

卤素取代改良热激活延迟荧光材料 CzDBA 性能的理论研究

林思榕, 梁万珍*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 热激活延迟荧光材料 (TADF) 被誉为最有前景的第三代光电材料, 但就 TADF 材料潜在机理的认识以及如何得到更高性能的材料方面还需下功夫。CzDBA 分子具有良好的荧光性能, 外量子效率高达 37%, 在我们有限的认知里, CzDBA 是迄今为止外量子效率最高的 TADF 分子。本文通过卤素 (F、Cl、Br) 取代 CzDBA 受体上不同位点的氢原子, 设计了一系列新型 TADF 分子; 并从理论上对其性能进行综合评估, 计算了从 T_1 态到 S_1 态的逆向系间窜越速率 (k_{RISC})。结果表明: 溴取代能够显著加快分子的逆向系间窜越过程, 其中受体上氢原子分别被 2 个溴原子及 4 个溴原子取代的新型 TADF 分子的 k_{RISC} 均较原始分子提升了 18 倍以上。该工作为在实验上设计与合成 TADF 分子提供了可行的思路。

关键词: 热激活延迟荧光; 逆向系间窜越; Marcus 公式; 卤素取代

中图分类号: O 644

文献标志码:

近年来, 有机发光二极管 (OLED) 在平板显示器和照明应用领域逐步实现商业化。大量的有机光电材料被广泛研究与开发, 其中最受关注的一类是热激活延迟荧光 (TADF) 材料^[1-6]。由于受到自旋统计的限制, 传统荧光材料的内部量子效率 (IQE) 的理论极限仅为 25%^{[7][8]}, 但 TADF 材料可以通过逆向系间窜越 (RISC) 通道捕获三重态激子, 从而有效提高激子利用率。自 2012 年, Adachi 等^[9]发现当最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 完全分离时, 可以有效降低单三态能差 (ΔE_{ST}) 从而加速 RISC 过程。目前, TADF 材料的 IQE 已经能够达到 100%^{[10][11]}, 电光转换效率, 即外量子效率 (EQE) 也突破了 30%^{[12][13]}, 因此 TADF 材料被誉为最有前景的第三代光电材料。

虽然对 TADF 材料的研究已经取得了不错的进展, 但如何通过合理的分子设计, 使 TADF 材料在发光性能上实现进一步突破仍然面临巨大的挑战。实验上, 合成一种新型 TADF 分子

收稿日期: 2021-05-08 录用日期: 2021-06-09

基金项目: 国家自然科学基金 (21833006)

* 通信作者: liangwz@xmu.edu.cn

所需的成本远远大于理论模拟。倘若能在理论上验证某一 TADF 分子的荧光性能，再将其投入实验合成，将得到事半功倍的效果。

2018 年，Wu 等^[13]报道了一种新型 TADF 分子，9,10-bis(4-(9H-carbazol-9-yl)-2,6-dimethylphenyl)-9,10-diboraanthracene (CzDBA)，该分子具有优异的荧光性能，它的 EQE 高达 37%。近年来，关于 TADF 分子的设计思路主要集中在寻找新的受体单元上，并对给受体进行排列组合以寻求性能上的突破。然而，鲜少有工作着眼于对已知分子的改进。既然 CzDBA 已经在实验上被证实具有如此高的 EQE，那么如何在此基础上继续探索，如何通过合理的分子结构设计进一步提升 CzDBA 的发光性能就显得尤为重要。

TADF 材料作为一类重要的电致发光材料常常要求最低单重激发态 (S_1 态) 要具有明显的电荷转移 (CT) 特性^{[14]-[15]}，电子通常从给体上被激发到受体上，这就意味着受体单元的吸电子能力十分关键。众所周知，卤素具有强吸电子能力，且已有研究表明在受体单元进行卤素取代可以有效缩短延迟荧光寿命，降低三重态激子湮灭带来的损失^[16]。Fan 等^[17]在 2013 年通过对受体进行卤素取代得到了高效的黄光 TADF 分子。2018 年，Yu 等^[18]通过在受体上引入氟原子得到高效的荧光发射器并对其结构与性质变化进行了深入的探究。因此，本研究将在 CzDBA 受体环上的不同位点进行卤素取代，对 CzDBA 分子及自行设计的 12 种新型 TADF 分子进行了计算，在理论层面评估了它们的分子性能，包括 HOMO 和 LUMO 的重叠程度、CT 态占比及逆向系间穿越速率 (k_{RISC}) 等，通过综合评估单-三态能差、重组能、旋轨耦合等多种因素对 TADF 材料性能的影响，探讨不同取代位点与不同卤素原子对 TADF 分子荧光性能的影响，并通过合理的设计开发出更加高效的 TADF 材料。

该工作有助于提高对 TADF 材料工作机理的认识、减少设计成本，并为实验研究提供可行的思路。

1. 理论与分析方法

1.1 k_{RISC}

根据费米黄金规则， k_{RISC} 的表达式可以写为^{[19][20]}：

$$k_{\text{RISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\text{FC}} |\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle|^2, \quad (1)$$

式中， S_1 和 T_1 分别表示最低单重激发态和最低三重激发态， $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ 是 S_1 态和 T_1 态间的旋轨耦合矩阵元， ρ_{FC} 是 Franck-Condon 加权态密度。 ρ_{FC} 根据 Marcus-Levich-Jortner 理论可以进一步写为^{[21]-[22]}：

$$\rho_{\text{FC}} = \frac{1}{4\pi\lambda k_{\text{B}}T} \exp\left[-\frac{(\Delta E_{\text{ST}} + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right], \quad (2)$$

式中： λ 是重组能； k_{B} 是玻尔兹曼常数； T 是热力学温度，在本文的计算中温度均被设定为室温（ $T=298.15 \text{ K}$ ）； ΔE_{ST} 是单-三态能差。

旋轨耦合的大小对 k_{RISC} 有着重要的影响，单电子 Breit-Pauli 哈密顿可以写为：

$$\hat{H}_{\text{SO}} = -\frac{a_0^2}{2} \sum_{i,Q} \frac{Z_Q}{r_{i,Q}^3} (r_{i,Q} \times p_i) \cdot s_i, \quad (3)$$

式中， i 代表电子， Q 代表原子核， $a_0 = 137.037^{-1}$ 是结构常数； Z_Q 是原子核 Q 上的裸正电荷。

总的旋轨耦合矩阵元可以写为：

$$\langle \Phi_{\text{singlet}}^I | \hat{H}_{\text{SO}} | \Phi_{\text{triplet}}^J \rangle = \sqrt{\sum_{m_s=0,\pm 1} \left\| \langle \Phi_{\text{singlet}}^I | \hat{H}_{\text{SO}} | \Phi_{\text{triplet}}^{J,m_s} \rangle \right\|^2}, \quad (4)$$

式中， I 、 J 分别表示第 I 个态和第 J 个态。本文利用含时密度泛函理论（TDDFT）计算旋轨耦合矩阵元。使用 Qchem5.2 程序包^[23]完成相关计算。

1.2 长程修正泛函

一般基于传统交换-相关（XC）泛函的 TDDFT 常常低估电荷转移态的能量，合理描述 TADF 分子的共轭电子激发需要采用具有足够电子关联效应的理论模型。一些先进的基于波函数的量子化学方法通常能得到与实验较为一致的结果，但随着体系的增大，这些方法的计算成本也会急剧增加^[24-26]。但通过调节范围分离参数 ω 得到的长程修正的 XC 泛函能够较好地解决这些问题^[27]。长程修正泛函能准确地预测包括 CT 激发能在内的激发态性质^[28-30]，目前已被广泛应用于 TADF 材料的相关计算。其形式可表示为^{[31]-[32]}：

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}_{\omega r_{12}}]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}_{\omega r_{12}}}{r_{12}}, \quad (5)$$

式中， r_{12} 表示电子间距， $\text{erf}_{\omega r_{12}}$ 是误差函数。第一项是 DFT 的短程部分，第二项是 Hartree-Fock 的长程交换部分。 ω 可以通过最小化 J^2 来得到^{[31]-[32]}：

$$J^2 = \sum_{c=0}^{c=1} [\epsilon_{\text{HOMO}}(\omega, N+c) + \text{IP}(\omega, N+c)]^2, \quad (6)$$

式中， ϵ_{HOMO} 是 HOMO 的能量，IP 是电离能， c 为 0 或 1 的实数。因为精确的 Kohn-Sham 理论要求 HOMO 的能量应等于含有 N 个电子体系的电离能。如果忽略电子弛豫的影响，则含有 $N+1$ 个电子阴离子体系的电离能近似等于含有 N 个电子体系的亲和能。

本文所涉及的激发态相关计算均利用 TDDFT/6-31G(d, p)完成，XC 泛函采用 LC-BLYP*

(*号表示范围分离参数 ω 已优化)。

1.3 TADF 性质分析

HOMO 和 LUMO 的重叠程度：众所周知，HOMO 和 LUMO 的有效分离可以降低 ΔE_{ST} 从而提高逆向跃迁速率，使用两个轨道的重叠度 (ξ) 来估计空间分离度：

$$\xi = \int |\Phi_{\text{HOMO}}(r)|^2 |\Phi_{\text{LUMO}}(r)|^2 dr, \quad (7)$$

式中 Φ_{HOMO} 表示 HOMO 的波函数， Φ_{LUMO} 表示 LUMO 的波函数， r 表示空间坐标。

均方根误差 (RMSD) 可用于估计基态与激发态，激发态与激发态间的构型差异程度，定义为：

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_p^{\text{natom}} [(x_p - x'_q)^2 + (y_p - y'_q)^2 + (z_p - z'_q)^2]}, \quad (8)$$

式中 p 与 q 表示两个不同的态， x 、 y 、 z 表示坐标的 3 个方向。

CT 态占比^[33]：对于电致发光器件， S_1 态的 CT 特性占比显得尤为重要。将给体和共轭桥作为片段 A 段并将受体作为片段 B 段，因此 CT 态占比问题可以简化为每个片段中电子密度和空穴密度的差异：

$$\eta_{\text{CT}} = \int \rho_{\text{fragA}}^{\text{hole}}(r) - \rho_{\text{fragA}}^{\text{electron}}(r) dr, \quad (9)$$

式中， $\rho_{\text{fragA}}^{\text{hole}}(r)$ 表示碎片 A 中的空穴密度， $\rho_{\text{fragA}}^{\text{electron}}(r)$ 表示碎片 A 中的电子密度。

1.3 节的相关分析均使用 Multiwfn3.7 程序包^[34]得到。

2 结果与讨论

2.1 分子设计与结构优化

如图 1 所示，CzDBA 是一种给体-受体-给体 (D-A-D) 型 TADF 分子。本研究以 CzDBA 为初始构型，对其受体部分进行卤素取代，得到 12 种新型 TADF 分子。为了区分这些分子并方便后文的叙述，我们基于不同的取代方式与不同的取代基将这些新分子进行了命名，图 1 中 one 表示 CzDBA 受体上只有 2 号位的氢原子被取代；x 表示 CzDBA 受体上的氢原子被“斜位”取代(2 号位和 6 号位)；two 表示 2 号位与 7 号位上的氢原子被同种卤素原子取代；four 表示受体 2 号位、3 号位、6 号位及 7 号位的氢被同种卤素原子取代。例如，fourBr 则表示 CzDBA 受体上 2 号位、3 号位、6 号位及 7 号位的氢被溴取代后得到的新分子。

我们使用 B3LYP 泛函及 6-31G(d, p) 基组对初始 CzDBA 分子及我们所设计的 12 种新

型 TADF 分子进行基态构型优化。通过观察优化后的分子,我们发现不论是否进行卤素取代,分子两边的给体单元几乎处于同一平面,卤素取代前后,分子的整体结构变化不大。由此,可以认为我们的设计是恰当的并未破坏初始分子的基本构型。

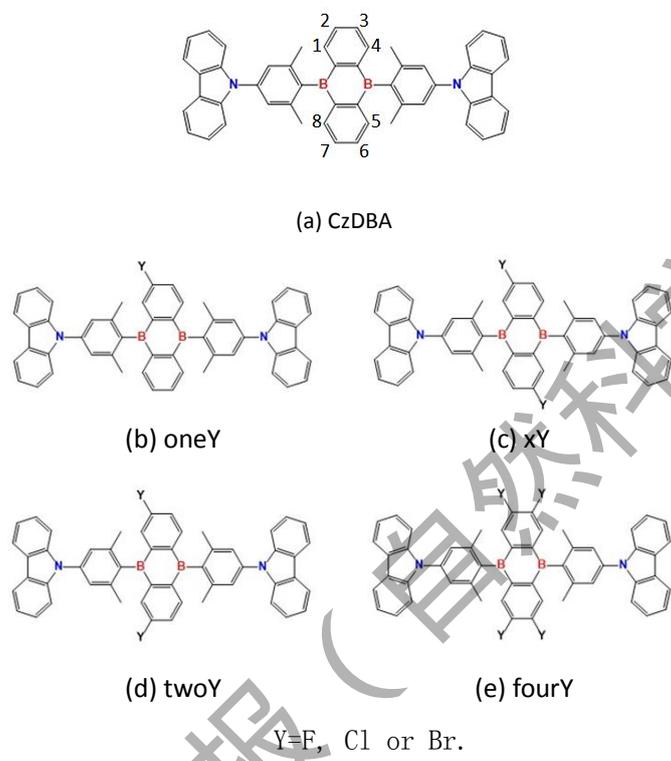
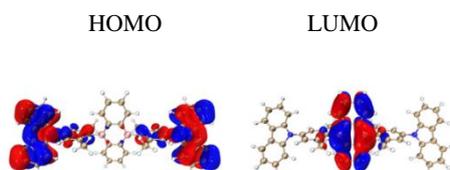
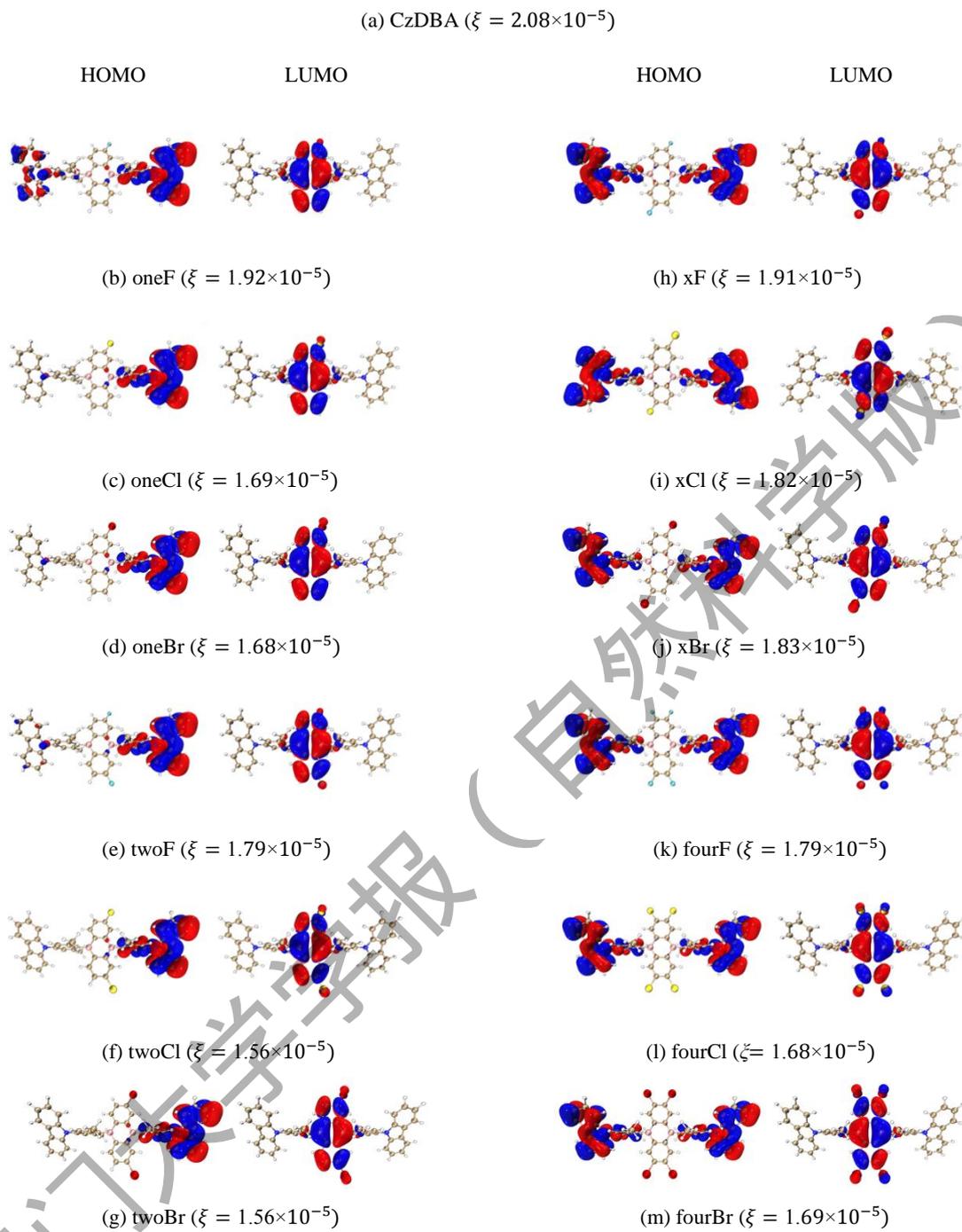


图 1 CzDBA 及 12 种新型 TADF 分子的化学结构图

Fig. 1 Chemical structures of CzDBA and twelve new TADF molecules

利用在 B3LYP/6-31G(d, p) 水平下优化后得到的基态波函数通过式 (7) 计算了分子 HOMO 和 LUMO 的重叠程度并通过图形展示了 HOMO 与 LUMO 在分子中的分布情况, HOMO 主要集中在给体部分, LUMO 主要集中在受体部分。如图 2 所示, 12 种新型 TADF 分子的 HOMO-LUMO 波函数重叠程度 ζ 均在 10^{-5} 量级且均小于初始 CzDBA 分子 (2.08×10^{-5}), 其中 twoCl 与 twoBr 的 ζ 最小, 均为 1.56×10^{-5} 。





红色代表波函数相位为正，蓝色代表波函数相位为负。

图 2 HOMO 和 LUMO 的轨道图以及 HOMO-LUMO 的重叠积分 (ξ)

Fig.2 Orbit plots of HOMO and LUMO, and HOMO-LUMO overlap integrals (ξ)

2.2 ω 的优化与 ΔE_{ST} 的计算

为了更加精确地评估激发态性质,使用长程修正泛函 LC-BLYP 并对范围分离参数(ω)进行优化, 基组选择 6-31G(d, p)。由于 ω 对体系有较强的依赖性, 对所有分子均进行了范围分离参数的调节, 结果如表 1 所示, 12 种 TADF 新型分子的 ω 值范围在 0.146~0.162 Bohr⁻¹之间。在此基础上基于基态结构做垂直激发, 分析了 S₁ 态与 T₁ 态的跃迁占比, 从表 1 中还可以看出, 对 S₁ 态而言, 不论是 CzDBA 分子还是本研究设计的 12 种新型 TADF 分子, 均以 HOMO 到 LUMO 的跃迁为主导 (占比超过 50%), 由于分子结构中溴原子的强吸电子效应, fourBr 分子的 S₁ 态的轨道跃迁占比中 HOMO 到 LUMO 的跃迁占比更是高达 76.22%, 比初始 CzDBA 分子 (60.49%) 高了近 16 个百分点。随着卤素原子取代个数的增加, HOMO 到 LUMO 的跃迁占比也逐渐增大, oneF 分子的 S₁ 态 HOMO 到 LUMO 的跃迁占比为 63.20%, twoF 分子与 xF 分子的 HOMO 到 LUMO 的跃迁占比分别为 65.90% 与 65.00%, 而 fourF 分子则升高至 68.48%。关于 HOMO 到 LUMO 的跃迁占比随卤素原子取代个数增加而升高的规律对氯取代系列与溴取代系列也依然适用。对 T₁ 态而言, 除氟取代的 4 个分子外, 其余分子均表现出与 S₁ 态相似的轨道跃迁形式。

对 TADF 材料而言, 往往需要 S₁ 态具有显著的 CT 特征, 而 T₁ 态既可以是 CT 性质主导也可以是局域激发主导。CzDBA 与 12 种新型 TADF 分子均为 D-A-D 型结构, 给体含有多电子氮, 受体含有缺电子硼及强吸电子的卤素基团, 具有分子内长程 CT 转移特性。从表 1 可以看出, 对于 S₁ 态, 本研究设计的 12 种新型 TADF 分子都比初始 CzDBA 分子 (84.96%) 拥有更强的 CT 特征, 其中 fourCl 的 S₁ 态的 CT 占比高达 89.53%, 紧随其后的是 fourBr, 89.01%。有趣的是, F 取代的 4 个分子的 T₁ 态的 CT 特性都显著降低, 均不超过 5%, 而 Cl 取代与 Br 取代后形成的新分子的 T₁ 态 CT 成分占比均在 77% 以上, 较初始分子表现出升高的趋势。

表 1 范围分离参数 ω 、LC-BLYP*/6-31G(d, p) 水平下计算的绝热单三态能差 (adia ΔE_{ST})、S₁ 态与 T₁ 态的轨道跃迁占比及 S₁ 态与 T₁ 态的 CT 特性占比

Tab.1 The optimal values of ω , the calculated [LC-BLYP/6-31G(d, p)] Adiabatic Energy difference (adia ΔE_{ST}), the proportion of orbital transition in S₁ and T₁ states, and CT character for S₁ and T₁ states

分子	ω / Bohr ⁻¹	adia ΔE_{ST} / eV	S ₁ 态的轨道跃迁 占比/%	T ₁ 态的轨道跃迁 占比/%	CT-S ₁ /%	CT-T ₁ /%		
CzDBA	0.1595	0.067	H→L	60.49	H→L	52.21	84.96	71.88
			H-4→L	35.07	H-4→L	40.48		

oneF	0.1603	0.058	H→L	63.20	H-8→L	44.89	86.61	1.61
			H-4→L	30.55	H-10→L	39.59		
oneCl	0.1581	0.065	H→L	53.10	H→L	44.83	86.84	77.37
			H-4→L	30.18	H-4→L	35.49		
			H-1→L	12.26	H-1→L	13.35		
oneBr	0.1565	0.063	H→L	53.19	H→L	45.03	86.77	78.22
			H-4→L	29.88	H-4→L	35.16		
			H-1→L	12.70	H-1→L	13.74		
twoF	0.1620	0.085	H→L	65.90	H-7→L	73.40	87.96	2.54
			H-4→L	23.48	H-5→L	15.23		
			H-8→L	6.64				
twoCl	0.1569	0.056	H→L	62.54	H→L	53.59	88.64	87.68
			H-5→L	24.47	H-5→L	29.83		
			H-1→L	7.59	H-1→L	10.49		
twoBr	0.1549	0.054	H→L	62.54	H→L	53.59	88.42	87.45
			H-5→L	24.51	H-5→L	29.79		
			H-1→L	8.06	H-1→L	10.99		
xF	0.1605	0.094	H→L	65.00	H-8→L	68.07	87.20	4.12
			H-4→L	30.71	H-10→L	17.83		
					H-5→L	7.96		
xCl	0.1550	0.055	H→L	69.77	H→L	63.93	88.16	87.43
			H-4→L	26.52	H-4→L	30.83		
xBr	0.1523	0.053	H→L	70.68	H→L	64.92	88.06	87.30
			H-4→L	25.80	H-4→L	30.10		
fourF	0.1609	0.158	H→L	68.48	H-4→L	58.49	88.39	1.50
			H-6→L	27.54	H-7→L	33.75		
fourCl	0.1510	0.041	H→L	75.23	H→L	70.86	89.53	88.97
			H-6→L	21.46	H-6→L	24.91		
fourBr	0.1468	0.039	H→L	76.22	H→L	71.92	89.01	88.35

注：H 代表 HOMO，L 代表 LUMO。

优化激发态结构并通过式 (8) 对优化后的构型进行了差异对比，如表 2 所示。S₀ 态（基态）与 S₁ 态构型、S₀ 态与 T₁ 态构型差异最大的均为 fourF 分子，RMSD 分别为 0.1516 和 0.1489 nm。S₁ 态与 T₁ 态构型变化最大的是 twoF，RMSD 为 0.0945 nm；oneBr 次之，RMSD 为 0.0560 nm。

表 2 基态、最低单重激发态、最低三重激发态之间的 RMSD

Tab.2 RMSD between S₀ and S₁, S₀ and T₁, S₁ and T₁

分子	RMSD/nm		
	S ₀ -S ₁	S ₀ -T ₁	S ₁ -T ₁
CzDBA	0.0407	0.0581	0.0388
oneF	0.0390	0.0559	0.0558
oneCl	0.0396	0.0277	0.0498
oneBr	0.0504	0.0278	0.0560
twoF	0.0494	0.0545	0.0945
twoCl	0.0476	0.0261	0.0513
twoBr	0.0471	0.0264	0.0511
xF	0.0392	0.0242	0.0528
xCl	0.0384	0.0266	0.0479
xBr	0.0384	0.0267	0.0482
fourF	0.1516	0.1489	0.0490
fourCl	0.0453	0.0250	0.0482
fourBr	0.0463	0.0255	0.0455

实验测得 CzDBA 的单-三态能差为 0.033 eV^[13]，计算得到的单-三态绝热能差为 0.067 eV（表 1）。计算结果与实验值在相同量级，且较为吻合。这说明本研究选取的泛函是相对成功的。通过理论计算发现，氯取代和溴取代后得到的新分子的单-三态能差较初始 CzDBA

分子均有所减小，其中 fourBr 的 ΔE_{ST} 最小，仅为 0.039 eV，仅为 CzDBA 计算能差的 58%。twoF、xF 和 fourF 的 ΔE_{ST} 值（0.085，0.094 和 0.158 eV）较 CzDBA 有所上升，且随着氟原子取代个数的增加能差有明显的增大。

2.3 k_{RISC}

通常情况下认为降低重组能有助于加速 RISC 过程，但经过详细研究 Marcus 公式(式(1)与式(2))，假设 ΔE_{ST} 为固定值并对方程进行求导后发现：当重组能与 ΔE_{ST} 相等时，Marcus 公式中的指数项取得最大值。假设式(2)中指数项内的部分为 $f(\lambda)$ ，则：

$$f(\lambda) = -\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} = -\frac{1}{4k_B T} \times \left(\frac{\Delta E_{ST}^2}{\lambda} + \lambda + 2\Delta E_{ST} \right), \quad (10)$$

$$f(\lambda)' = -\frac{1}{4k_B T} \times \left(-\frac{\Delta E_{ST}^2}{\lambda^2} + 1 \right) \rightarrow \frac{\Delta E_{ST}^2}{\lambda^2} = 1. \quad (11)$$

因此可以知道：只有当重组能和 ΔE_{ST} 都很小且数值相近时，才更有利于 RISC 过程，表 3 中的结果也证实了这一观点。由于 oneCl 与 oneBr 的单-三态能差相近，分别为 0.065 与 0.063 eV (表 3)，对应的重组能与能差的比值分别为 1.040 与 1.015，1.015 更加接近于 1，则 oneBr (0.085) 的指数项数值大于 oneCl (0.078)。

从表 3 中还可以看出，卤素取代使重组能增大，氟元素系列的 4 个分子重组能增大较为明显，由于 S_1 态与 T_1 态的构型差异较大，twoF 的重组能高达 0.295 eV，较 CzDBA 分子增大了将近 8 倍，受重组能与 ΔE_{ST} 间平衡关系的影响，虽然本研究所设计的分子的重组能均有所增大，但指数项数值并未因此减小。fourCl 与 fourBr 的指数项数值高达 0.197 与 0.212，分别是初始分子的 3.3 倍与 3.6 倍，这将使逆向跃迁速率成倍增长，保证了分子的 TADF 性能。

表 3 重组能、重组能与绝热能差之比、指数项数值、旋轨耦合矩阵元及逆向跃迁速率
Tab.3 The calculated Reorganization Energy, the Ratio of Reorganization Energy to Adiabatic Energy Difference, the Value of Exponential Term, the Spin-Orbit Coupling Matrix Elements, and

the Calculated k_{RISC}

分子	λ /eV	$\Delta E_{ST}/\lambda$	指数项数值	旋轨耦合矩阵元 /cm ⁻¹	$k_{RISC}/10^4 \text{ s}^{-1}$
CzDBA	0.039	1.736	0.059	0.035	9.67

oneF	0.278	0.208	0.019	0.038	1.36
oneCl	0.063	1.040	0.078	0.040	13.1
oneBr	0.062	1.015	0.085	0.115	117
twoF	0.295	0.287	0.009	0.045	0.845
twoCl	0.060	0.925	0.115	0.046	25.2
twoBr	0.060	0.912	0.120	0.118	178
xF	0.261	0.361	0.009	0.025	0.275
xCl	0.057	0.971	0.118	0.025	8.10
xBr	0.055	0.964	0.128	0.052	37.6
fourF	0.279	0.564	0.001	0.031	0.0602
fourCl	0.052	0.792	0.197	0.031	21.9
fourBr	0.049	0.797	0.212	0.084	175

注：实验测得 CzDAB 的 k_{RISC} 为 $3.13 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

旋轨耦合对 k_{RISC} 有重要的影响，从式 (1) 可知， k_{RISC} 与自旋轨道耦合值的平方成正比。因此，除了 ΔE_{ST} 和重组能外，旋轨耦合的作用也不容忽视。使用 Q-Chem5.2 程序包，在 LC-BLYP*/6-31G(d, p) 水平下，基于 S_1 态的最优构型进行了旋轨耦合计算。与掺杂重金属原子的发光材料相比，纯有机分子的旋轨耦合值一般较小，很少超过 1 cm^{-1} 。如表 3 所示，初始分子 CzDBA 的旋轨耦合值仅为 0.035 cm^{-1} 。对应于每一种不同的取代方式，旋轨耦合值均随着卤素原子相对原子质量的增大而增大，这也是重原子效应的一种体现。twoBr 拥有最大的旋轨耦合值 0.118 cm^{-1} ，比 CzDBA 增大了 3.4 倍，紧随其后的是 oneBr， 0.115 cm^{-1} 。在 12 中新型 TADF 分子中，one 系列与 two 系列的旋轨耦合值均较初始 CzDBA 分子有明显增大。

利用 Marcus 公式 (式 (1) 与式 (2)) 综合评估了各个可能的因素对 RISC 过程的影响并通过计算得到了逆向系间窜越速率。如表 3 所示，氟取代系列的 4 个分子由于 ΔE_{ST} 与重组能较大，且旋轨耦合强度也未因氟取代而显著提升，所以计算所得的逆向跃迁速率较初始 CzDBA 分子有所下降。除 xCl 外，其余氯取代的分子的 k_{RISC} 较 CzDBA 均有所上升，氯取代系列中 twoCl 的速率最大，达到了 $2.52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ，是 CzDBA 的 2.6 倍。此外，溴取代的 4 个 TADF 分子的 k_{RISC} 均显著增大，与氯取代系列类似，最快的速率来自受体上 2 号位与 7

号位的氢原子被溴取代的 twoBr($1.78 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), 其次是 fourBr($1.75 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。twoBr 与 fourBr 的 k_{RISC} 均达到 CzDBA 的 18 倍以上, 实现了快速的逆向跃迁过程。表明本研究所设计的分子在理论上具有非常优异的 TADF 性能。

3 结 论

实验已经证实利用 CzDBA 作为 OLED 发射器具有极高的 EQE。本研究利用卤素取代 CzDBA 分子的受体的设计理念并没有过度破坏最初分子的结构, 保证框架不变而是在“点缀”上做了改进。我们所设计的 12 种新型 TADF 分子的 HOMO-LUMO 重叠程度较初始 CzDBA 分子均有所下降并且 S_1 态具有良好的 CT 特性。通过研究 Marcus 公式, 我们发现: 若 ΔE_{ST} 为定值, 并非重组能越小 k_{RISC} 越快, 而是当重组能与 ΔE_{ST} 数值相近时, 才能实现最有效的逆向隙间蹿越过程。

此外, 本文所设计的 12 种新分子在维持基本 TADF 性能的基础上, 显著提升了旋轨耦合值, twoBr 的旋轨耦合值高达 0.118 cm^{-1} , 是 CzBDA 分子的 3.4 倍, oneBr 分子的旋轨耦合较初始分子增大了 3.3 倍。在 Marcus 公式中可以直接看出, 速率与旋轨耦合的平方成正比, 旋轨耦合值增长超过 3 倍将对最终速率带来数量级的改变。

最后我们计算了原始的以及卤素取代的 CzDBA 分子的逆向系间窜跃速率, 结果表明氟取代系列由于单-三态能差较大等不足, 电子无法通过 RISC 通道快速回到单重态; 氯取代系列中 RISC 过程最迅速的是 twoCl ($2.52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), 较初始分子 ($9.67 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) 提高了近 3 倍, 这主要是因为 twoCl 的单三态能差与重组能较小且二者数值接近, 这使得 Marcus 公式中指数项部分显著增大, 从而提高了逆向隙间窜越速率。与氟取代、氯取代相比, 溴取代系列表现出更加优异的性能: 通过溴取代得到的 4 个分子 (oneBr、twoBr、xBr、fourBr) 的逆向跃迁速率均比初始 CzDBA 更快, 其中 twoBr ($1.78 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 和 fourBr ($1.75 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的逆向速率更是达到了初始分子的 18 倍以上。

我们的工作为分子设计提供了良好的策略, 并从理论上证明了它的可行性。我们有理由相信我们设计的分子, 尤其是溴取代系列的分子, 将在实际应用中具有可憧憬的价值。

参考文献:

- [1] LING Y, WU Z, XIE G, et al. Molecular design to regulate the photophysical properties of multifunctional TADF emitters towards high-performance TADF-based OLEDs with EQEs up to 22.4% and small efficiency roll-offs[J]. Chemical Science, 2018, 9(5):1385-1391.

- [2] LEE J, SHIZU K, TANAKA H, et al. Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(30):4599.
- [3] FENG S, GUO X, ZHANG J. An effective strategy for simply varying relative position of two carbazole groups in the thermally activated delayed fluorescence emitters to achieve deep-blue emission[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226:117564.
- [4] LIANG X, TU Z L, ZHENG Y X. Thermally activated delayed fluorescence materials: towards realization of high efficiency through strategic small molecular design[J]. *Chemistry*, 2019, 25:5623-5642.
- [5] GODUMALA M, CHOI S, CHO M J, et al. Thermally activated delayed fluorescence blue dopants and hosts: from the design strategy to organic light-emitting diode applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(1):11355-11381.
- [6] TANMAY C, KEN-TSUNG W. Perspective on host materials for thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7:1800565.
- [7] MITSCHKE U, BAUERLE P. The electroluminescence of organic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2020, 10:1471-1507
- [8] XU Y W, LIANG X M, ZHOU X H, et al. Highly efficient blue fluorescent OLEDs based on upper level triplet-singlet intersystem crossing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(12):1807388.
- [9] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence[J]. *Nature*, 2012, 492(7428):234-238.
- [10] LI W, PAN Y, XIAO R, et al. Employing~100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24:1609-1614.
- [11] 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]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27):3707-3714.
- [12] LIN T A, CHATTERJEE T, TSAI W L, et al. Sky-blue organic light emitting diode with 37% external quantum efficiency using thermally activated delayed fluorescence from spiroacridine-triazine hybrid[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28:6976-6983.
- [13] WU T L, HUANG M J, LIN C C, et al. Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(4):235-240.
- [14] 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]. *Chemical Communications*, 2016, 52(12):2612- 2615.
- [15] YANG S Y, TIAN Q S, YU Y J, et al. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence with intramolecular spatial charge transfer based on a dibenzothiophene sulfone emitter[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2020, 85(16):10628-10637.
- [16] XIANG Y, ZHAO Y, XU N, et al. Halogen-induced internal heavy-atom effect shortening the emissive lifetime and improving the fluorescence efficiency of thermally activated delayed fluorescence emitters[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5:12204-12210.
- [17] FAN C, ZHU L P, JIANG B, et al. High power efficiency yellow phosphorescent OLEDs by using new iridium complexes with halogen-substituted 2-phenylbenzo[d]thiazole ligands[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(37):19134-19141.
- [18] YU L, WU Z B, XIE G H, et al. An efficient exciton harvest route for high-performance OLEDs based on aggregation-induced delayed fluorescence[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54:1379-1382.
- [19] LAWETZ V, SIEBRAND W, ORLANDI G. Franck-Condon factors for the predissociation of benzene[J]. *Chemical Physics Letters*, 1972, 16(3):448-453.
- [20] ROBINSON G W, FROSCHE R P. Electronic excitation transfer and relaxation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1963, 38(5):1187-1203.
- [21] BENDIKOV M, WUDL F, PEREPICHKA D F. Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 36(6):4891-4946.
- [22] SCHMIDT K, BROVELLI S, COROPCEANU V, et al. Excited-state properties and emission spectra of nonplanar heterocyclic helicenes[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(38):11018-11024.
- [23] SHAO Y H, GAN Z T, EPIFANOVSKY E, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package[J]. *Molecular Physics*, 2014, 114(2):184-215.
- [24] RAVICHANDRAN L, BANIK S. Performance of different density functionals for the calculation of vibrational frequencies with vibrational coupled cluster method in bosonic representation[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2018, 137(1):1-14.
- [25] HAMMOND J R, KOWALSKI K. Parallel computation of coupled-cluster hyperpolarizabilities[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(19):194108.
- [26] BLASE X, ATTACALITE C, OLEVANO V. First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins,

- phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications[J]. *Physical Review*, 2011, 83(11):115103.
- [27] KORZDORFER T, SEARS J S, SUTTON C, et al. Long-range corrected hybrid functionals for π -conjugated systems: dependence of the range-separation parameter on conjugation length[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(20):204107.
- [28] STEIN T, KRONIK L, BAER R. Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(8):2818-2820.
- [29] TU C Y, LIANG W Z. NB-type electronic asymmetric compounds as potential blue-color TADF emitters: steric hindrance, substitution effect, and electronic characteristics[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(7):3098-3109.
- [30] TU C Y, LIANG W Z. Benzazasiline combined with triphenylborane-based cores for constructing deep-blue donor-acceptor-donor TADF emitters[J]. *Organic Electronics*, 2018, 57:74-81.
- [31] KRONIK L, STEIN T, REFAELYABRAMSON S, et al. Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, 8(5):1515-1531.
- [32] SUN H, ZHONG C, BREDAS J. Reliable prediction with tuned range-separated functionals of the singlet-triplet gap in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11(8):3851-3858.
- [33] LIU Z, LU T, CHEN Q. An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: Electronic structure, electronic spectrum, and optical nonlinearity[J]. *Carbon*, 2020, 165:461-467.
- [34] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5):580-592.

Theoretical study on improving the properties of thermally activated delayed fluorescence molecule CzDBA by halogen substitution

LIN Sirong, LIANG Wanzhen *

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials are known as the most promising third-generation optoelectronic materials. However, more studies are required to understand their emission mechanisms and to further boost the efficiency of TADF devices. CzDBA has outstanding fluorescence property with external quantum efficiency (EQE) up to 37%. To the best of our knowledge, it is the TADF molecule with the highest EQE so far. In this paper, a series of novel TADF molecules are designed with halogen substitution of hydrogen atoms at different sites on the acceptor unit of CzDBA. We then calculate their TADF properties and the reverse intersystem crossing rates (k_{RISC}). It is found that bromine substitution can significantly accelerate the RISC process, and that k_{RISC} of our designed molecules, twoBr (with hydrogen atoms substituted by two bromine atoms on the acceptor) and fourBr (with hydrogen atom substituted by four bromine atoms on the acceptor), are 18 times higher than that of CzDBA. This work provides a feasible idea for the design and synthesis of novel TADF molecules in experiments.

Keywords: thermally activated delayed fluorescence; reverse intersystem crossing; Marcus formula; halogen substitution