

热激活延迟荧光敏化荧光薄膜激发态弛豫： 受体跃迁偶极矩的关键作用

杜敏¹, 郭子龙^{1,3}, 马骁楠¹, 杨文胜^{1,2}

(1. 天津大学分子+研究院, 天津 300072;

2. 河南大学纳米科学与工程研究院, 开封 475004;

3. 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要 在热激活延迟荧光(TADF)敏化荧光(TSF)体系中, 受体跃迁偶极矩(TDM)对激发态弛豫路径的影响尚不明确. 本文通过构建受体TDM差异显著的TSF薄膜—双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶)苯基]砜磺/1,3,5,7-四甲基-8-苯基-氟硼二吡咯(DMAC-DPS/TMePh-BDP)与双二苯胺基苯基蒽醌/2,4-双[4-(二乙氨基)-2-羟基苯基]方酸[AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ], 利用稳态/瞬态荧光技术探究了模型体系的激发态弛豫路径. 结果表明, TDM较大的DiEA-SQ通过增强光谱重叠积分扩大Förster半径(R_0), 从而有效抑制了Dexter能量转移(DET). 值得注意的是, 高TDM受体虽可抑制DET导致的无辐射弛豫, 但其光致发光量子产率因自吸收(SA)效应而显著降低. 研究发现, 提升受体TDM是增强Förster共振能量转移(FRET)效率并抑制DET的有效策略, 但需设计具有更大斯托克斯位移的受体分子或结合光学结构以抑制SA效应. 这种机理层面的理解为TSF发光器件的设计提供了理论支撑.

关键词 热激活延迟荧光敏化荧光; 跃迁偶极矩; Förster共振能量转移; Dexter能量转移; 自吸收效应

中图分类号 O644.12; O647

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250161

Excited-state Relaxation in Thermally Activated Delayed Fluorescence-sensitized Fluorescence Films: The Critical Role of Acceptor Transition Dipole Moment

DU Min¹, GUO Zilong^{1,3*}, MA Xiaonan¹, YANG Wensheng^{1,2*}

(1. Institute of Molecular Plus, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China;

3. School of Materials Science and Engineering,

Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract In thermally activated delayed fluorescence (TADF)-sensitized fluorescence (TSF) systems, the role of acceptor transition dipole moment (TDM) in governing excited-state energy relaxation pathways remains insufficiently understood. To elucidate this mechanism, we constructed TSF films with distinct acceptor TDMs: bis[4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)phenyl]-sulfone/1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-BODIPY (DMAC-DPS/TMePh-BDP) and 2,6-bis[4-(diphenylamino)phenyl]-9,10-anthraquinone/2,4-bis(4-diethylamino-2-hydroxyphenyl)-squaraine [AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ]. The excited state relaxation dynamics in these TSF systems was systematically investigated using steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy. The experimental results show that DiEA-SQ with

收稿日期: 2025-06-09. 网络首发日期: 2025-08-01.

联系人简介: 郭子龙, 男, 博士, 讲师, 主要从事发光分子激发态动力学方面的研究. E-mail: zilong.guo@cust.edu.cn

杨文胜, 男, 博士, 教授, 主要从事胶体与界面化学方面的研究. E-mail: wsyang@henu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2020YFA0714603, 2020YFA0714604)资助.

Supported by the National Key Research & Development Program of China(Nos.2020YFA0714603, 2020YFA0714604).

larger TDM effectively suppresses Dexter energy transfer (DET) by enhancing the spectral overlap integral to extend the Förster radius (R_0). Notably, while high-TDM acceptors can inhibit non-radiative relaxation caused by DET, their photoluminescence quantum yield significantly decreases due to the self-absorption (SA) effect. Our findings suggest that increasing acceptor TDM is an effective strategy to enhance Förster resonance energy transfer (FRET) efficiency and suppress DET, but designing acceptor molecules with large Stokes shifts or targeted optical engineering is essential to mitigate SA effects. This mechanistic understanding provides critical insights for developing TSF optoelectronic devices.

Keywords TADF-sensitized fluorescence; Transition dipole moment; Förster resonance energy transfer; Dexter energy transfer; Self-absorbance

基于热激活延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)的有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)虽理论上可实现100%的内量子效率^[1-4],但其长寿命的三重态(Triplet, T_1)激子易引发器件稳定性劣化与效率滚降问题,同时分子内电荷转移效应会导致发射光谱展宽^[5,6].与TADF材料相比,传统荧光材料(Fluorescent emitters, FE)虽具有优异的窄带发射特性,但此类材料仍然受限于固有的器件效率低下问题^[3].TADF敏化荧光(TADF-sensitized fluorescence, TSF)技术^[7,8]通过TADF和FE分子单重态(Singlet, S_1)间的Förster共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)既实现了 T_1 态的有效利用,又保持了FE材料的窄谱带发射特性.这种兼具高激子利用率和优异色纯度的特性,目前已成为开发新一代高性能OLED器件的关键技术路径^[9-12].

TADF与FE材料间的FRET效率(Φ_{FRET} , %)由供/受体间距(R , nm)和Förster半径(R_0 , nm)决定^[13],具体如下式所示:

$$\Phi_{\text{FRET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (1)$$

由此可见,缩小 R 是提高 Φ_{FRET} 的有效手段之一.然而,在此过程中仍存在多种无辐射弛豫路径.如,TADF向FE分子 T_1 态的Dexter能量转移^[14](Dexter energy transfer, DET),以及载流子在FE分子上的直接俘获^[8]等过程均会导致器件性能劣化.根据下面公式,当TSF体系中 R 接近范德华(Van der Waals, VDW)半径之和 L (nm)时,DET速率常数(k_{DET} , s^{-1})的激增会造成严重的无辐射弛豫^[15]:

$$k_{\text{DET}} \propto e^{-2R/L} \quad (2)$$

虽然可以通过在供体分子上修饰空间位阻基团^[16]或采用顺序沉积发光层^[17-19]等方式抑制DET,但复杂的化学修饰工艺和扩大的 R 显著增加了TADF供体材料的设计难度.

另外一个抑制DET的策略是扩展 R_0 .根据下面公式:

$$R_0^6 \propto \Phi_{\text{PF}} J_{\text{F}} \quad (3)$$

$$J_{\text{F}} = \int_0^{\infty} F_{\text{D}}(\lambda) \varepsilon_{\text{A}}(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (4)$$

式中: Φ_{PF} (%)为TADF供体的瞬态荧光量子产率; J_{F} ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4$)为供/受体间的光谱重叠积分; $F_{\text{D}}(\lambda)$ 为供体归一化的发射光谱于波长 λ (nm)处的强度; $\varepsilon_{\text{A}}(\lambda)$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)为 λ 处受体的摩尔吸光系数.由于TADF材料本征 Φ_{PF} 普遍较低且提升空间有限^[20],通过提升 ε_{A} 以增强 J_{F} [式(4)]成为提升 R_0 的有效策略. ε_{A} 与分子基态(S_0)到 S_1 态的跃迁偶极矩(Transition dipole moment, TDM)的平方成正比^[21].因此,提升FE的TDM能显著增强TSF体系中的 J_{F} ,进而促进 Φ_{FRET} 提升.

然而,强吸收的FE材料更易发生浓度猝灭(Concentration quenching, CQ)现象,导致激发态无辐射弛豫^[22,23].此外,FE分子间的自吸收(Self absorption, SA)效应也不容忽视^[9,24].这些效应使得FE受体TDM对激发态无辐射弛豫的影响变得复杂且难以预测.系统研究受体TDM对TSF体系激发态弛豫的影响机制,可为设计高性能TSF-OLED器件提供理论依据.

本文选取了两种TDM差异显著的FE分子1,3,5,7-四甲基-8-苯基-氟硼二吡咯(1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-BODIPY, TMePh-BDP)^[25]和2,4-双[4-(二乙氨基)-2-羟基苯基]方酸(2,4-bis(4-diethylamino-2-hydroxyphenyl)-squaraine, DiEA-SQ)^[9]作为受体,并针对FE受体分别选择了TADF分子

双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫磺(Bis[4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)phenyl]-sulfone, DMAC-DPS)^[26]和双二苯胺基苯基蒽醌(2,6-bis[4-(diphenylamino)phenyl]-9,10-anthraquinone, AQ(PhDPA)₂)^[27,28]作为供体,通过旋涂工艺在石英基底表面制备了两组TSF掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯[Poly(methyl methacrylate), PMMA]复合薄膜(DMAC-DPS/TMePh-BDP和AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ).通过稳态/瞬态荧光光谱技术,研究了受体TDM对激发态弛豫的影响机制.结果表明,在具有大TDM的AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ薄膜中,由于 R_0 显著增大,DET无辐射弛豫通道被有效抑制.此时SA效应成为发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)下降的主导因素.该发现为抑制TSF发光器件中无辐射弛豫提供了重要参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫磺(DMAC-DPS,纯度99.0%)和双二苯胺基苯基蒽醌[AQ(PhDPA)₂,纯度99.0%],西安宝莱特光电科技有限公司;2,4-双[4-(二乙氨基)-2-羟基苯基]方酸(DiEA-SQ,纯度98.0%)和异丙醇(分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司;1,3,5,7-四甲基-8-苯基-氟硼二吡咯(TMePh-BDP,纯度98.0%),天津希恩思生化科技有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿和丙酮,分析纯,天津渤化化工发展有限公司.

Easy Coater 4型匀胶机,江苏雷博科学仪器有限公司;U-3900型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和F-4700型荧光分光光度计,日本Hitachi公司;PTI QuantaMaster型瞬态荧光光谱仪,日本Horiba公司.

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 为了确保两组TSF薄膜具有良好均匀性和可重复性,采用以下制备条件:将1.64 g PMMA、16.60 mg DMAC-DPS及不同质量的TMePh-BDP溶解于10 mL氯仿中;取200 μ L上述溶液滴至尺寸为15 mm \times 15 mm \times 1 mm(长 \times 宽 \times 厚)的方形石英基底,随后以2000 r/min转速匀速旋涂60 s以获得PMMA:1%DMAC-DPS: x %TMePh-BDP($x=0/0.20/0.40/0.60/0.80/1.00$,质量分数)薄膜样品;将947.20 mg PMMA、19.30 mg AQ(PhDPA)₂以及不同质量的DiEA-SQ溶解于10 mL氯仿中,随后以相同的旋涂工艺制备PMMA:2%AQ(PhDPA)₂: x %DiEA-SQ($x=0/0.02/0.05/0.08/0.13/0.20$)薄膜样品;PMMA: x %FE薄膜遵循与相应PMMA:TSF薄膜相同的工艺参数制备,但溶液配置时不加入TADF分子.石英基底使用前依次采用去离子水、丙酮和异丙醇进行超声清洗,每个步骤均为15 min,清洗后于60 $^{\circ}$ C下进行烘干处理.

1.2.2 稳态吸收与荧光光谱测定 稳态吸收光谱使用UV-Vis分光光度计进行测试.稳态荧光光谱由荧光分光光度计采集,其中TADF分子DMAC-DPS和AQ(PhDPA)₂的激发波长分别为330和350 nm;FE分子TMePh-BDP和DiEA-SQ的激发波长分别为470和590 nm.

1.2.3 瞬态荧光与量子产率测定 瞬态荧光衰减曲线由瞬态荧光光谱仪测定,其中TADF分子的激发波长均为350 nm,并分别在450 nm(DMAC-DPS)及580 nm[AQ(PhDPA)₂]处采集荧光衰减曲线;TMePh-BDP和DiEA-SQ分子的激发波长分别为477和629 nm,并分别在520和700 nm处采集其荧光衰减曲线.薄膜的PLQY由配有积分球和氙灯作为激发源的荧光光谱仪测定.

1.2.4 量子化学计算 所有分子的电子结构计算均通过Gaussian 16软件包^[29]进行.针对局域激发特征的FE分子TMePh-BDP和DiEA-SQ采用B3LYP泛函进行优化^[30,31],而具有电荷转移特性的TADF分子DMAC-DPS和AQ(PhDPA)₂采用Hartree-Fock成分更高的M06-2X泛函进行优化^[1],以保证计算精度.统一使用6-311G(d, p)基组,并采用极化连续介质模型(Polarizable continuum model, PCM)计入氯仿溶剂效应.通过密度泛函理论(Density functional theory, DFT)对TADF和FE分子进行 S_0 几何结构优化和频率计算,基于优化结构获得分子VDW半径.利用含时DFT(Time-dependent density functional Theory, TD-DFT)计算TMePh-BDP和DiEA-SQ分子的垂直跃迁组分,得到 $S_0 \rightarrow S_1$ 的TDM.

2 结果与讨论

2.1 TSF体系构建

选取两种具有不同 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发特性的 FE 受体 (TMePh-BDP 与 DiEA-SQ) 构建 TSF 体系. 其中, TMePh-BDP 作为典型小分子荧光染料, 具有较小的 TDM ($2.51 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$); DiEA-SQ 则因其类孤子型前线轨道特征^[9,32] 而具有较大的 TDM ($4.93 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$). 这一显著的 TDM 差异直接反映在二者吸光能力上: DiEA-SQ 的最大摩尔吸光系数 ($\epsilon_{\lambda, \text{max}} = 3.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 较 TMePh-BDP ($\epsilon_{\lambda, \text{max}} = 3.05 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 高出一个数量级 [图 1(A) 和 (B)]. 通过系统比较这两类受体, 旨在揭示其 TDM 对 TSF 体系光物理过程的影响机制.

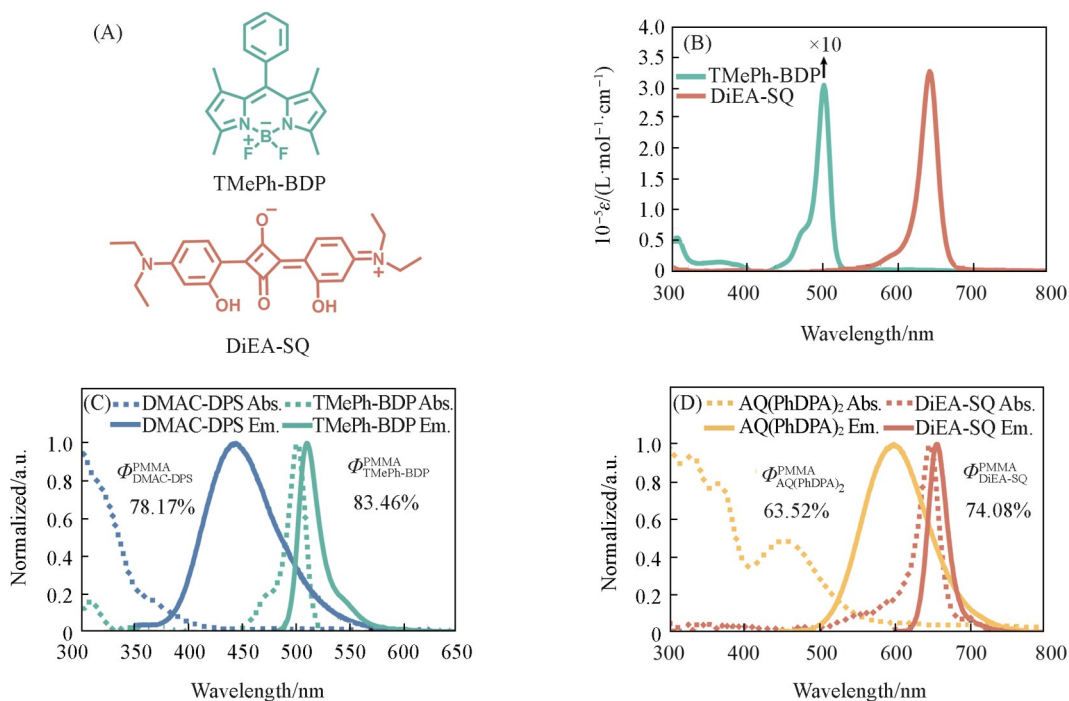


Fig. 1 Chemical structures of TMePh-BDP and DiEA-SQ(A), absorption spectra of TMePh-BDP and DiEA-SQ in chloroform(B), normalized absorption and emission spectra of DMAC-DPS(donor, $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) and TMePh-BDP(acceptor, $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$)(C), AQ(PhDPA)₂(donor, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) and DiEA-SQ(acceptor, $\lambda_{\text{ex}} = 590 \text{ nm}$)(D) measured in PMMA films

与传统器件采用宽带隙材料作为主体基质不同, 选用紫外-可见光透过性优异的聚合物 PMMA 作为基质, 以避免主体材料激发. PMMA 的化学结构及其稳态吸收光谱如图 S1 (见本文支持信息) 所示, 在 300—800 nm 的光谱范围内其均表现出良好的透光性. TMePh-BDP 与 DiEA-SQ 分子在 PMMA 薄膜中的归一化吸收光谱如图 1(C) 和 (D) 所示, 其中, TMePh-BDP 的最大吸收峰位于 501 nm 处^[25], DiEA-SQ 的吸收峰位于 646 nm 处^[9]. 为了匹配不同 FE 受体的吸收特性, 分别选取 DMAC-DPS 和 AQ(PhDPA)₂ 两种 TADF 分子作为能量供体构建 TSF 发光薄膜 (分子结构见图 S2, 本文支持信息). 如图 1(C) 和 (D) 所示, DMAC-DPS 在 PMMA 薄膜中的最大发射波长为 445 nm^[26], AQ(PhDPA)₂ 的最大发射波长为 598 nm^[27]. 两种 TADF 供体的发射光谱分别与对应 FE 受体的吸收光谱呈现良好重叠, 为二者间发生 FRET 提供了必要条件^[33,34].

图 1(C) 和 (D) 及表 S1 (见本文支持信息) 给出了 TADF/FE 分子在 PMMA 薄膜中的 PLQY 数值, 其中, FE 受体的 PLQY 均高于对应的 TADF 供体. 若忽略供/受体间潜在的无辐射弛豫路径, 高效 FRET 过程既可显著窄化薄膜发射光谱, 又能提升 TSF 薄膜的 PLQY.

2.2 TSF 薄膜中的 FRET

在石英基底上制备不同 FE 浓度的 DMAC-DPS/TMePh-BDP 和 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜, 研究受体 TDM 对 TSF 体系光物理过程的影响. 图 S3(A) 和 (B) (见本文支持信息) 显示, TSF 在 PMMA 薄膜中的吸收光谱呈现 TADF 与 FE 分子吸光度的线性叠加, 表明供体和受体各自保持了其独立的电子激发特征, 未形成分子间复合物. 如图 S3(C) 和 (D) 所示, FE 吸光度与浓度之间呈线性关系, 表明两组薄膜中 FE 材料分散均匀, 未发生明显聚集^[9].

选择 330 和 350 nm 分别作为 DMAC-DPS 和 AQ(PhDPA)₂ 的激发波长以选择性激发供体 [图 2(A) 和 (B)]. 可见, 随着 FE 浓度提升, TADF 分子荧光被逐渐猝灭, 并且伴随 FE 发射强度呈先增强后减弱的非单调变化. 这表明 TSF 薄膜中既存在供/受体间的 FRET, 也存在 FE 浓度依赖的无辐射弛豫通道.

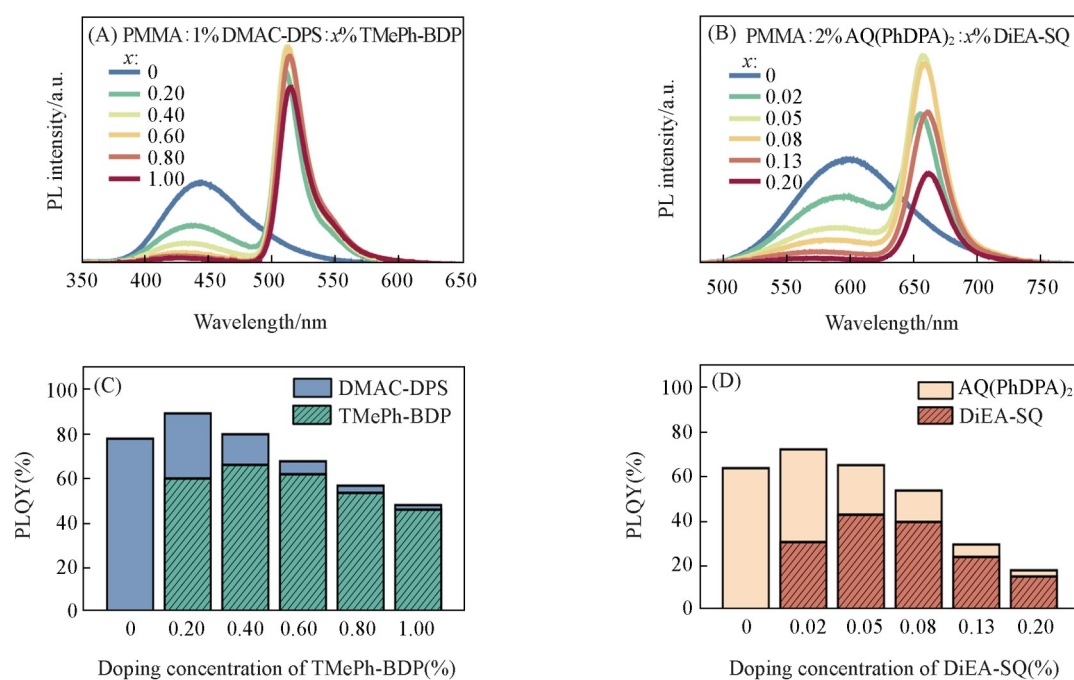


Fig. 2 Measured emission spectra of DMAC-DPS/TMePh-BDP ($\lambda_{\text{ex}}=330$ nm)(A) and AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)(B) in PMMA films with varying FE doping concentration, PLQY and contribution for PLQY of DMAC-DPS and TMePh-BDP(C) as well as AQ(PhDPA)₂ and DiEA-SQ(D) in PMMA films with varying FE doping concentration

进一步采用峰面积积分法计算供/受体发射贡献比 $\beta_{\text{D/A}}$, 如下式所示:

$$\beta_{\text{D/A}} = S_{\text{D/A}} / (S_{\text{D}} + S_{\text{A}}) \quad (5)$$

式中: $S_{\text{D/A}}$ 表示 TSF 薄膜中 TADF 供体/FE 受体组分在稳态发射光谱中的峰积分面积^[35]. 分峰拟合结果 (图 S4、图 S5 和表 S2, 见本文支持信息) 显示, 当 TMePh-BDP 浓度从 0.20% 增至 1.00% 时, DMAC-DPS 的发射贡献比从 32.46% 锐减至 4.31% (图 S6, 见本文支持信息); 相比之下, DiEA-SQ 浓度仅需 0.20%, 即可使 AQ(PhDPA)₂ 的发射贡献比降至 15.66% (图 S7, 见本文支持信息). 上述结果表明, 强吸收的 DiEA-SQ 能在更低的浓度下实现高效能量转移, 猝灭供体 AQ(PhDPA)₂ 的荧光.

如图 2(C) 和 (D) 所示, 两组薄膜的 PLQY 随 FE 浓度增加均呈先升后降趋势, 与 FE 分子发光强度变化一致. 当 TMePh-BDP 浓度 > 0.20% 时, DMAC-DPS/TMePh-BDP 薄膜的 PLQY 开始下降. 当浓度升高至 0.60% 时, TSF 薄膜的 PLQY (68.12%) 已低于未掺杂 TMePh-BDP 的 DMAC-DPS 薄膜 (78.17%). 而当 DiEA-SQ 浓度 > 0.02% 时, 即触发 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜 PLQY 下降 (阈值浓度显著低于 TMePh-BDP 体系), 当浓度升高至 0.08% 时 PLQY (53.52%) 已低于未掺杂 DiEA-SQ 的 AQ(PhDPA)₂ 薄膜 (63.52%), 表明 DiEA-SQ 浓度升高更易引发激发态无辐射弛豫.

通过 β_{DA} 与薄膜PLQY乘积,可解析各组分PLQY的变化规律.两种TADF供体的PLQY随FE受体浓度升高而分别下降至2.09%(DMAC-DPS)和2.83%[AQ(PhDPA)₂].相应的,FE受体PLQY呈先升后降的趋势.初始上升源于TADF供体向FE受体的FRET;后续下降则反映浓度依赖的无辐射弛豫(包括DET, CQ或SA效应).与FRET过程类似,DET同样会引起供体发光猝灭,也是导致TSF薄膜PLQY降低的常见原因之一.

2.3 FRET和DET速率

为了定量表征FRET与DET的动力学过程,采用时间相关单光子计数(Time-correlated single photon counting, TCSPC)技术对TSF薄膜中DMAC-DPS与AQ(PhDPA)₂的荧光衰减曲线进行测试.通过记录瞬态组分荧光寿命(τ_{PF})与延迟组分荧光寿命(τ_{DF}),并采用指数函数进行拟合分析(图3),对FRET和DET过程进行定量解析.如表1所示,由于供/受体间的FRET作用,TSF薄膜中TADF供体的 τ_{PF} 显著缩短^[36].当DiEA-SQ的浓度达到0.20%时,AQ(PhDPA)₂的 τ_{PF} 值(0.69 ns)较未掺杂DiEA-SQ薄膜(4.83 ns)缩短接近一个数量级,而TMePh-BDP处于相同浓度下,DMAC-DPS的 τ_{PF} (9.64 ns)约为未掺杂TMePh-BDP薄膜(13.90 ns)的70%,表明在相同掺杂浓度下FE受体TDM越大FRET速率越高.

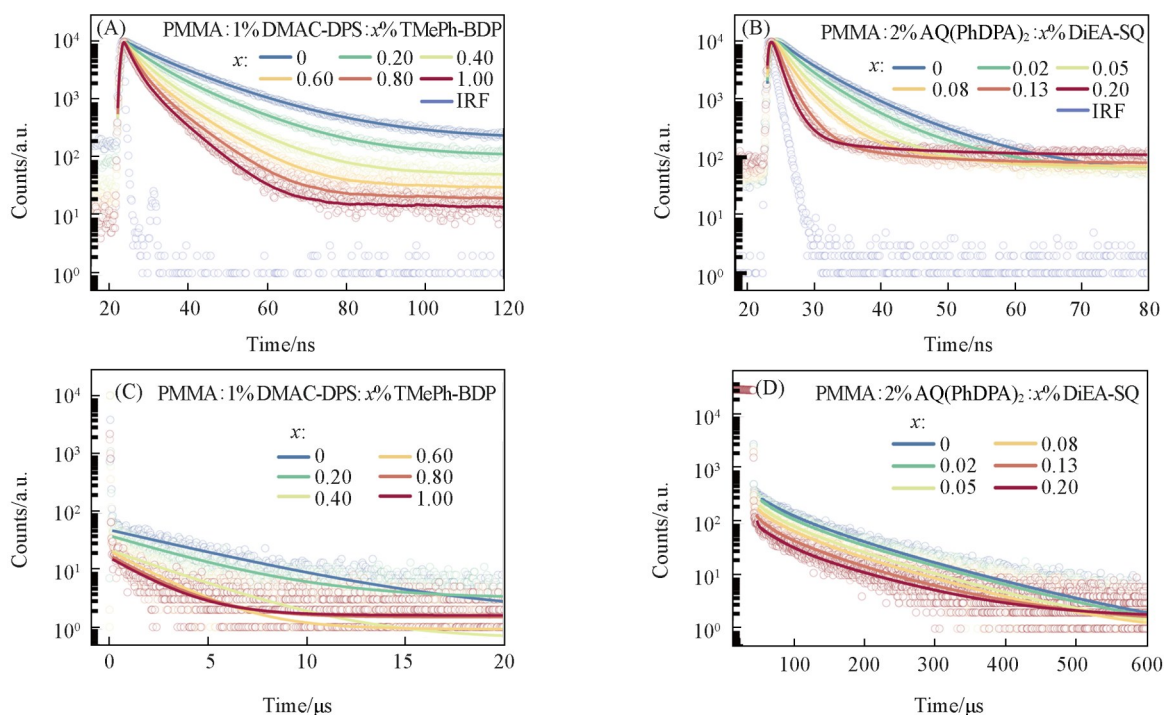


Fig. 3 Measured prompted component of fluorescence decay traces($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm) and corresponding fitting of DMAC-DPS/TMePh-BDP(A) and AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ(B) in PMMA films with varying FE doping concentration, measured delayed component of fluorescence decay traces ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm) and corresponding fitting of DMAC-DPS/TMePh-BDP(C) and AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ(D) in PMMA films with varying FE doping concentration

The prompted and delayed components of fluorescence decay traces were monitored at detection wavelengths of 450 nm (DMAC-DPS/TMePh-BDP) and 580 nm (AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ), respectively.

通过下式对两组TSF薄膜中的 Φ_{FRET} 进行了定量估算^[33]:

$$\Phi_{\text{FRET}} = \frac{\tau_{\text{PF},0} - \tau_{\text{PF},x\%}}{\tau_{\text{PF},0}} \quad (6)$$

式中: $\tau_{\text{PF},0}$ 和 $\tau_{\text{PF},x\%}$ (ns)分别代表未掺杂FE受体和掺杂 $x\%$ 受体的薄膜中TADF分子的瞬态荧光寿命.当FE浓度达0.20%时,AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ薄膜的 Φ_{FRET} (约80%)较DMAC-DPS/TMePh-BDP体系(约30%)高两倍以上(图S8,见本文支持信息),表明大TDM受体能够显著提升TSF体系的 Φ_{FRET} .为了

Table 1 Measured photophysical parameters of TSF doped PMMA films with varying FE doping concentration

Molecule	FE (%)	τ_{PF}/ns	$\tau_{DF}/\mu s$	$\Phi_{FRET}(\%)$	$10^{-7}k_{ISC}/s^{-1}$	$10^{-5}k_{iISC}/s^{-1}$	$10^{-8}k_{FRET}/s^{-1}$	R_0/nm	R/nm	$10^{-5}k_{DET}/s^{-1}$
DMAC-DPS	0	13.90	5.36	—	1.65	2.43	—	—	—	—
	0.20	9.64	4.04	30.65	—	—	0.32	—	3.96	0.44
	0.40	6.90	3.58	50.36	—	—	0.73	—	3.45	0.65
	0.60	5.08	2.32	63.45	—	—	1.25	3.45	3.15	2.09
	0.80	4.15	2.14	70.14	—	—	1.69	—	3.00	2.41
	1.00	3.52	2.06	74.68	—	—	2.12	—	2.88	2.58
$\Phi_F=78.17\%, \Phi_{PF}=60.26\%, \Phi_{DF}=17.91\%$										
AQ(PhDPA) ₂	0	4.83	77.89	—	10.80	0.27	—	—	—	—
	0.02	3.65	72.33	24.43	—	—	0.67	—	7.02	-0.02
	0.05	2.35	68.04	51.35	—	—	2.19	—	5.76	-0.05
	0.08	1.80	66.54	62.73	—	—	3.49	5.81	5.33	-0.07
	0.13	1.02	61.56	78.88	—	—	7.73	—	4.67	-0.08
	0.20	0.69	54.30	85.71	—	—	12.42	—	4.31	-0.06
$\Phi_F=63.52\%, \Phi_{PF}=30.50\%, \Phi_{DF}=33.02\%$										

深入探究影响 Φ_{FRET} 的动力学因素, 计算了 TSF 薄膜体系中各光物理过程的时间常数.

在紫外光激发下, TADF 供体的 S_1 态可通过辐射发光或 FRET 过程发生失活; 同时, S_1 态也可经系间窜跃 (Intersystem crossing, ISC) 过程转变为 T_1 态, 并进一步通过反向系间窜跃 (Reverse intersystem crossing, rISC) 过程重新返回 S_1 态 (图 S9, 见本文支持信息)^[8]. 因此, 除 FRET 过程外, 还需考虑 TADF 与 FE 分子 T_1 态之间的 DET 作用. 鉴于 DET 与 FRET 过程的竞争关系, 通过以下两式估算了两种 TADF 供体 [DMAC-DPS 与 AQ(PhDPA)₂] 的 ISC 速率 (k_{ISC} , s⁻¹) 和 rISC 速率 (k_{iISC} , s⁻¹)^[37], 进而提取出 TSF 薄膜中 FRET 速率 (k_{FRET} , s⁻¹) 及 k_{DET} :

$$k_{ISC} = \frac{1}{\tau_{PF}} \cdot \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF} + \Phi_{DF}} \quad (7)$$

$$k_{iISC} = \frac{1}{\tau_{DF}} \cdot \frac{\Phi_{PF} + \Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} \quad (8)$$

式中: Φ_{PF} 与 $\Phi_{DF}(\%)$ 分别为瞬态与延迟荧光组分对总荧光量子产率 ($\Phi_F, \%$) 的贡献 [式 (S1) 和式 (S2), 见本文支持信息]^[37], 即 $\Phi_F = \Phi_{PF} + \Phi_{DF}$.

如表 1 所示, DMAC-DPS ($k_{ISC} = 1.65 \times 10^7$ s⁻¹) 比 AQ(PhDPA)₂ ($k_{ISC} = 1.08 \times 10^8$ s⁻¹) 的 k_{ISC} 低一个数量级, 但 DMAC-DPS ($k_{iISC} = 2.43 \times 10^5$ s⁻¹) 具有比 AQ(PhDPA)₂ ($k_{iISC} = 2.67 \times 10^4$ s⁻¹) 更快的 k_{iISC} , 这使得 AQ(PhDPA)₂ 的 τ_{DF} 更长 (约 78 μ s) 以及对 Φ_F 贡献也更显著 ($\Phi_{DF} = 33.02\%$). 基于 TSF 薄膜中的动力学参数, 利用以下两式估算 TSF 体系中的 k_{FRET} 与 k_{DET} ^[33]:

$$k_{FRET,x\%} = \frac{1}{\tau_{PF,x\%}} - \frac{1}{\tau_{PF,0}} \quad (9)$$

$$k_{DET,x\%} = \frac{1}{\tau_{DF,x\%}} - \frac{1}{\tau_{DF,0}} + k_{ISC}k_{iISC}(\tau_{PF,x\%} - \tau_{PF,0}) \quad (10)$$

式中: $\tau_{DF,0}$ 和 $\tau_{DF,x\%}(\mu s)$ 分别为未掺杂 FE 受体和掺杂 $x\%$ 受体的薄膜中 TADF 分子的延迟荧光寿命. DMAC-DPS/TMePh-BDP 与 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜 k_{FRET} 及 k_{DET} 数据如表 1 及图 4(A) 和 (B) 所示. 随着 FE 浓度增加, 两组 TSF 薄膜的 k_{FRET} 均呈上升趋势. 在相同 FE 浓度下 (0.20%), AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系 ($k_{FRET} = 1.24 \times 10^9$ s⁻¹) 的 k_{FRET} 较 DMAC-DPS/TMePh-BDP 体系 ($k_{FRET} = 3.18 \times 10^7$ s⁻¹) 提升了近 40 倍. 这表明强吸收的 DiEA-SQ 分子在相近的 R 下能够大大提高 k_{FRET} .

然而, 与 k_{FRET} 不同的是, AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜并未表现出更快的 k_{DET} (表 1). 相反, 在 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜中得到的 k_{DET} 普遍略小于 0. 这很可能是指数拟合对 Φ_{DF} 高估所致^[38]. 同时上述结果表明, 在 DiEA-SQ 浓度低于 0.20% 的条件下, AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 薄膜中几乎不发生 DET 过程. 与之相似的是, 在 TMePh-BDP 浓度为 0.20% 的条件下, DMAC-DPS/TMePh-BDP 体系中的 k_{DET} 仅

为 $4.41 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 随着 DMAC-DPS/TMePh-BDP 体系的 Φ_{FRET} 提升, k_{DET} 值随 TMePh-BDP 浓度的增加逐渐增长, 最终达到 $2.58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (TMePh-BDP 浓度为 1.00%). 这表明提高受体 TDM 促进 FRET 的策略能够有效抑制 TSF 薄膜中的 DET 过程.

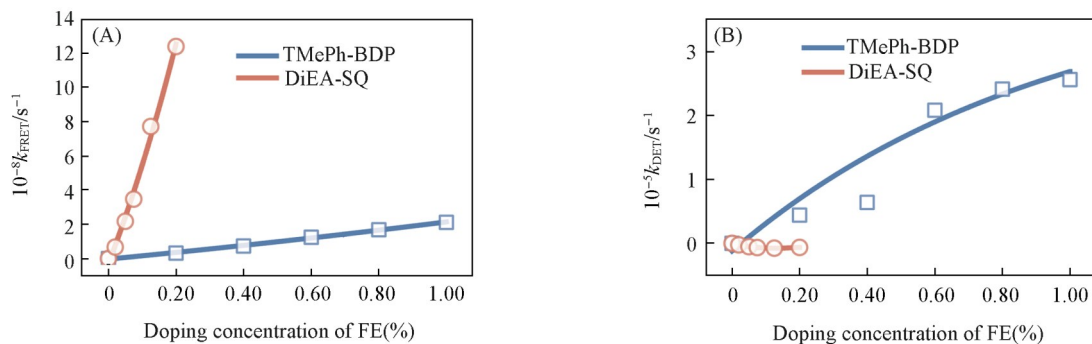


Fig. 4 Measured FRET(A) and DET(B) rate in DMAC-DPS/TMePh-BDP and AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ doped PMMA films with varying FE doping concentration

为了进一步明确受体 TDM 在提升 k_{FRET} 方面的作用, 利用下式对 k_{FRET} 进行分析^[33]:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{PF}}} \frac{R_0^6}{R^6} = \frac{9 \ln 10}{128 \pi^5 N_A} \frac{1}{n^4} \frac{\kappa^2}{R^6} \Phi_{\text{PF}} J_{\text{F}} \quad (11)$$

式中: n 为薄膜的折射率, 鉴于 PMMA 薄膜中供/受体的掺杂浓度较低, 两组 TSF 薄膜的 n 均可近似看作 PMMA 的折射率; $\Phi_{\text{PF}}/\tau_{\text{PF}}$ 代表供体的辐射跃迁速率 ($k_r, \text{ s}^{-1}$)^[39]; κ^2/R^6 (nm^{-6}) 和 J_{F} 分别为几何贡献项 (其中, κ^2 为跃迁偶极之间的取向因子) 及光谱重叠项. 通过表 1 数据计算可知, DMAC-DPS 和 AQ(PhDPA)₂ 的 k_r (分别为 4.34×10^7 和 $6.31 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) 相近.

对于几何贡献项, 在供/受体随机分布的系统中, R 遵循下式^[40]:

$$R \propto (\rho \times \frac{4\pi}{3})^{-1/3} \quad (12)$$

式中: ρ (%) 为薄膜中 FE 分子的摩尔掺杂浓度. 由式(12)可知, R^3 与 ρ^{-1} 呈线性相关. 因此, 对两组 TSF 薄膜中的 $(R^6/\kappa^2)^{1/2}$ 与 ρ^{-1} 进行线性拟合. 如图 S10 (见本文支持信息) 所示, 两组 TSF 体系的数据之间具有高度的线性相关性 ($R^2=0.97$), 表明两组 TSF 薄膜中的 κ^2 非常接近.

与相近的供体 k_r 和 κ^2 不同, AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系的 J_{F} 高达 $10.67 \times 10^{15} \text{ L} \cdot \text{ mol}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ nm}^4$, 约为 DMAC-DPS/TMePh-BDP 体系 ($0.24 \times 10^{15} \text{ L} \cdot \text{ mol}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ nm}^4$) 的 45 倍. 根据式(4)分析可知, 在两组光谱位置匹配的 TSF 体系中, AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系 J_{F} 更高的主要原因在于: DiEA-SQ 的 ϵ_A 较 TMePh-BDP 提升了近一个数量级, 相应的 R_0 也更大 [式(S3), 见本文支持信息, 表 1].

假设供/受体跃迁偶极取向呈随机分布, κ^2 的理论取值为 $2/3$ ^[14]. 在此假设下, 利用式(11)计算两组 TSF 薄膜的 R 值 (表 1)^[13,41]. 结果表明, DMAC-DPS/TMePh-BDP 体系的 R 值介于 2.88~3.96 nm 之间, 而 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系的 R 值则扩展至 4.31~7.02 nm. 值得注意的是, 在 $\Phi_{\text{FRET}} > 70\%$ 的前提下, AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系的 R (约 4.5 nm) 明显大于 L ^[33] (1.5~2.0 nm, 图 S11, 见本文支持信息). 这种长程相互作用特征正是抑制 DET 过程的根本原因.

尽管, 受体 TDM 的增强在 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系中表现出抑制 DET 的积极作用, 但薄膜的 PLQY 仍随 DiEA-SQ 浓度的增加而显著下降. 这表明薄膜中还存在与 FE 受体浓度相关的其它无辐射弛豫机制.

2.4 激发态无辐射弛豫机制

如前文所述, 在受体 TDM 更大的 AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ 体系中, 因缺少 DET 过程, 其 PLQY 降低主要源于 FE 受体间激发态无辐射弛豫. 鉴于薄膜中 FE 受体保持了溶液中的吸收特征 (图 S3), 可排除形成聚集体导致的无辐射弛豫. 其余导致受体激发态发生无辐射弛豫的机制主要包括 FE 受体本征的无辐射跃迁 (Nonradiative transition, NR)、CQ 和 SA 过程^[19,42]. 其中, NR 作为 FE 分子的固有属性, 可视

为与浓度无关；CQ效应表现为基于同种分子间FRET机制引发的荧光猝灭，并伴随荧光寿命的显著衰减^[22]；而SA效应则指发射光子被邻近同种分子二次吸收所导致的荧光强度降低，该过程不影响荧光寿命^[13]。

基于CQ和SA效应的机制差异，进一步探究了两组模型体系中FE浓度对其PLQY和荧光寿命的影响规律。为了避免激发TADF分子产生的信号干扰，制备了仅掺杂FE分子的PMMA薄膜，其浓度与TSF薄膜中的FE分子保持一致。仅掺杂FE受体薄膜的光谱特征与TSF薄膜的一致(图S12, 见本文支持信息)，这表明FE掺杂薄膜可反映TSF薄膜中FE分子的光物理特性^[9]。

如图S13及表S3(见本文支持信息)所示，FE薄膜的归一化稳态荧光光谱显示最大发射峰位随FE浓度的升高略微红移，表明薄膜中存在SA效应^[9]。进一步的PLQY的测试结果(表S3)表明，随着浓度的升高，相比于TMePh-BDP, DiEA-SQ的PLQY随浓度下降的更为显著。这一点与TSF薄膜中观察到的PLQY降低的现象相似。为了了解CQ和SA效应各自在浓度依赖PLQY下降中的贡献，测量了两组FE薄膜的荧光衰减曲线(图S14, 见本文支持信息)，并用单指数函数拟合了TMePh-BDP^[43]和DiEA-SQ^[42]的荧光寿命，结果列于表S3。在FE掺杂浓度升高的初始阶段，两组FE薄膜均表现出荧光寿命的略微上升，此现象可能与浓度升高引发的SA效应有关^[44]。对于TMePh-BDP体系，当浓度由0.20%提升至0.80%时，其激发态寿命稳定维持在约7.5 ns，未观察到显著的CQ效应，表明PLQY的下降主要源于SA效应。当浓度继续增加至1.00%时，TMePh-BDP的荧光寿命下降至5.7 ns，此时CQ效应开始显现。相较而言，强吸收的DiEA-SQ材料在0.02%~0.13%浓度区间内保持约3.2 ns的荧光寿命，未检测到明显的CQ效应；但当浓度达到0.20%时，其寿命下降至2.5 ns，表明DiEA-SQ体系触发CQ效应的临界浓度远低于TMePh-BDP体系。

值得注意的是，在未观察到CQ效应的FE浓度下，TSF薄膜中 Φ_{FRET} 已超过70%。即在保证高效FRET的前提下，采用大TDM的FE受体能同时抑制DET和CQ效应引起的激发态猝灭，是降低TSF体系中无辐射弛豫的有效策略。在排除CQ效应后，测得薄膜PLQY下降主要源于FE分子之间的SA效应。

进一步利用式(13)^[45]和式(14)^[8]分别对TSF薄膜中TADF与FE分子之间的DET过程以及FE分子间的SA及CQ效应造成的无辐射弛豫的贡献 $\eta(\%)$ 进行了定量评估，其中，式(13)推导过程详见式(S4)和式(S5)(见本文支持信息)。

$$\eta_{\text{DET}} = \sum_{k=0}^{\infty} (\Phi_{\text{ISC}} \Phi_{\text{rISC}})^k \Phi_{\text{ISC}} \Phi_{\text{DET}} = \frac{\Phi_{\text{ISC}} \Phi_{\text{DET}}}{1 - \Phi_{\text{ISC}} \Phi_{\text{rISC}}} \quad (13)$$

$$\eta_{\text{SA/NR/CQ}} = (1 - \Phi_{\text{FE}}) \Phi_{\text{FRET}} \quad (14)$$

式中： $\Phi_{\text{ISC}}(\%)$ 、 $\Phi_{\text{rISC}}(\%)$ 和 $\Phi_{\text{DET}}(\%)$ 分别代表ISC, rISC和DET的效率^[8][式(S6)~式(S8)，见本文支持信息]。 Φ_{FE} 代表FE分子的PLQY。 η 的估算结果如图5所示。在TDM较小的DMAC-DPS/TMePh-BDP体系中[图5(A)]，无辐射弛豫贡献 η 主要源于两方面：DMAC-DPS与TMePh-BDP分子间的DET过程，以及TMePh-BDP分子间的SA与CQ效应。随着TMePh-BDP浓度从0.20%增至0.80%，SA(主导作用)与CQ效应导致的贡献($\eta_{\text{SA/NR/CQ}}$)从5.07%显著上升至25.79%。当浓度继续提升时，TMePh-BDP分子间CQ效应显著增强，致使SA与CQ效应对无辐射弛豫的贡献($\eta_{\text{SA/NR/CQ}}$)达到32.88%。相比之下，DMAC-DPS与TMePh-BDP分子间DET过程引起的 T_1 的无辐射弛豫贡献始终维持在2%~4%区间，其对体系总损耗的贡献相对有限。

需要指出的是，上述 η_{DET} 值是基于光致激发条件下初始100%的 S_1 态布居的计算结果。通过ISC产生的 T_1 态十分有限，从而低估了在电致激发条件下DET对无辐射弛豫的贡献。根据自旋定则^[8]，利用式(S9)(见本文支持信息)^[45]进一步估算了电致激发条件下DMAC-DPS与TMePh-BDP之间DET对无辐射弛豫贡献(η_{DET})，结果如图S15(见本文支持信息)所示。与光致激发条件下相比，电致激发下的 η_{DET} 显著增加，并且随TMePh-BDP浓度的升高而升高；当TMePh-BDP浓度由0.20%升高至1.00%时， η_{DET} 由13.99%升高至40.51%。

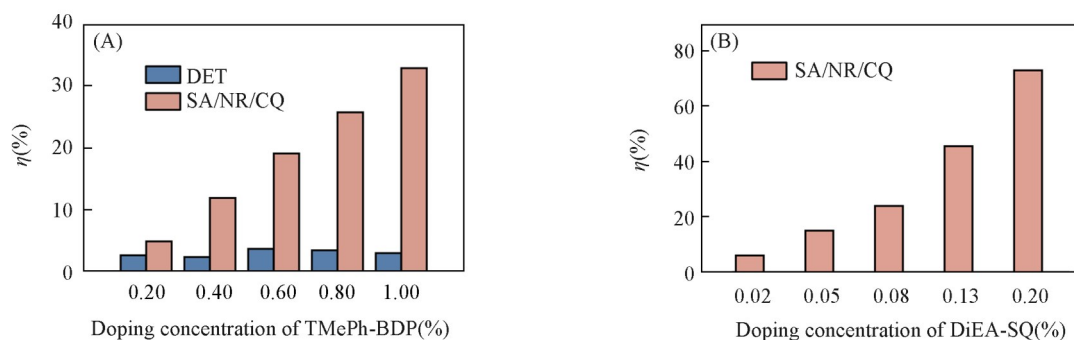


Fig. 5 Comparison of non-radiative relaxation contribution(η) from DET between TADF donor and FE acceptor, and from SA/NR/CQ processes of FE molecules in DMAC-DPS/TMePh-BDP(A) and AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ(B) doped PMMA films with varying FE doping concentration

在TDM较大的AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ薄膜中未检测到DET过程[图5(B)],表明AQ(PhDPA)₂向DiEA-SQ的能量转移过程几乎不贡献无辐射弛豫.高效的FRET过程促使AQ(PhDPA)₂的激发态能量近乎完全转移至DiEA-SQ的S₁态.然而,DiEA-SQ分子间存在显著的SA效应:当浓度从0.02%增至0.13%时, $\eta_{SA/NR/CQ}$ 值由6.33%提升至45.77%;继续提高浓度至0.20%时,分子间CQ效应显现, $\eta_{SA/NR/CQ}$ 值进一步上升至73.18%.

基于上述对TSF体系激发态弛豫的分析可知,选用TDM较大的FE分子可有效扩展TSF体系的R₀,从而显著降低DET引发的T₁态无辐射弛豫(图6).然而,TDM较大的FE分子往往伴随显著的SA效应.需要通过设计大斯托克斯(Stokes)位移的FE材料^[46]或有利于光子外耦合的器件结构^[47]抑制其引发的PLQY下降.

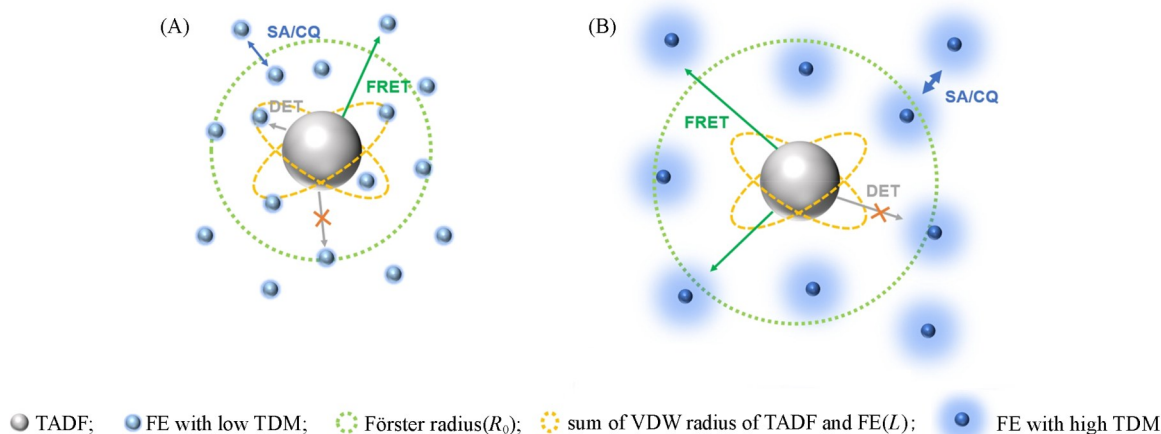


Fig. 6 Schematic of photophysical processes in TSF films with low(A) and high(B) TDM of FE

At low TDM, FRET requires shorter R , enhancing non-radiative relaxation through DET. Conversely, higher TDM enable FRET to occur at extended R , thereby reducing DET-mediated non-radiative relaxation while simultaneously increasing non-radiative relaxation through SA/CQ processes.

3 结 论

通过TDM差异显著的FE受体构建TSF体系,利用稳态/瞬态荧光技术探究了模型体系(DMAC-DPS/TMePh-BDP和AQ(PhDPA)₂/DiEA-SQ)的激发态弛豫机制.结果表明,强吸收FE受体(DiEA-SQ, TDM较大)相较于弱吸收的FE受体(TMePh-BDP)展现出更大的R₀值,可实现长程高效的FRET,能有效抑制DET作用.此外,强吸收FE分子之间显著的SA效应会导致PLQY下降.研究阐明了采用较大TDM的FE受体是改善TSF发光薄膜无辐射弛豫的有效策略,同时需设计具有较大Stokes

位移的FE受体或采用利于光子外耦合的光学结构,以抑制SA效应引起的PLQY下降.该发现为开发高效率TSF-OLED提供了分子与器件设计策略与理论支撑.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250161>.

参 考 文 献

- [1] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, **2012**, 492(7428), 234—238
- [2] Liu Y. C., Li C. S., Ren Z. J., Yan S. K., Bryce M. R., *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3(4), 18020
- [3] Hong G., Gan X. M., Leonhardt C., Zhang Z., Seibert J., Busch J. M., Bräse S., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(9), 2005630
- [4] Zhu L., Liu D., Wu K., Xie G., Zhao Z., Tang B. Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 657—663
- [5] Xie M. L., Sun M. Z., Xue S. F., Yang W. J., *Dyes Pigments*, **2023**, 208, 110799
- [6] Furukawa T., Nakanotani H., Inoue M., Adachi C., *Sci. Rep.*, **2015**, 5(1), 8429
- [7] Nakanotani H., Higuchi T., Furukawa T., Masui K., Morimoto K., Numata M., Tanaka H., Sagara Y., Yasuda T., Adachi C., *Nat. Commun.*, **2014**, 5(1), 4016
- [8] Zhang D. D., Duan L., Li C., Li Y. L., Li H. Y., Zhang D. Q., Qiu Y., *Adv. Mater.*, **2014**, 26(29), 5050—5055
- [9] Tan W. L., Yu Y., Shi T. Y., Zhang L. T., Gan H. L., Wang B. H., Liu G. L., Li M. K., Ying L., Ma Y. G., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(46), 2410418
- [10] Cai M. H., Zhang D. D., Duan L., *Chem. Rec.*, **2019**, 19(8), 1611—1623
- [11] Zou Y., Yu M. X., Miao J. S., Huang T. A., Liao S. K., Cao X. S., Yang C. L., *Chem. Sci.*, **2023**, 14(12), 3326—3331
- [12] Cai X. L., Pan Y., Li C. L., Li L. J., Pu Y. X., Wu Y. W., Wang Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(35), e202408522
- [13] Medintz I., Hildebrandt N., *FRET: Förster Resonance Energy Transfer, From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**
- [14] Song X. Z., Zhang D. D., Zhang Y. W., Lu Y., Duan L., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8(15), 2000483
- [15] Wei P. C., Zhang D. D., Duan L., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(6), 1907083
- [16] Cho H. H., Congrave D. G., Gillett A. J., Montanaro S., Francis H. E., Riesgo-Gonzalez V., Ye J., Chowdury R., Zeng W., Etherington M. K., Royakkers J., Millington O., Bond A. D., Plasser F., Frost J. M., Grey C. P., Rao A., Friend R. H., Greenham N. C., Bronstein H., *Nat. Mater.*, **2024**, 23(4), 519—526
- [17] Ning S. Y., Wu Y., Wu C. M., Zhang Y. F., Luo M. T., Wang X. Y., Wang D. D., *Curr. Appl. Phys.*, **2022**, 39, 166—172
- [18] Han S. H., Lee J. Y., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(6), 1504—1508
- [19] Jeon C. Y., Palanisamy P., Lee H. S., Lee H., Kim H. U., Chae M. Y., Kwon J. H., *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10(15), 2300147
- [20] Zeng W. X., Lai H., Lee W., Jiao M., Shiu Y., Zhong C., Gong S. L., Zhou T., Xie G. H., Sarma M., Wong K., Wu C., Yang C. L., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(5), 1704961
- [21] Turro N. J., Ramamurthy V., Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Translated by Wu L. Z., Tong Z. H., Wu S. K., Chemical Industry Press, Beijing, **2015**, 155—159(吴骊珠, 佟振合, 吴世康[译]. 现代分子光化学-原理篇, 北京: 化学工业出版社, **2015**, 155—159)
- [22] Kim H. S., Park S. R., Suh M. C., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(26), 13986—13997
- [23] Zhang X., Li X., Wang Z., Bai L., Qu H., Xu S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(6), 960—967
- [24] Wu W. X., Wang T. X., Wang X., Wu S., Luo Y. H., Tian X. J., Zhang Q. J., *Sol. Energy*, **2010**, 84(12), 2140—2145
- [25] Loudet A., Burgess K., *Chem. Rev.*, **2007**, 107(11), 4891—4932
- [26] Zhang Q. S., Li B., Huang S. P., Nomura H., Tanaka H., Adachi C., *Nat. Photonics*, **2014**, 8(4), 326—332
- [27] Zhang Q. S., Kuwabara H., Potscavage W. J., Huang S. P., Hatae Y., Shibata T., Adachi C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(52), 18070—18081
- [28] Kuang Z. R., He G. Y., Song H. W., Wang X., Hu Z. B., Wan Y., Guo Q. J., Xia A. D., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 3727—3737
- [29] 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 B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
- [30] Sarkar A., Behera K. C., Ravikanth M., *Dalton Trans.*, **2024**, 53(27), 11543—11555
- [31] Hassanien A. M., Darwish A. A. A., Alharbi A. F., Abahussain A. A. M., Hermi S., Mrad M. H., *Phys. Scr.*, **2024**, 99(10), 105906
- [32] Yu Y., Xu L., Tan W. L., Pan Y. Y., Xiao J. Y., Wang B. H., Tian G. J., Ma Y. G., Ying L., *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(6), 2652—2659
- [33] Ma Z. M., Guo Z. L., Gao Y. X., Wang Y. X., Du M., Han Y. D., Xue Z., Yang W. S., Ma X. N., *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(34),

e202400046

- [34] Pu Y. X., Jin Q., Zhang Y. W., Li C. L., Duan L., Wang Y., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 332
- [35] Li Z. Y., Hu X. X., Liu G. H., Tian L., Gao H. L., Dong X. Y., Gao T., Cao M., Lee C. S., Wang P. F., Wang Y., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(3), 1980—1989
- [36] Masui K., Nakanotani H., Adachi C., *Org. Electron.*, **2013**, *14*(11), 2721—2726
- [37] Dias F. B., Penfold T. J., Monkman A. P., *Method. Appl. Fluoresc.*, **2017**, *5*(1), 012001
- [38] Tsuchiya Y., Diesing S., Bencheikh F., Wada Y., Dos Santos P. L., Kaji H., Zysman-Colman E., Samuel I. D. W., Adachi C., *J. Phys. Chem. A*, **2021**, *125*(36), 8074—8089
- [39] Xiao Z. Q., Zou Y., Chen Z. X., Miao J. S., Qiu Y. T., Huang Z. Y., Cao X. S., Peng X. J., Yang C. L., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(12), 2419601
- [40] Wang H., Yue B. L., Xie Z. Q., Gao B. R., Xu Y. X., Liu L. L., Sun H. B., Ma Y. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*(10), 3527
- [41] Aizawa N., Shikita S., Yasuda T., *Chem. Mater.*, **2017**, *29*(16), 7014—7022
- [42] Ye H., Cui L. S., Matsushima T., Qin C. J., Adachi C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(1), 27—31
- [43] Kollmannsberger M., Rurack K., Resch-Genger U., Daub J., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*(50), 10211—10220
- [44] Kelley A. M., Kelley D. F., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(51), 11942—11945
- [45] Goushi K., Yoshida K., Sato K., Adachi C., *Nat. Photonics*, **2012**, *6*(4), 253—258
- [46] Aoyagi S., Omori Y., Kawamura T., Sakurai T., Shimizu M., Yamashita K., Nagai Y., Kobayashi Y., Yamamoto Y., Yamagishi H., *Chem. Commun.*, **2025**, *61*(30), 5589—5592
- [47] Xia P. F., Sun H. C., Guo H. T., Zhao K. T., Liang C., Lu C. G., Wang Z. Y., Xu S. H., Wang C. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(36), 2401121

(Ed.: Y, K, S)