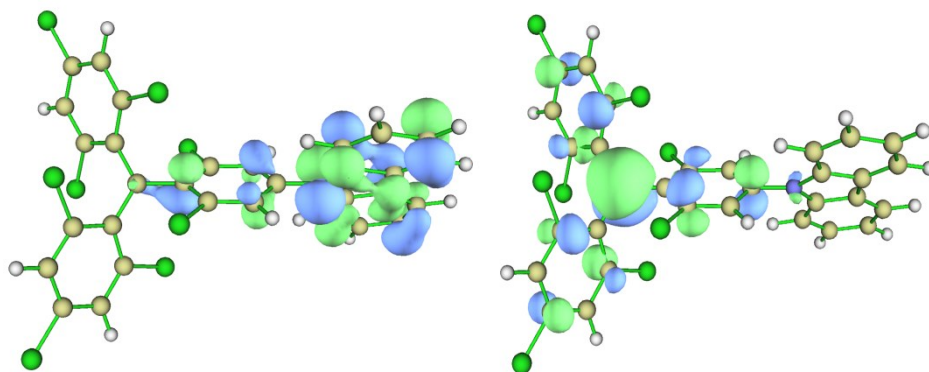
$$\Delta r = \sum_{i,a} \Delta r_i^a$$

其中 Δr_i^a 为轨道跃迁 $i \rightarrow a$ 对 Δr 指标的贡献:

$$\Delta r_i^a = \frac{(K_i^a)^2}{\sum_{i,a} (K_i^a)^2} |\langle \varphi_a | r | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_i | r | \varphi_a \rangle|$$



(a) TTM-DACz (left: hole NTO; right: particle NTO)



(b) TTM-1Cz (left: hole NTO; right: particle NTO)

图 3 TTM-DACz 与 TTM-1Cz 分子的自然跃迁轨道图。

Fig. 3 Natural transition orbitals of TTM-DACz and TTM-1Cz.

式中, i 和 a 分别遍历所有占据轨道和虚轨道, φ 为轨道波函数。 $K_i^a = w_i^a + w_i'^a$, 其中 w_i^a 和 $w_i'^a$ 分别表示 $i \rightarrow a$ 激发和 $i \leftarrow a$ 退激发的组态系数。基于上述方法, 本研究利用 Multiwfn 软件^[30-31]计算了两种分子的 ICT 距离。计算结果表明, TTM-DACz 的 ICT 距离约为 5.12 Å, 而 TTM-1Cz 约为 6.51 Å, TTM-1Cz 的 ICT 距离明显更长。有文献指出^[32]: ICT 距离与发光效率之间存在明显的负相关关系: ICT 距离越长, 发光效率越低。

为计算分子的发射光谱, 本研究采用 TDDFT 理论, 结合 PCM 隐式溶剂模型^[19], 在二氯甲烷溶液中对 TTM-DACz 与 TTM-1Cz 分子的 D_1 态几何结构进行了优化, 并在此基础上计算了两者的发射波长。计算结果显示, TTM-DACz 的发射波长计算值为 589.39 nm, 与李等人^[18]报道的实验值 605 nm 吻合良好; TTM-1Cz 的发射波长计算值为 685.03 nm, 目前该溶剂条件下的实验值尚未见公开报道。李等人^[18]在前期工作中报道了 TTM-1Cz 在其他溶剂中的发射波长数据: 甲苯中为 680 nm, 氯仿中为 660 nm。上述实验值与本工作计算值处于相近的波长范围, 表明该理论方法对 TTM-1Cz 的发射性质具有合理的预测能力。

通过对比 TTM-DACz 分子在二氯甲烷溶液中 D_0 态与 D_1 态的构型发现, 其主要结构差异源于二面角 C9-N17-C18-C19 (连接 2,6-二氯苯基片段和二氮杂呋唑片段的二面角, 在图 1 中用红色标记) 的扭转。在二氯甲烷溶液中, TTM-DACz 分子的二面角 C9-N17-C18-C19 由 D_0 态的 44.54° 减小至 D_1 态的 36.65°, 表明分子受激后发生了

几何构型弛豫。值得注意的是, 同一溶剂中, TTM-1Cz 分子的相同二面角由 D_0 态的 51.85° 增大至 D_1 态的 58.77°, 说明两种分子的弛豫方式均体现为该二面角的扭转, 但扭转方向相反: TTM-DACz 的二面角减小, 而 TTM-1Cz 的二面角增大。

3.2 TTM-DACz 与 TTM-1Cz 发光效率的对比研究

为考察构象对分子发光效率的影响, 本研究以分子弛豫过程中主要发生扭转的二面角 C9-N17-C18-C19 为变量, 扫描了两个分子在 D_1 态势能面沿该二面角旋转的势能曲线 (见图 4)。在二氯甲烷环境中, TTM-DACz 分子的 D_1 态构象异构化势垒为 0.30 eV, 远高于 TTM-1Cz 的 0.06 eV。较高的势垒有效限制了 TTM-DACz 中该二面角的扭转程度, 使其 D_1 态平衡构象的二面角 C9-N17-C18-C19 (36.65°) 显著小于 TTM-1Cz (58.77°), 因而具有更好的共平面性。分子共平面性的提高有利于增强给体与受体片段间的轨道空间重叠, 进而增大跃迁偶极矩并提升辐射跃迁速率。为定量表征这一现象, 本研究计算了 TTM-1Cz 与 TTM-DACz 在 D_1 态下的空穴-电子轨道模的重叠积分, 该值越大表明空穴与电子轨道的空间重叠程度越高。计算结果显示, TTM-DACz 的重叠积分 (0.44) 高于 TTM-1Cz (0.29), 预示其具有更高的辐射速率。为验证上述预测, 本研究进一步采用爱因斯坦公式计算了两种分子的辐射速率 (见表 1), 结果显示 TTM-DACz 的辐射速率为 $2.81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 显著高于 TTM-1Cz 的 $1.70 \times$

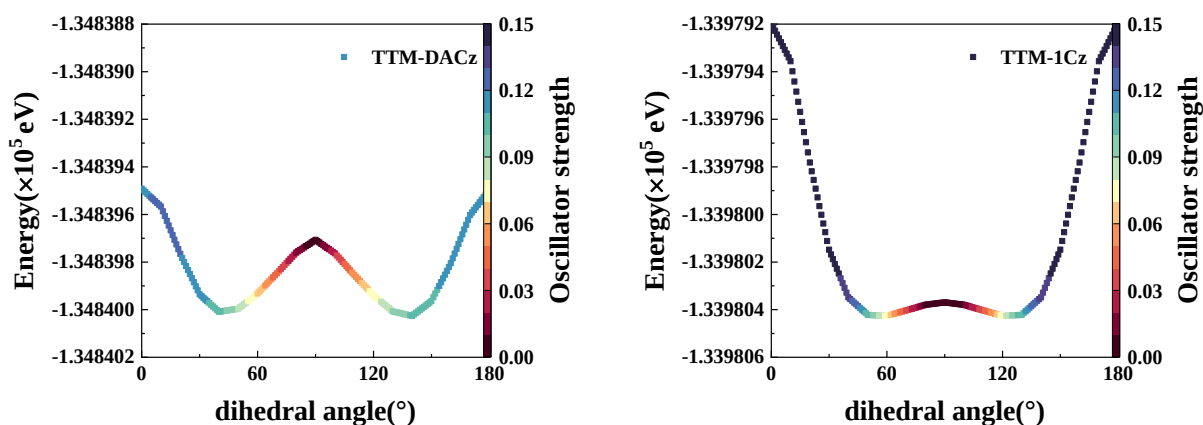


图4 TTM-DACz 和 TTM-1Cz 分子在二氯甲烷溶液中 D_1 态的势能曲线图。

Fig. 4 Potential energy curves of TTM-DACz and TTM-1Cz molecules in dichloromethane solution.

10^7 s^{-1} , 与预测一致。

表 1 TTM-DACz 和 TTM-1Cz 在二氯甲烷溶液中 D_1 态和 D_0 态的主要二面角(单位:°, D_0 态的值在括号内表示)、发射波长(λ_e , 单位: nm)、振子强度(f)、辐射速率(k_r , 单位: s^{-1})、非辐射速率(k_{nr} , 单位: s^{-1})和 PLQY(ϕ_p , 单位: %).

除辐射速率外, 非辐射弛豫也是决定 PLQY 的关键因素。本工作利用费米黄金定则计算了两种分子的非辐射速率(表 1)。在此基础上, 为判断构象扭转是否能在激发态寿命内发生, 本研究对扭转时间进行了数量级估算。根据过渡态理论, 构象异构化速率常数 k 与活化自由能垒 ΔG 之间满足: $k =$

表 1 TTM-DACz 和 TTM-1Cz 在二氯甲烷溶液中 D_1 态和 D_0 态的主要二面角(单位:°, D_0 态的值在括号内表示)、发射波长(λ_e , 单位: nm)、振子强度(f)、辐射速率(k_r , 单位: s^{-1})、非辐射速率(k_{nr} , 单位: s^{-1})和 PLQY(ϕ_p , 单位: %).

Tab 1 Main Dihedral Angles (in Degrees) for the D_1 and D_0 (Values in Parentheses), Emission Spectra (λ_e in nm), Oscillator Strengths (f), Radiation Rates (k_r in s^{-1}), Non-radiation Rates (k_{nr} in s^{-1}) and PLQY (ϕ_p in %) of TTM-DACz and TTM-1Cz in dichloromethane solution.

Radicals	C9-N17-C18-C19	λ_e (exp)	f	k_r	k_{nr}	ϕ_p
TTM-DACz	36. 65(44. 54)	589. 39(605)	0. 1464	$2. 81 \times 10^7$	$6. 94 \times 10^6$	80. 2
TTM-1Cz	58. 77(51. 85)	685. 03	0. 1198	$1. 70 \times 10^7$	$5. 72 \times 10^7$	22. 9

基于辐射与非辐射速率的定量计算结果, TTM-DACz 与 TTM-1Cz 在二氯甲烷中的 PLQY 分别为 80. 2% 与 22. 9%, 两者相差约 3. 5 倍。上述结果表明, 氮原子取代通过提高 D_1 态势垒和优化分子构象, 协同增强了辐射速率并抑制了非辐射弛豫, 从而显著提升了 TTM-DACz 的发光效率。该发现揭示了 TTM 类自由基分子构象与发光效率之间的内在关联, 为理解其发光性能的调控机制提供了理论依据。

表 2 各衍生物在二氯甲烷溶液中的发射波长(λ_e , 单位: nm)、振子强度(f)、辐射速率(k_r , 单位: s^{-1})、非辐射速率(k_{nr} , 单位: s^{-1})和 PLQY(ϕ_p , 单位: %).

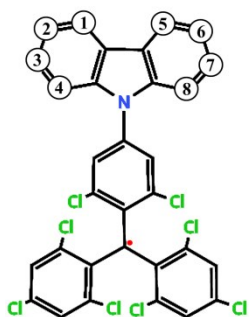
Tab 2 Emission Spectra (λ_e in nm), Oscillator Strengths (f), Radiation Rates (k_r in s^{-1}), Non-radiation Rates (k_{nr} in s^{-1}) and PLQY (ϕ_p in %) of derivatives in Dichloromethane Solution.

Substitution position number	Derivatives ^a	λ_e	f	k_r	k_{nr}	ϕ_p
	TTM-DACz	589. 39	0. 1464	$2. 81 \times 10^7$	$6. 94 \times 10^6$	80. 2
	R _{1,2} = N	581. 39	0. 1581	$3. 12 \times 10^7$	$1. 16 \times 10^6$	96. 4
	R _{1,3} = N	590. 19	0. 1609	$3. 08 \times 10^7$	$3. 09 \times 10^5$	99. 0
	R _{1,4} = N	589. 19	0. 1519	$2. 92 \times 10^7$	$1. 80 \times 10^6$	94. 2
	R _{1,5} = N	589. 59	0. 1720	$3. 30 \times 10^7$	$1. 13 \times 10^6$	96. 7
	R _{1,6} = N	579. 25	0. 1531	$3. 04 \times 10^7$	$2. 29 \times 10^6$	93. 0
	R _{1,7} = N	594. 97	0. 1783	$3. 36 \times 10^7$	$3. 70 \times 10^5$	98. 9
	R _{2,3} = N	576. 21	0. 1524	$3. 06 \times 10^7$	$2. 37 \times 10^6$	92. 8
	R _{2,4} = N	580. 83	0. 1345	$2. 66 \times 10^7$	$6. 19 \times 10^6$	81. 1
	R _{2,6} = N	569. 11	0. 1241	$2. 55 \times 10^7$	$1. 13 \times 10^7$	69. 3
	R _{2,7} = N	581. 36	0. 1596	$3. 15 \times 10^7$	$1. 10 \times 10^6$	96. 6
	R _{2,8} = N	580. 81	0. 1407	$2. 78 \times 10^7$	$4. 55 \times 10^6$	85. 9
	R _{3,4} = N	590. 38	0. 1662	$3. 18 \times 10^7$	$8. 75 \times 10^5$	97. 3
	R _{3,7} = N	600. 42	0. 1805	$3. 34 \times 10^7$	$2. 05 \times 10^5$	99. 4
	R _{3,8} = N	592. 82	0. 1707	$3. 24 \times 10^7$	$9. 30 \times 10^5$	97. 2
	R _{4,8} = N	596. 38	0. 1539	$2. 88 \times 10^7$	$1. 32 \times 10^7$	68. 6

a: R_{1,2} = N indicates that the carbon atoms at positions 1 and 2 are substituted by nitrogen atoms.

$(k_B T/h) \exp(-\Delta G(k_B T))$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, T 为温度(取 298 K)。本工作将结构异构化能垒近似为活化自由能垒进行估算, 旨在判断扭转过程的时间尺度数量级。估算得到 TTM-DACz 和 TTM-1Cz 的扭转时间分别约为 19 ns 和 1. 7 ps。TTM-DACz 的扭转时间小于其辐射寿命(35. 6 ns)和非辐射寿命(144. 1 ns), 表明其在激发态寿命内可充分发生构象弛豫。同样的, TTM-1Cz 亦可在激发态寿命内完成构象弛豫, 但其约 1. 7 ps 的超快扭转时间通常伴随高效的非辐射耗散通道。因此, TTM-1Cz 的非辐射速率($5. 72 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)显著高于 TTM-DACz($6. 94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。

此外, TTM-1Cz 与 TTM-DACz 还存在分子对称性上的差异, 而分子对称性通常会通过影响电荷分布等特性间接调控光电性能。基于此, 本工作通过调控二氮杂呋唑基团上氮原子的相对取代位置, 设计了一系列衍生物, 并分析了其发光特性, 进而探究了分子对称性对这类分子发光效率的影响。各衍生物在二氯甲烷溶液中的发射波长及相应的振子强度、辐射速率、非辐射速率以及 PLQY 见表 2。在所设计的 15 种衍生物中, 11 种



的 PLQY 超过 90%, 发光效率显著优于 TTM-DACz。再者, 分子对称性与发光效率之间未呈现出明显的相关性。例如, 在 2 号位和 6 号位用 N 原子进行对称取代时, 所得衍生物的 PLQY 为 69.3%, 在 1 号位和 6 号位进行非对称取代时所获衍生物的 PLQY 为 93.0%, 后者的光电性能优于前者。在 3 号位和 7 号位进行对称取代所得衍生物(PLQY 为 99.4%)的光电性能优于在 3 号位和 8 号位进行非对称取代所获衍生物(PLQY 为 97.2%)。这表明, 在此系列分子中, 分子对称性并非影响其发光效率的主导因素。

4 结 论

本文系统研究了 TTM-1Cz 与 TTM-DACz 两种有机自由基分子的光致发光性质, 从分子层面揭示了两者的发光效率差异的微观物理机制。计算结果表明, 氮原子取代显著改变了 TTM-DACz 的 D₁ 态势能面形状, 使其构象异构化势垒(0.30 eV)远高于 TTM-1Cz(0.06 eV), 有效限制了 TTM-DACz 中给体-受体间二面角的扭转, 该分子在 D₁ 态平衡构象中得以保持更共平面的分子骨架, 而

TTM-1Cz 则因较低的势垒趋向于更扭曲的构象。该构象差异直接影响了两者电子与空穴轨道的空间重叠程度。计算显示, TTM-DACz 轨道模的重叠积分(0.44)高于 TTM-1Cz(0.29), 表明其具有更有效的轨道空间重叠, 从而使 TTM-DACz 的辐射速率($2.81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)显著高于 TTM-1Cz($1.70 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)。与此同时, TTM-1Cz 的超快扭转时间为其提供了高效的非辐射耗散通道, 使其非辐射速率($5.72 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)远高于 TTM-DACz($6.94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。辐射与非辐射速率的协同差异导致二者的 PLQY 分别为 80.2% 与 22.9%, 相差约 3.5 倍。本工作揭示了氮原子取代通过调控 D₁ 态势垒和分子构象, 协同提升辐射速率并抑制非辐射弛豫的微观机制, 明确了研究分子构象与发光效率之间的内在关联, 为高效有机自由基发光材料的分子设计提供了理论依据。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容
下载地址: [\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****) (2024**** 为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] CUI Z, ABDURAHMAN A, AI X, *et al.* Stable luminescent radicals and radical-based LEDs with doublet emission [J]. *CCS Chem.*, 2020, 2(4): 1129-1145.
- [2] LUO J, RONG X F, YE Y Y, *et al.* Research progress on triarylmethyl radical-based high-efficiency OLED [J]. *Molecules*, 2022, 27(5): 1632.
- [3] CUI X, ZHANG Z, YANG Y L, *et al.* Organic radical materials in biomedical applications: state of the art and perspectives [C]. *Exploration*, 2022, 2(2): 20210264.
- [4] TOMLINSON E P, HAY M E, BOUDOURIS B W. Radical polymers and their application to organic electronic devices [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6145-6158.
- [5] ZHANG K, MONTEIRO M J, JIA Z F. Stable organic radical polymers: synthesis and applications [J]. *Polym. Chem.*, 2016, 7(36): 5589-5614.
- [6] JIAO Y, LI W L, XU J F, *et al.* A supramolecularly activated radical cation for accelerated catalytic oxidation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(31): 8933-8937.
- [7] MATSUMURA T, TANAKA H, KANEKO K, *et al.* Magnetism of organic radical molecules confined in nanospace of single-wall carbon nanohorn [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(28): 10213-10216.
- [8] OHIRA S, NAKAYAMA K, ISE T, *et al.* Anomalous magnetism in organic radical ferromagnets 4-arylmethyleneamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy just above TC studied by the μ SR method [J]. *Polyhedron*, 2001, 20(11-14): 1223-1227.
- [9] QU Y Y, LI Y C, TAN X L, *et al.* Synthesis and characterization of hydrophilic trityl radical TFO for biomedical and biophysical applications [J]. *Chem. Eur. J.*, 2019, 25(33): 7888-7895.
- [10] SAMOUILOV A, AHMAD R, BOSLETT J, *et al.* Development of a fast-scan EPR imaging system for highly accelerated free radical imaging [J]. *Magn. Reson. Med*, 2019, 82(2): 842-853.
- [11] VALGIMIGLI L, PEDULLI G F, PAOLINI M. Measurement of oxidative stress by EPR radical-probe technique [J].

- Free Radical Biol. Med.*, 2001, 31(6): 708-716.
- [12] ANWER M, YIN S W. Symmetry-breaking strategy for enhanced oscillator strength in inverted singlet-triplet (INVEST) emitters for OLED applications [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2025, 27(45): 24545-24557.
- [13] BANERJEE S, SINGH P, PURKAYASTHA P, *et al.* Evolution of organic light emitting diode (OLED) materials and their impact on display technology [J]. *Chem-Asian J*, 2025, 20(4): e202401291.
- [14] HE C H, LI Z D, LEI Y B, *et al.* Unraveling the emission mechanism of radical-based organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3): 574-580.
- [15] AI X, EVANS E W, DONG S Z, *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 536-540.
- [16] MIZUNO A, MATSUOKA R, MIBU T, *et al.* Luminescent radicals [J]. *Chem. Rev.*, 2024, 124(3): 1034-1121.
- [17] PENG Q M, OBOLDA A, ZHANG M, *et al.* Organic light-emitting diodes using a neutral π radical as emitter: the emission from a doublet [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 127(24): 7197-7201.
- [18] CUI Z Y, YE S F, WANG L, *et al.* Radical-based organic light-emitting diodes with maximum external quantum efficiency of 10.6% [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(22): 6644-6648.
- [19] SCALMANI G, FRISCH M J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism [J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(11): 114110.
- [20] LEVINE I N, BUSCH D H, SHULL H. *Quantum chemistry* [M]. Vol. 6. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- [21] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 38(6): 3098.
- [22] LEE C T, YANG W T, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(2): 785.
- [23] ADAMO C, SCUSERIA G E, BARONE V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111(7): 2889-2899.
- [24] YANAI T, TEW D P, HANDY N C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 393(1-3): 51-57.
- [25] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 16 Revision C. 01 [CP]. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- [26] YUAN J Y, YUAN Y Z, TIAN X H, *et al.* Insights into the photobehavior of fluorescent oxazinone, quinazoline, and difluoroboron derivatives: molecular design based on the structure-property relationships [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(14): 8091-8108.
- [27] CAO Z X, ZHANG Q R. Computational analyses of singlet-singlet and singlet-triplet transitions in mononuclear gold-capped carbon-rich conjugated complexes [J]. *J. Comput. Chem.*, 2005, 26(12): 1214-1221.
- [28] CEREZO J, SANTORO F. FCclasses3: Vibrationally-resolved spectra simulated at the edge of the harmonic approximation [J]. *J. Comput. Chem.*, 2023, 44(4): 626-643.
- [29] GUIDO C A, CORTONA P, MENNUCCI B, ADAMO C. On the metric of charge transfer molecular excitations: a simple chemical descriptor [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9(7): 3118-3126.
- [30] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, 33(5): 580-592.
- [31] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn [J]. *J. Chem. Phys.*, 2024, 161(8): 082503.
- [32] MONTEIRO J H, DE BETTENCOURT-DIAS A, SIGOLI F A. Estimating the donor - acceptor distance to tune the emission efficiency of luminescent lanthanide compounds [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(2): 709-712.



何楚洹(1994—),女,陕西城固人,硕士研究生,实验师,2019年于西北大学获得硕士学位,主要从事有机发光材料的研究。

E-mail: hechh20@163.com