

文章编号: 1000-7032(2023)07-1239-12

溶剂化对有机给、受体分子热激活延迟荧光的影响及调控

宋 迪*, 郑天睿, 匡卓然, 夏安东*

(北京邮电大学 理学院, 北京 100876)

摘要: 具有热激活延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)特性的有机给、受体(Donor-acceptor, D-A)分子体系通过反向系间窜越捕获三重态激子, 可以将内量子效率的理论上限提高到100%, 因而受到极大关注。通常, 具有分子内电荷转移特性的D-A体系可以通过构建扭曲的分子构象来减小单、三重态之间的能差 $\Delta E_{S,T}$, 以确保反向系间窜越快速发生。当分子被激发后, 若激发态构象中D-A的二面角更接近 90° 时, $\Delta E_{S,T}$ 会更小, 延迟荧光也会增强。然而, 快速的溶剂化过程常常会影响激发态构象、分子内电荷转移过程、延迟荧光发射, 这使得研究TADF分子发光过程更富有挑战。本文综述了本课题组近期在溶剂化对D-A体系延迟荧光的影响及调控方面所取得的初步进展。结果显示, 强极性溶剂会导致非辐射弛豫增加, 不利于TADF发射; 改变溶剂粘度会影响激发态构象弛豫, 从而可以实现对TADF的增强或减弱的调控。这些结果有助于理解溶剂化效应与构象弛豫、TADF之间的关系, 为TADF分子的设计与合成提供指导。

关键词: 有机给受体分子体系; 热激活延迟荧光; 溶剂化; 分子内电荷转移

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230079

Effect of Solvation on Thermally Activated Delayed Fluorescence Within Electron Donor/Acceptor Chromophores

SONG Di*, ZHENG Tianrui, KUANG Zhuoran, XIA Andong*

(School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

* Corresponding Authors, E-mail: songdi@bupt.edu.cn; andongxia@bupt.edu.cn

Abstract: Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials with distinct electron donor and acceptor (D-A) segments can achieve theoretically 100% internal quantum efficiencies *via* the reverse intersystem crossing (RISC) process, thus receiving tremendous attention in lighting, display, and biomedical fields. Generally, D-A systems with intramolecular charge transfer (ICT) characteristics minimize singlet-triplet energy gap ($\Delta E_{S,T}$) by having molecular conformations twisted, so that the RISC process takes place rapidly. Once the dihedral angle of D-A segments in the excited molecular conformation is further twisted, approaching 90° , $\Delta E_{S,T}$ will be smaller and the TADF characteristics will be also enhanced. However, conformational changes of excited states, ICT process and TADF emission are often influenced by solvent effect, which poses a challenge for understanding luminescence mechanism of TADF molecules. This review mainly summarizes the recent progresses in the influence of solvation on the delayed fluorescence made by our groups. As a result, it is shown that strongly polar solvents lead to an increase in non-radiative relaxation that is averse to TADF, as well as alteration of solvent viscosities affects the excited state conformational relaxation, resulting in the enhancement or weakening of TADF. These results are valuable for understanding the role of solvation in conformational relaxation and TADF emission, and provide guidance for the design and synthesis of TADF molecules.

Key words: organic donor-acceptor systems; thermal activated delayed fluorescence; solvation; intramolecular charge transfer

收稿日期: 2023-04-06; 修订日期: 2023-04-23

基金项目: 国家自然科学基金(22133001, 21933005, 22273007)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22133001, 21933005, 22273007)

1 引 言

近年来,具有高发光效率的有机给受体体系的热激活延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)分子成为制备有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)器件的一种新型发光材料,在照明、显示以及生物医疗等领域引起了极大关注^[1-9]。与传统的荧光材料只能捕获单线态(25%)相比,TADF材料理论上不仅可以捕获单重态激子,还可以通过反向系间窜越(Reversible intersystem crossing, RISC)将三重态激子(75%)布居(Populate)到辐射发光的单重态上,从而可以实现100%的内量子效率。TADF材料是纯有机结构材料,不像磷光材料常含有贵金属^[10-11],故具有资源丰富、材料稳定、易制备、低成本等优势,对OLEDs器件商业应用的长期发展具有重要意义^[12-13]。

热激活延迟荧光现象是Boudin于1930年首次发现的。随后,Parker和Hatchard对这一现象做出了科学的解释^[5]。通常来讲,热激活延迟荧光现象能否发生取决于最低三重态 T_1 向第一激发单重态 S_1 转换的反向系间窜越过程是否高效。而获得高效RISC的一个关键因素则是得到足够小的 S_1 和 T_1 之间的能量差($\Delta E_{S,T}$)。理论上,单重态能量(E_S)为轨道能量(E)、电子排斥能(K)与交换能(J)三项能量之和,三重态能量(E_T)为前两项能量之和减去交换能(J)^[14-15]。在同一个分子中,因单重态和三重态的电子排布是相同的,所以这两个激发态的 K 值和 E 值是相等的,因此单、三态的能量差 $\Delta E_{S,T}$ 应与两倍的交换能($2J$)相当。众所周知, J 值的大小是由分子的最高占据轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的重叠积分决定的。重叠积分越小,则 J 值越小。因此,有效地分离HOMO和LUMO轨道将会导致 $\Delta E_{S,T}$ 的最小化。基于这一原则,人们已经设计并合成了许多高效的有机TADF材料^[16-21]。其中一种分子设计的策略是引入供体-受体(Donor-acceptor, D-A)基团,因为它可以诱导分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT),以实现HOMO和LUMO之间的有效分离。对D-A型TADF材料的分子结构进行预扭曲^[16-21],将有助于调控HOMO和LUMO之间的空间重叠,

增强电荷转移,达到减小 $\Delta E_{S,T}$ 值、增强RISC过程的目的。

大量的TADF分子机理研究发现单、三重态的自旋轨道耦合(Spin-orbital coupling, SOC)也会影响RISC过程^[22-31]。原则上,TADF分子的最低三重电荷转移激发态(The triplet charge transfer state, 3CT)和最低单重电荷转移激发态(The singlet charge transfer state, 1CT)具有相同类型的电子跃迁,二者间的SOC很弱^[32],跃迁应是禁阻的。然而,实验上观测到热激活延迟荧光现象是不争的事实,这意味着除了 1CT 和 3CT 激发态,可能还有其他激发态参与其中。事实上,正如Penfold等所认为的那样,RISC是一个复杂的二阶自旋振动耦合的过程,三重局域激发态(The triplet locally-excited state, 3LE)在这个过程中扮演着中间态的角色,增强了 3CT 和 1CT 之间的电子态耦合^[24-25]。通过反向的内转换过程,最低的 3LE 态与 3CT 之间的电子振动耦合导致这两个电子态的布居数(Population)快速达到平衡,而后 3LE 和 1CT 态间比较大的SOC进一步诱导了RISC的发生^[27-28]。因此,RISC可以认为是一种动态过程,它取决于局域激发态(The locally-excited state, LE)和电荷转移态(Charge transfer state, CT)之间的能量间隙以及它们之间的振动耦合(图1)。二阶自旋振动耦合机制基本上为延迟荧光的产生提供了合理的解释,并加深了人们对 T_1 如何上转换为 S_1 态的理解^[33-34]。

分子的化学结构及其构象从本质上决定了一

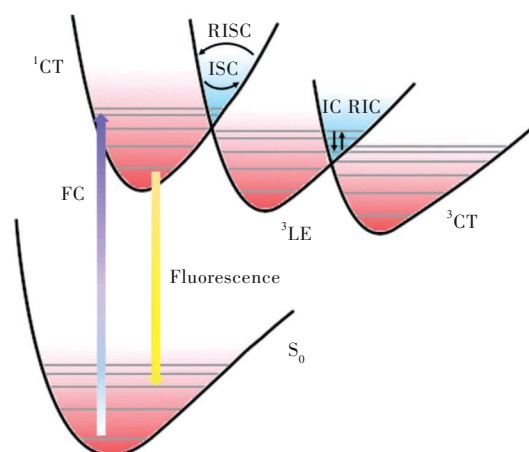


图1 RISC过程示意图。其中FC代表垂直激发,IC代表内转换,RIC代表反向的内转换。

Fig. 1 The RISC process. FC represents the vertical excitation. IC is the abbreviation for internal conversion, and RIC means the reverse IC.

个 ICT 分子的电子激发态特性,这对于获得高效的 RISC 至关重要^[35-38]。对于一个预扭转的 D-A 型分子而言,其 D-A 基团之间的空间位阻影响了若干低激发态的能量,尤其是电荷转移态 CT 的能量^[39]。当分子被激励时,这种预扭转的分子结构常常会发生改变。改变后的激发态分子结构会影响低激发态的能级次序、跃迁性质(如纯 CT 态变为部分 CT 性质)、弛豫路径,甚至影响延迟荧光的发射^[40-41]。而激发态分子结构扭转的影响,关键是取决于激发态时 D-A 基团二面角的大小,角度越接近 90° , $\Delta E_{S,T}$ 就越小, TADF 就越强。

除了构象效应之外,分子所处的环境,比如溶剂的极性和粘度等,也会影响 ICT 分子的发光行为^[42-51]。当溶质分子被激励到激发态时,周围的溶剂分子会发生重新排布,同时被激发的溶质分子在弛豫过程中也会将多余的能量转移给周围的介质,这一过程称为溶剂化过程。这种溶剂化过程广泛存在,它反映的是生色团周围的介电环境对生色团的基态和激发态的偶极矩变化的响应。这种溶剂环境对生色团基态和激发态偶极矩变化的响应会导致生色团的激发态演化途径的改变,从而会改变激发态化学反应的途径。比如,已有研究表明 TADF 分子被激发到 1CT 后,它的偶极矩增大,与周围环境,特别是与溶剂分子发生强烈的偶极-偶极相互作用。当 ICT 分子与溶剂发生偶极-偶极相互作用时, ICT 分子通过转移给溶剂多余的能量,从而稳定在能量降低的发光态,这体现在荧光光谱上观测到发射峰红移。而且,溶剂极性越高,发射峰红移越大^[52-54]。再比如,溶剂的扰动还会导致对称分子激发态对称性破坏电荷转移(或分离),并使发色团稳定在极化状态上,这一过程也称之为溶剂化诱导的构象弛豫。它的光谱特点通常是在发射光谱上观察到明显的溶剂化显色效应,而吸收光谱却随极性增加无明显变化^[1, 55]。在液相中,溶剂化过程通常发生在皮秒、甚至飞秒的时间尺度上,而且常与激发后的振动弛豫和 ICT 过程相耦合^[56-59]。比如,在极性溶剂中,空间对称并具有结构灵活性的给体-受体-给体(Donor-acceptor-donor, D-A-D)型分子的瞬态吸收光谱上展现了明确的溶剂化和构象弛豫耦合的光谱演化特征^[56-58]。在 OLED 等固态器件中, TADF 分子作为发光层往往采取主客体掺杂的形式以共蒸或旋涂的方式制备成膜,此时,主体材料的极性环境对

TADF 分子光物理性能影响甚大,即所谓的固态溶剂化效应^[60-62]。与液态中的溶剂-溶质相互作用类似,基底中的掺杂物 TADF 分子在光诱导下电子组态、偶极矩也会发生变化,主体材料也会在超快时间尺度下发生介电环境的变化,从而降低溶质(掺杂物激发态分子)-溶剂(主体材料)系统的能量。总之,溶剂化过程泛指生色团或者固体里发光中心因为基态和激发态固有偶极矩不同而导致周围介电环境重新响应的程度不同,进而影响激发态演化的过程和化学反应途径的改变。正是因为溶剂化的复杂性,导致目前人们无法用合适的方程或者模型来描述复杂体系的溶剂化过程,因而需要更多的课题组来专门从事溶剂化相关的激发态过程的研究。

此外,在固态下掺杂物和主体材料的分子运动、旋转明显受到空间的束缚。空间的束缚也使 TADF 分子的 D-A 基团二面角的扭转受限,这导致在激发态时, TADF 分子的 D-A 基团二面角的扭转程度可能是不同的,因而 $\Delta E_{S,T}$ 存在一定的分布。受此影响,延时荧光的寿命也存在不同^[63-64]。从这一点上说,尽管固态溶剂化过程也遵循偶极-偶极相互作用,但它比液相溶剂化过程更加复杂^[23, 60-64]。由于 TADF 分子最终将应用在 OLED 固态器件中,固态溶剂化效应将会影响主体材料的选择,是未来研究溶剂化对 TADF 材料发光效率影响的重要内容之一。然而,无论在液相还是在固态中,快速且复杂的溶剂化过程均大大地增加了理解 ICT 过程及其复杂的光谱性质的难度,这使得包括 RISC 过程在内的 TADF 材料激发态动力学研究更富有挑战性。由于激发态动力学对阐明 TADF 材料发射机制具有重要作用,因此揭示不同极性溶剂环境下溶剂-溶质的相互作用如何影响 ICT 型 TADF 材料激发态动力学是十分必要的。

本文主要综述了本研究小组近年来在溶剂化对延迟荧光的影响及调控方面所取得的进展。我们采用了稳态光谱技术、瞬态(飞秒和纳秒)光谱技术,并结合量子化学计算,以不同类型:给体- π -受体(Donor- π -acceptor, D- π -A)型,给体- π -受体- π -给体(Donor- π -acceptor- π -donor, D- π -A- π -D)型和 D-A 型及其二聚体的 TADF 分子中的典型分子: tri-phenoxazine-2, 4, 6-triphenyl-1, 3, 5-triazine (tri-PXZ-TRZ)、2,6-bis[4-(diphenylamino)phenyl]-

9,10-anthraquinone(AQ(PhDPA)₂)、(5r,6s)-5,6-di(9H-carbazol-9-yl)-2-cyclohexylisoindoline-1,3-dione(AI-Cz)和2,2'-((1R,2R)-cyclohexyl-1,2-disubstituted)di(5,6-di9H-carbazolyl-isoindoline-1,3-dione(CaI-Cz)作为模型体系(图2),对它们在不同溶剂下的激发态动力学进行了深入的研究,并通

过改变溶剂极性和粘度等因素实现了对延迟荧光的调控,获得了激发态动力过程中大量的不同时间尺度上的弛豫时间常数,揭示了激发态构象弛豫与溶剂化作用之间的关联,以及它们对获得高效反向系间窜越和延迟荧光发射的影响规律。

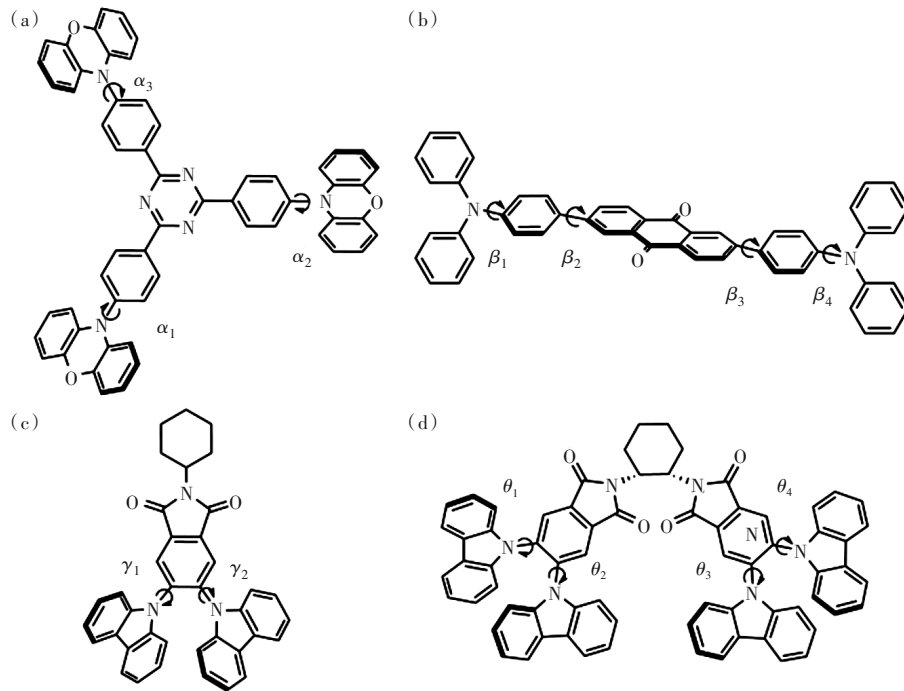


图2 不同D-A体系 tri-PXZ-TRZ(a)、AQ(PhDPA)₂(b)、AI-Cz(c)、CaI-Cz(d)的分子结构。

Fig. 2 Molecular structures of different D-A systems. (a)tri-PXZ-TRZ. (b)AQ(PhDPA)₂. (c)AI-Cz. (d)CaI-Cz.

2 D- π -A 型 TADF 分子: tri-PXZ-TRZ 分子

tri-phenoxazine-2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine (tri-PXZ-TRZ)是典型的D- π -A型延迟荧光分子^[65],具有很强的延迟荧光^[66]。如图2(a)所示,tri-PXZ-TRZ分子的中心是三嗪基苯(TRZ)基团,它通过3个 π 桥苯环分别与3个吩恶嗪(PXZ)基团相连。其中,TRZ基团是电子受体,PXZ是电子给体。量子化学计算得到了tri-PXZ-TRZ分子基态和激发态的电荷密度差值,理论上证明了当这个分子被激发后,电荷转移的方向为电子给体吩恶嗪指向电子受体TRZ基团。

该分子 tri-PXZ-TRZ 因为基态的偶极矩非常小,吸收光谱在不同极性溶剂里基本一样,但是它的荧光发射峰具有很强的溶剂极性依赖性,会随着溶剂极性的增加而不断红移(图3)。这正符合电荷转移特性分子溶剂化的典型特征:溶剂分子

的重排使溶质分子电荷转移态的能量下降;而且溶剂极性越强,能量下降越明显,甚至在高极性的溶剂中会猝灭延迟荧光,使原本的荧光量子产率降低,荧光寿命缩短。

飞秒瞬态吸收、纳秒时间分辨闪光光解实验进一步揭示了溶剂化对 tri-PXZ-TRZ 分子激发态动力学的重要影响。图4(a)、(c)清楚显示了激发态吸收信号的增强和受激辐射信号的红移。在甲苯溶液中,这一过程持续10 ps,而在四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)中,仅持续了3 ps;在之后的时间窗口(10 ps ~1 ns)里,甲苯中的瞬态吸收光谱没有明显的变化(图4(b));而在图4(d)中,当时间持续到1 ns时,THF中的瞬态吸收信号几乎全部衰减。随后的纳秒时间分辨闪光光解实验结果表明,在甲苯中这个长寿命的态是T₁态,而在THF溶液中并没有观测到长寿命的组分,主要是因为 tri-PXZ-TRZ 分子的发光态S₁是电荷转移态,在极性溶剂的作用下(即溶剂化),它在弛豫过

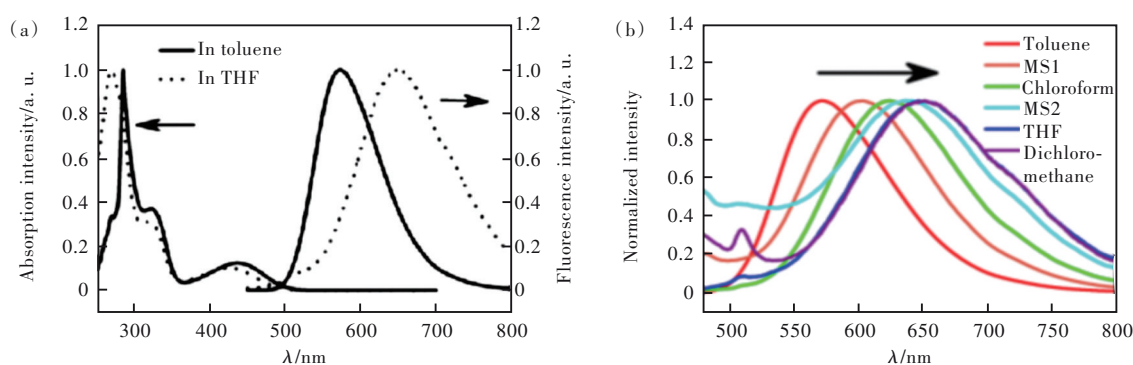


图3 (a) tri-PXZ-TRZ分子在甲苯(Toluene)与四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)中的紫外-可见吸收光谱与荧光光谱; (b) 不同溶剂中 tri-PXZ-TRZ分子的稳态荧光光谱。其中MS为甲苯与四氢呋喃的混合溶剂。MS1的混合比例为8:2, MS2的混合比例为3:7。

Fig. 3 (a) Ultraviolet-visible absorption and fluorescence spectra of tri-PXZ-TRZ molecules in toluene and tetrahydrofuran (THF). (b) Steady-state fluorescence spectra of tri-PXZ-TRZ molecules in different solvents. MS is a mixed solvent of toluene and tetrahydrofuran. The mixing ratio of MS1 is 8:2. The mixing ratio of MS2 is 3:7.

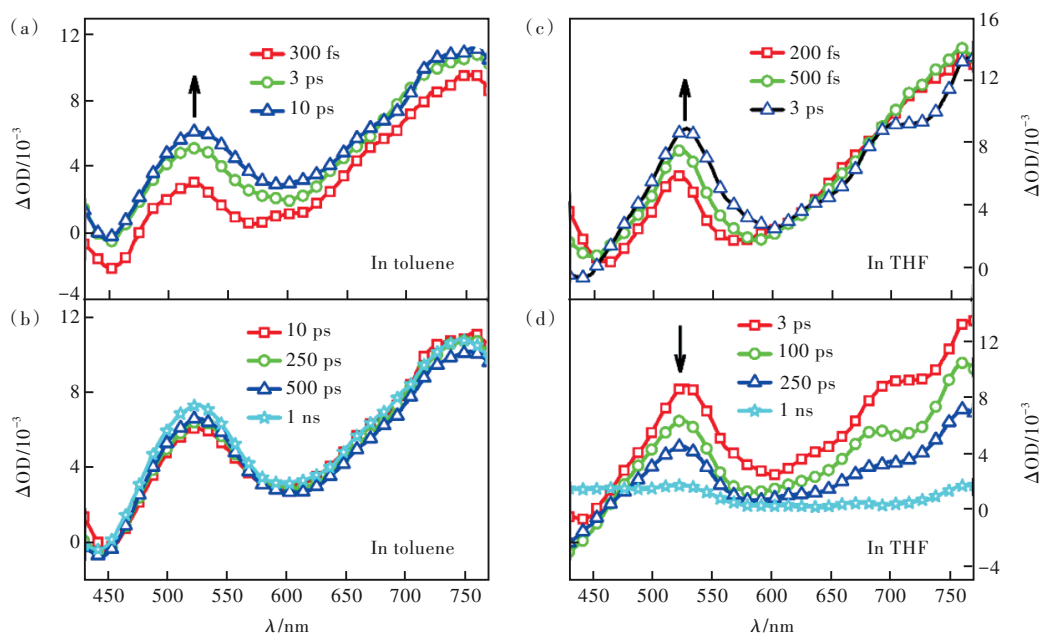


图4 tri-PXZ-TRZ在甲苯(Toluene)与四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)溶液中的瞬态吸收光谱

Fig. 4 Transient absorption spectra of tri-PXZ-TRZ in toluene and tetrahydrofuran(THF)

程将多余能量转移给周围极性溶剂,导致自身的能量低于长寿命的 T_1 态能量。增大的单三态能量差使得ISC无法发生,因此在THF溶液中没有观察到长寿命的 T_1 组分。

因此,我们提出了极性溶剂中激发态的溶剂化过程与单重激发态到三重激发态的系间窜越过程的竞争机制,阐明了延迟荧光猝灭的原理:由于剧烈的溶剂化作用使绝大部分电子弛豫到了溶剂稳定的电荷转移态,只有极少 S_1 态分子通过系间窜越到了三重激发态。同时,由于强烈的溶剂与溶质的相互作用,使得非辐射速率增加,该分子的荧光量子产率降低。这些结果为热延迟荧光材料

的应用与合成提供了理论指导。

3 D- π -A- π -D型TADF分子: AQ-(PhDPA)₂

2,6-双[4-二苯胺基苯基]-9,10-蒽醌(2,6-bis[4-(diphenylamino) phenyl]-9,10-anthraquinone, AQ-(PhDPA)₂)^[67]是一种新型的高效延迟荧光分子^[68],具有双极D- π -A- π -D的对称结构,其分子结构如图2(b)所示。理论计算结果表明,基态时,蒽醌受体和二苯胺基给体所在的两个平面预扭曲了大约 70° ;但当在激发态 T_1 时,这个扭转角度进一步减小到 $47^\circ \sim 48^\circ$,不利于 $\Delta E_{S,T}$ 的减小,不利于

RISC的发生及TADF的发射。因此,如果要增大TADF的强度,有效阻止激发态分子构象的扭转则有可能获得较高的TADF产率。

对于双极对称的D-A-D型分子,强极性溶剂环境会导致弛豫的对称性破缺态(Symmetry-broken state),这一过程也称之为溶剂化诱导的构象弛豫。这种效应对于分子的激发态尤为敏感,而对于基态分子影响很小。因此稳态发射光谱表现出明显的溶剂化显色效应,而稳态吸收光谱随着溶剂极性的增加变化轻微。这种效应最重要的影响是在极性溶剂THF中AQ(PhDPA)₂分子无法观察到延迟荧光。为了限制这种分子构象弛豫,我们采用了非极性溶剂甲苯稀释的非极性Zeonex掺杂膜和纯AQ(PhDPA)₂膜(固态)作为分子的环境,并调制了溶液的粘度来限制蒽醌受体和二苯胺基给体所在的两个平面预扭曲,使它们在激发

态时可以保持较大的角度(约70°),从而保证了 ΔE_{S-T} 的最小化。实验结果发现,在甲苯的掺杂膜中TADF的产率(Φ_{TADF})较大,并且 Φ_{TADF} 随着溶液粘度的增大而增大。

为了理解激发态的弛豫过程,飞秒瞬态吸收光谱帮助我们确认了在皮秒-纳秒时间尺度上的激发态动力学(其动力学模型见图5)。在非极性的甲苯溶液中,¹CT态经超快溶剂化稳定(k_1^{-1} 约1.5 ps)和构象弛豫(k_2^{-1} 约5.2 ps)后,发射荧光(k_3^{-1} 约2.4 ns)及通过ISC(k_4^{-1} 约3.5 ns)布居到³CT上。从时间常数来看,这两个过程是竞争的。而在极性的THF溶液中,¹CT态历经更快的溶剂化(k_1^{-1} 约0.7 ps)及溶剂化诱导的构型弛豫(k_2^{-1} 约1.5 ps)后,稳定在具有不发光构象的¹CT'态上。¹CT'由于快速的电荷复合过程(k_3^{-1} 约250 ps)失活回到基态,显著地抑制了ISC过程(k_4^{-1} 约1.4 ns)。

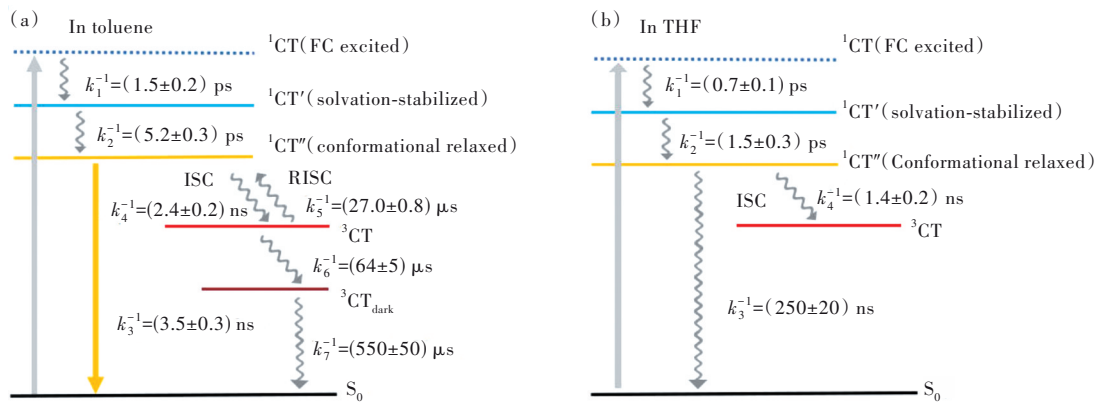


图5 AQ(PhDPA)₂在甲苯(a)和四氢呋喃(b)溶液中的弛豫模型

Fig. 5 Relaxation models of AQ(PhDPA)₂ in toluene(a) and tetrahydrofuran(THF)(b)

纳秒时间分辨的闪光光解实验进一步描述了在纳秒-微秒时间尺度的激发态动力学(其动力学模型见图5)。在甲苯溶液中,三重态³CT的失活路径有两条,一条是RISC过程(k_5^{-1} 约27 μs);另一条是少量的³CT从适合RISC的构象弛豫(k_6^{-1} 约64 μs)到一个不适合RISC的构象,成为“暗态”(³CT_{dark})。处于这个态的分子主要通过缓慢的非辐射跃迁(k_7^{-1} 约550 μs)回到基态。当我们更换分子环境为高粘度溶剂时,发现随着粘度增高,溶剂环境更好地抑制了三重态的构象变化,最终使得反向系间窜越速率 k_{RISC} 更大,延迟荧光的辐射寿命 τ_{TADF} 更短(表1)。当分子环境更换为掺杂膜时,三重态的构象变化也被有效地抑制了,分子经反向系间窜越的比例明显增大(表1)。

稳态和瞬态的实验结果以及量子化学计算结果表明,构象弛豫在AQ(PhDPA)₂分子的RISC和TADF过程中扮演着重要的角色。对AQ(PhDPA)₂分子而言,苯基桥连的D- π -A- π -D结构具有很大的扭转自由度。当分子布居到三重态时,受体和给体之间的扭转角度减小,不利于HOMO和LUMO轨道的分离,导致 ΔE_{S-T} 增大,因此抑制三重态的构象弛豫,对于实现高效TADF非常重要。鉴于AQ(PhDPA)₂分子具有很强的溶剂化效应,人们可以通过调节溶剂的极性和粘度来限制这种构型弛豫,从而达到调控RISC速率和TADF的发光效率的目的。或者,对这种预扭转的D-A-D型分子引入一些适当的基团,减小它的扭转自由度,以限制它的激发态的构型弛豫。

表1 纳秒激光激发下AQ(PhDPA)₂在不同粘度的溶剂和掺杂膜中的弛豫动力学参数Tab. 1 Relaxation kinetics parameters of AQ(PhDPA)₂ in solvents with different viscosities and the doping film upon nanosecond laser excitation

Environment	$\tau_{\text{TADF}}/\mu\text{s}^{\text{b}}$	$k_5^{-1}/\mu\text{s}^{\text{c}}$	$k_6^{-1}/\mu\text{s}^{\text{c}}$	$k_7^{-1}/\mu\text{s}^{\text{c}}$
Toluene (0.59 ± 0.1) ^a	13.7 ± 0.3	27.0 ± 0.8	64 ± 5	550 ± 50
Toluene-Zeonex I (1.9 ± 0.2) ^a	3.4 ± 0.2	6.4 ± 0.5	21 ± 2	500 ± 50
Toluene-Zeonex II (7.4 ± 0.2) ^a	2.1 ± 0.2	3.9 ± 0.5	17 ± 2	420 ± 50
Doped film	16.7 ± 0.4	15.5 ± 0.8	50 ± 2	240 ± 30

^a溶剂粘度值;^b时间相关单光子计数光谱仪测量结果;^c纳秒闪光光解仪测量结果。

4 D-A型TADF分子及二聚体:AI-Cz(单体分子)和CaI-Cz(二聚体分子)

(5r,6s)-5,6-di(9H-carbazol-9-yl)-2-cyclohexylisoindoline-1,3-dione (AI-Cz)^[69]是近年来新发展的一种高效TADF分子,使用它作为掺杂剂的有机发光二极管的性能优异,外部量子效率高达23.2%^[70]。在单体基础上发展起来的二聚体2,2'-(1R,2R)-cyclohexyl-1,2-disubstituted di(5,6-di9H-carbazolyl-isoindoline-1,3-dione (CaI-Cz)^[69]是首批圆偏振发光二极管的TADF材料,具有约19.7%的外部量子产率^[71]。在AI-Cz和CaI-Cz的结构中(图2(c)、(d)),咪唑基是电子给体,异吲哚啉-1,3-二酮是电子受体。与前面的两个TADF分子不同,它们的结构特点是给体与受体直接相连,没有其他基团做连接。同样为分离HOMO和LUMO轨道,单体结构中给体和受体之间的两个二面角 γ_1 和 γ_2 扭转了53°,CaI-Cz的两支中咪唑基和异吲哚啉-1,3-二酮之间的4个二面角 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 、 θ_4 分别扭转了52°、53°、54°、54°。该结构下,AI-Cz的 $\Delta E_{\text{S-T}}$ 为0.21 eV,CaI-Cz的 $\Delta E_{\text{S-T}}$ 为0.078 eV。

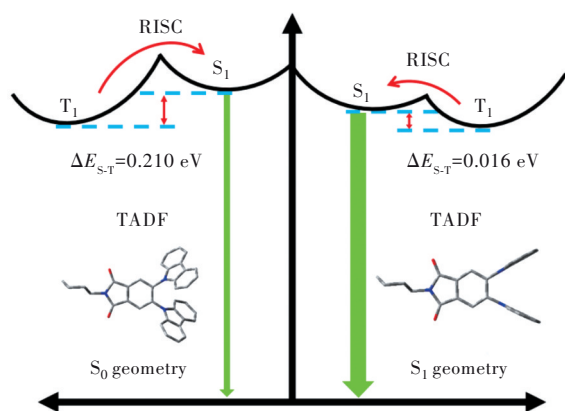
激发态的计算结果发现这两个分子被激发后,给受体的二面角在激发态构型中更加扭转,角度变得更大,这使得电子给受体之间的共轭性质进一步减弱,有利于得到更小的 $\Delta E_{\text{S-T}}$ 。所以该分子在激发态演化过程中存在一个由小角度到大角度扭转的过程,这一过程有利于增强TADF的产率。例如,从 S_0 态到电荷转移态 S_1 ,单体给受体之间的二面角增加了36°,HOMO和LUMO的轨道重叠系数 I_{ij} 则从基态的 4.457×10^{-4} a. u. 降到了 0.394×10^{-4} a. u.,从而有效地分离了轨道, $\Delta E_{\text{S-T}}$ 下降到0.016 eV;二聚体其中一支的结构没有明显

变化,另一支则与单体的情况一样,给受体的二面角增加了30°左右,轨道重叠系数 I_{ij} 则从基态的 1.803×10^{-4} a. u. 降到了 0.471×10^{-4} a. u., $\Delta E_{\text{S-T}}$ 也因此变得更小,为0.021 eV。正如引言所述, $\Delta E_{\text{S-T}}$ 越小, k_{RISC} 将越大,延迟荧光的量子产率也越高。激发态构象的进一步扭转,很可能是单体和二聚体具有很高TADF量子产率的原因之一。这种有利于RISC和TADF的激发态结构变化是否会受到溶剂化效应的影响和调控呢?

可以发现,单体和二聚体在溶液中存在明显的溶剂化效应,具体表现为随着极性增大,稳态吸收光谱有明显的蓝移,而稳态荧光光谱则发生了显著的红移。极性依赖的荧光产率实验表明,无论单体还是二聚体,它们的荧光发射过程均宜在非极性溶剂中进行,因为快速荧光量子产率和延迟荧光量子产率在非极性溶剂中都比在极性溶剂中大2~3倍;溶剂粘度相关的控制实验证实单体、二聚体的快速荧光量子产率与粘度无关,而延迟荧光量子产率的大小与粘度成反比。粘度大的非极性溶剂削弱或限制了激发态的构象扭转,因而导致TADF产率下降。值得注意的是,同样条件下,单体的延迟荧光组分比例高于二体。

飞秒和纳秒时间分辨光谱测量证实了单体和二聚体的发光态 S_1 都会先经历一个快速的溶剂化过程和构象扭转过程,且单体的溶剂化相关的构象扭转动力学要快于二聚体,然后通过两个通道回到基态:快速荧光过程和经历ISC到三重态、再经历RISC回到 S_1 态发射延迟荧光的过程。但在极性溶剂中,由于溶剂和溶质的相互作用导致非辐射跃迁增强,因此削弱了 S_1 的快速荧光和延迟荧光。当更换粘度更大的非极性溶剂时, S_1 的构象扭转受限,ISC速率也变慢。

通过量化计算、稳态光谱及超快光谱,我们阐

图 6 分子结构变化导致 ΔE_{S-T} 的改变Fig.6 Alterations of ΔE_{S-T} values induced by molecular structure changes

述了激发态构象扭转、溶剂化作用与 TADF 性质的关系,并发现单体的 TADF 性质明显优于二体。根据研究结果我们指出,只有那种激发态二面角变大且构象稳定的 D-A 分子有利于减小 ΔE_{S-T} 。因此,在实际 TADF 分子设计和合成过程中,可以通过增大 D-A 二面角并通过空间位阻作用或增强分子刚性来合成 ΔE_{S-T} 较小、构象稳定的分子,从而可以控制 RISC 过程并得到高效的 TADF 分子。

5 总 结

综上所述,反向系间窜越和延迟荧光发射取决于由分子结构(构象)决定的 TADF 分子的激发态特性。为降低 TADF 分子的 ΔE_{S-T} ,一般 TADF 分子都会有预扭转的 D-A 结构。然而,当分子吸收光跃迁至激发态后,其分子构象往往会发生变化(有角度变大、也有角度变小),这种激发态构象的变化对 ΔE_{S-T} 产生明显的影响。另外,由于 D-A 型 TADF 分子的激发态固有偶极矩明显大于基态

的固有偶极矩,其激发态弛豫过程会受到溶剂的偶极-偶极作用,发生溶剂化过程。这种溶剂化过程在溶液和固态中均会发生。

上面介绍的 tri-PXZ-TRZ 分子、AQ(PhDPA)₂、AI-Cz(单体)和 CaI-Cz(二聚体)是高效的不同类型(D- π -A、D- π -A- π -D、D-A)的 TADF 分子。我们借助理论计算和飞秒-纳秒瞬态吸收光谱研究了从光激发到正常荧光和延迟荧光的辐射过程,并讨论了溶剂极性和激发态结构弛豫对荧光特性的影响。结果发现强极性溶剂的溶剂化作用会导致 ΔE_{S-T} 减小(因为降低了单重态能级),但同时强烈的溶剂化作用也会增加非辐射弛豫,并导致发生 ISC 的分子布居数(Population)减小,延迟荧光也因此减弱,甚至消失。理论计算和稳态光谱推测 AQ(PhDPA)₂、AI-Cz 和 CaI-Cz 在激发态存在构象扭转。有趣的是,瞬态光谱实验表明,AQ(PhDPA)₂ 的构象弛豫发生在 CT 三重态,而 AI-Cz 和 CaI-Cz 的构象弛豫发生在 CT 单重态。前者导致了部分 ³CT 稳定在不发光的三重态上,削弱了 RISC,增大溶剂粘度或掺杂在非极性基底 Zeonex 的薄膜中会抑制 ³CT 的构象弛豫,有利于保持较小的 ΔE_{S-T} ,进而获得高效的 RISC 和延迟荧光。而后者会得到有利于 HOMO、LUMO 分离的构象,增大溶剂粘度则会限制激发态分子的自由扭转,不利于 ISC 和 RISC。结果显示,激发态分子的构象弛豫与溶剂化作用对热激活延迟荧光分子的反向系间窜越和延迟荧光发射有着显著的影响。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230079>.

参 考 文 献:

- [1] DEREKA B, ROSSPEINTNER A, LI Z Q, *et al.* Direct visualization of excited-state symmetry breaking using ultrafast time-resolved infrared spectroscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(13): 4643-4649.
- [2] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, *et al.* Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(4): 326-332.
- [3] ENDO A, SATO K, YOSHIMURA K, *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(8): 083302-1-3
- [4] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [5] PARKER C A, HATCHARD C G. Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57: 1894-1904.
- [6] 马志华, 马荣荣, 董文月, 等. 树枝状热活化延迟荧光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 904-916.

- MA Z H, MA R R, DONG W Y, *et al.* Recent advances on thermally activated delayed fluorescence dendrimers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 904-916. (in Chinese)
- [7] 吴育南, 何缘, 靳焘, 等. 空间电荷转移热活性延迟荧光化合物的合成和应用 [J]. *发光学报*, 2023, doi: 10.37188/CJL.20230034.
- WU Y N, HE Y, JIN T, *et al.* Synthesis and application of thermally activated delayed fluorescence compounds with space charge transfer characteristic [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, doi: 10.37188/CJL.20230034. (in Chinese)
- [8] 曹云锋, 李旭萍, 卢建军. 基于热活化延迟荧光双发射的有机电子给体-受体型材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1386-1395.
- CAO Y F, LI X P, LU J J. Research progress of thermally activated delayed fluorescence materials with dual-emission based on donor-acceptor system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1386-1395. (in Chinese)
- [9] 陆梦瑶, 宋祥安, 邹盛南, 等. 基于嘧啶及其衍生物受体的热激活延迟荧光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1892-1904.
- LU M Y, SONG X A, ZOU S N, *et al.* Recent progress of thermally activated delayed fluorescent materials based on pyrimidine and its derivative acceptors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1892-1904. (in Chinese)
- [10] ADACHI C, BALDO M A, THOMPSON M E, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10): 5048-5051.
- [11] BROWN A R, PICHLER K, GREENHAM N C, *et al.* Optical spectroscopy of triplet excitons and charged excitations in poly(*p*-phenylenevinylene) light-emitting diodes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 210(1-3): 61-66.
- [12] KELLEY T W, BAUDE P F, GERLACH C, *et al.* Recent progress in organic electronics: materials, devices, and processes [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(23): 4413-4422.
- [13] LO S C, BURN P L. Development of dendrimers: macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4): 1097-1116.
- [14] IM Y, KIM M, CHO Y J, *et al.* Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(5): 1946-1963.
- [15] TURRO N J. *Modern Molecular Photochemistry* [M]. Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings Publisher, 1978.
- [16] ZHOU J, CHEN P, WANG X, *et al.* Charge-transfer-featured materials: promising hosts for fabrication of efficient OLEDs through triplet harvesting *via* triplet fusion [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(57): 7586-7589.
- [17] WALLIKEWITZ B H, KABRA D, GÉLINAS S, *et al.* Triplet dynamics in fluorescent polymer light-emitting diodes [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(4): 045209-1-15
- [18] NAKAGAWA T, KU S Y, WONG K T, *et al.* Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor-acceptor structure [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(77): 9580-9582.
- [19] NAKANOTANI H, HIGUCHI T, FURUKAWA T, *et al.* High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4016-1-7.
- [20] MÉHES G, NOMURA H, ZHANG Q S, *et al.* Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(45): 11311-11315.
- [21] HIRATA S, SAKAI Y, MASUI K, *et al.* Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(3): 330-336.
- [22] SAMANTA P K, KIM D, COROPCEANU V, *et al.* Up-conversion intersystem crossing rates in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence: impact of the nature of singlet *vs* triplet excited states [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(11): 4042-4051.
- [23] NORIEGA R, BARNARD E S, URSPRUNG B, *et al.* Uncovering single-molecule photophysical heterogeneity of bright, thermally activated delayed fluorescence emitters dispersed in glassy hosts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(41): 13551-13560.
- [24] ETHERINGTON M K, GIBSON J, HIGGINBOTHAM H F, *et al.* Revealing the spin-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13680-1-7.
- [25] GIBSON J, MONKMAN A P, PENFOLD T J. The importance of vibronic coupling for efficient reverse intersystem crossing in thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(19): 2956-2961.
- [26] ETHERINGTON M K, FRANCHELLO F, GIBSON J, *et al.* Regio- and conformational isomerization critical to design of

- efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14987-1-11.
- [27] GIBSON J, PENFOLD T J. Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(12): 8428-8434.
- [28] DATA P, PANDER P, OKAZAKI M, *et al.* Dibenzo[*a,j*]phenazine-cored donor-acceptor-donor compounds as green-to-red/NIR thermally activated delayed fluorescence organic light emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(19): 5739-5744.
- [29] ZHANG Q S, LI J, SHIZU K, *et al.* Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(36): 14706-14709.
- [30] TANAKA H, SHIZU K, MIYAZAKI H, *et al.* Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(93): 11392-11394.
- [31] SHIZU K, TANAKA H, UEJIMA M, *et al.* Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(3): 1291-1297.
- [32] LIM B T, OKAJIMA S, CHANDRA A K, *et al.* Radiationless transitions in electron donor-acceptor complexes: selection rules for $S_1 \rightarrow T$ intersystem crossing and efficiency of $S_1 \rightarrow S_0$ internal conversion [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 79(1): 22-27.
- [33] LI N Q, NI F, LV X L, *et al.* Host-dopant interaction between organic thermally activated delayed fluorescence emitter and host material: insight into the excited state [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(1): 2101343-1-27.
- [34] ANDREA PHAN HUU D K, SASEENDRAN S, DHALI R, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence: polarity, rigidity, and disorder in condensed phases [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(33): 15211-15222.
- [35] DIAS F B, BOURDAKOS K N, JANKUS V, *et al.* Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(27): 3707-3714.
- [36] SANTOS P L, WARD J S, DATA P, *et al.* Engineering the singlet-triplet energy splitting in a TADF molecule [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(17): 3815-3824.
- [37] WARD J S, NOBUYASU R S, BATSANOV A S, *et al.* The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(12): 2612-2615.
- [38] LI W J, LIU D D, Shen F Z, *et al.* A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(13): 2797-2803.
- [39] WANG K, LIU W, ZHENG C J, *et al.* A comparative study of carbazole-based thermally activated delayed fluorescence emitters with different steric hindrance [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(19): 4797-4803.
- [40] HE G Y, ZHOU L L, SONG H W, *et al.* Insights into the effect of donor ability on photophysical properties of dihydroindeno[2,1-*c*]fluorene-based imide derivatives [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(11): 7514-7522.
- [41] SONG H W, WANG K, KUANG Z R, *et al.* Solvent modulated excited state processes of push-pull molecule with hybridized local excitation and intramolecular charge transfer character [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21(7): 3894-3902.
- [42] DOS SANTOS P L, WARD J S, BATSANOV A S, *et al.* Optical and polarity control of donor-acceptor conformation and their charge-transfer states in thermally activated delayed-fluorescence molecules [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(30): 16462-16469.
- [43] HE G Y, SHAO J J, LI Y, *et al.* Photophysical properties of octupolar triazatruxene-based chromophores [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(9): 6789-6798.
- [44] JIA M L, MA X N, YAN L Y, *et al.* Photophysical properties of intramolecular charge transfer in two newly synthesized tribranched donor- π -acceptor chromophores [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114(27): 7345-7352.
- [45] NAGARAJAN K, MALLIA A R, MURALEEDHARAN K, *et al.* Enhanced intersystem crossing in core-twisted aromatics [J]. *Chem. Sci.*, 2017, 8(3): 1776-1782.
- [46] OKAZAKI M, TAKEDA Y, DATA P, *et al.* Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine-dibenzo[*a,j*]phenazine-phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence [J]. *Chem. Sci.*, 2017, 8(4): 2677-2686.
- [47] BOLZE T, WREE J L, KANAL F, *et al.* Ultrafast dynamics of a fluorescent tetrazolium compound in solution [J].

- ChemPhysChem*, 2018, 19(1): 138-147.
- [48] DOS SANTOS P L, ETHERINGTON M K, MONKMAN A P. Chemical and conformational control of the energy gaps involved in the thermally activated delayed fluorescence mechanism [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(18): 4842-4853.
- [49] QIAN H, COUSINS M E, HORAK E H, *et al.* Suppression of Kasha's rule as a mechanism for fluorescent molecular rotors and aggregation-induced emission [J]. *Nat. Chem.*, 2017, 9(1): 83-87.
- [50] KASHA M, RAWLS H R, ASHRAF EL-BAYOUMI M. The exciton model in molecular spectroscopy [J]. *Pure Appl. Chem.*, 1965, 11(3-4): 371-392.
- [51] DAVYDOV A S. *Theory of Molecular Excitons* [M]. New York: Plenum Press, 1971.
- [52] ISHIMATSU R, MATSUNAMI S, SHIZU K, *et al.* Solvent effect on thermally activated delayed fluorescence by 1,2,3,5-tetrakis(Carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(27): 5607-5612.
- [53] LI Y, ZHOU M, NIU Y L, *et al.* Solvent-dependent intramolecular charge transfer delocalization/localization in multi-branched push-pull chromophores [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143(3): 034309-1-12.
- [54] GONG Y, GUO X M, WANG S F, *et al.* Photophysical properties of photoactive molecules with conjugated push-pull structures [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111(26): 5806-5812.
- [55] KIM T, KIM J, MORI H, *et al.* Symmetry-breaking charge transfer in the excited state of directly linked push-pull porphyrin arrays [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(21): 13970-13977.
- [56] CHOI J, AHN D S, OANG K Y, *et al.* Charge transfer-induced torsional dynamics in the excited state of 2,6-bis(diphenylamino)anthraquinone [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(43): 24317-24323.
- [57] KARUNAKARAN V, DAS S. Direct observation of cascade of photoinduced ultrafast intramolecular charge transfer dynamics in diphenyl acetylene derivatives: via solvation and intramolecular relaxation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2016, 120(28): 7016-7023.
- [58] GRABOWSKI Z R, ROTKIEWICZ K, RETTIG W. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures [J]. *Chem. Rev.*, 2003, 103(10): 3899-4032.
- [59] HORNG M L, GARDECKI J A, PAPAZYAN A, *et al.* Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: coumarin 153 revisited [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(48): 17311-17337.
- [60] NORTHEY T, STACEY J, PENFOLD T J. The role of solid state solvation on the charge transfer state of a thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(42): 11001-11009.
- [61] COTTS B L, MCCARTHY D G, NORIEGA R, *et al.* Tuning thermally activated delayed fluorescence emitter photophysics through solvation in the solid state [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(7): 1526-1533.
- [62] DELOR M, MCCARTHY D G, COTTS B L, *et al.* Resolving and controlling photoinduced ultrafast solvation in the solid state [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(17): 4183-4190.
- [63] STAVROU K, FRANCA L G, MONKMAN A P. Photophysics of TADF guest-host systems: introducing the idea of hosting potential [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(9): 2868-2881.
- [64] MÉHES G, GOUSHI K, POTSCAVAGE W J, *et al.* Influence of host matrix on thermally-activated delayed fluorescence: effects on emission lifetime, photoluminescence quantum yield, and device performance [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(9): 2027-2037.
- [65] HU J P, LI Y, ZHU H N, *et al.* Photophysical properties of intramolecular charge transfer in a tribranched donor- π -acceptor chromophore [J]. *ChemPhysChem*, 2015, 16(11): 2357-2365.
- [66] TANAKA H, SHIZU K, NAKANOTANI H, *et al.* Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(18): 3766-3771.
- [67] KUANG Z R, HE G Y, SONG H W, *et al.* Conformational relaxation and thermally activated delayed fluorescence in anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compound [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(7): 3727-3737.
- [68] ZHANG Q S, KUWABARA H, POTSCAVAGE W J Jr, *et al.* Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(52): 18070-18081.
- [69] ZHANG W, SONG H W, KONG J, *et al.* Importance of conformational change in excited states for efficient thermally activated delayed fluorescence [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(32): 19322-19332.
- [70] LI M, LIU Y W, DUAN R H, *et al.* Aromatic-imide-based thermally activated delayed fluorescence materials for highly

efficient organic light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(30): 8818-8822.

- [71] LI M, LI S H, ZHANG D D, *et al.* Stable enantiomers displaying thermally activated delayed fluorescence: efficient OLEDs with circularly polarized electroluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(11): 2889-2893.



宋迪(1976-),女,辽宁铁岭人,博士,副研究员,2009年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事激发态动力学的研究。

E-mail: songdi@bupt.edu.cn



夏安东(1964-),男,江苏兴化人,博士,教授,博士生导师,1993年于中国科学院感光化学研究所(现理化技术研究所)获得博士学位,主要从事凝聚相复杂体系化学动力学的超快光谱仪器技术的发展和复杂体系的激发态过程的研究。

E-mail: andongxia@bupt.edu.cn