

# 重原子效应对MR-TADF分子三重态和上转换性能的影响

魏亚雄, 易凯, 段豆豆, 许新胜

(安徽师范大学物理与电子信息学院, 光电信息材料功能调控与应用安徽省重点实验室, 芜湖 241002)

**摘要** 含有重原子的多重共振热激活延迟荧光(MR-TADF)表现出低能量损失、强烈吸收、高系间窜跃(ISC)效率和长三重态寿命. 本文选择3种不含重金属原子的MR-TADF分子, 分别结合氧、硫和硒原子(BN-2O, BN-2S和BN-2Se); 利用理论计算和纳秒瞬态吸收光谱研究了这些分子的重原子效应, BN-2O, BN-2S和BN-2Se的ISC效率分别确定为39.4%, 74.7%和95.0%, 且三重态寿命均超过10  $\mu$ s. 由BN-2Se和1,4-双(三异丙基硅乙炔基)萘(1,4-DTNA)组成的上转换系统在溶液中获得了高达8.7%的上转换量子产率( $\Phi_{UC}$ , 最大值为50%), 且阈值激发强度( $I_{th}$ )为1.7 mW/cm<sup>2</sup>, 低于太阳光辐照度(2.7 mW/cm<sup>2</sup>). 此外, 廉价的BN-2S和BN-2O也表现出良好的上转换量子产率, 分别为5.9%和3.9%,  $I_{th}$ 也分别低至6.2和15 mW/cm<sup>2</sup>.

**关键词** 多重共振热活化延迟荧光; 三重态-三重态湮灭上转换; 重原子效应

中图分类号 O644.12

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240282

## Heavy Atom Effect's Influence on the Triplet State and Upconversion Efficiency in MR-TADF Systems

WEI Yaxiong\*, YI Kai, DUAN Doudou, XU Xinsheng\*

(Anhui Province Key Laboratory for Control and Applications of Optoelectronic Information Materials, School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China)

**Abstract** Multi-resonance thermally activated delayed fluorescence (MR-TADF) containing heavy atoms exhibits low energy loss, intense absorption, high intersystem crossing(ISC) efficiency, and long triplet state lifetime. In this work, three heavy metal-free MR-TADF molecules combined oxygen, sulfur, and selenium atoms were chosen, designated as BN-2O, BN-2S, and BN-2Se. The heavy atom effect of these compounds was studied using theoretical calculations and nanosecond transient absorption spectra. The ISC efficiencies of BN-2O, BN-2S, and BN-2Se are determined to be 39.4%, 74.7%, and 95.0%, respectively, while the triplet state lifetimes are found to exceed 10  $\mu$ s. The upconversion system comprising BN-2Se/1, 4-bis (triisopropylsilyl ethynyl) naphthalene (1, 4-DTNA) demonstrates a high upconversion quantum yield ( $\Phi_{UC}$ , the maximum value of 50%) of up to 8.7% in solution, with a threshold excitation intensity as low as 1.7 mW/cm<sup>2</sup>, which is lower than the solar irradiance of 2.7 mW/cm<sup>2</sup>. Additionally, the economically viable BN-2S and BN-2O show satisfactory  $\Phi_{UC}$  values of 5.9% and 3.9%, with low  $I_{th}$  values of 6.2 and 15 mW/cm<sup>2</sup>.

收稿日期: 2024-06-11. 网络首发日期: 2024-08-21.

联系人简介: 魏亚雄, 男, 博士, 讲师, 主要从事基于光敏剂的分子反应动力学方面的研究. E-mail: yaxiongwei@ahnu.edu.cn

许新胜, 男, 博士, 教授, 主要从事光敏损伤反应动力学方面的研究. E-mail: xxsheng@mail.ahnu.edu.cn

基金项目: 芜湖市应用基础研究项目(批准号: 2022jc13)、国家自然科学基金(批准号: 22203004, 21927814)和安徽师范大学2023年奖补学科建设项目(批准号: 2023GFXK160)资助.

Supported by the Applied Basic Research Project of Wuhu City, China(No. 2022jc13), the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22203004, 21927814) and the Anhui Normal University 2023 Year Scholarship and Supplementary Discipline Construction Project, China (No.2023GFXK160).

**Keywords** Multi-resonance thermally activated delayed fluorescence; Triplet-triplet annihilation upconversion; Heavy atom effect

高能量的紫外光(UV)已被广泛应用于废水净化、消毒、光催化及光聚合等领域<sup>[1-3]</sup>. 紫外光仅占太阳光谱(AM 1.5G)的5%<sup>[4]</sup>, 因此, 利用将多个低能量光子融合成高能量光子的上转换技术<sup>[5-7]</sup>, 实现可见光到紫外光的转换成为一个研究热点和挑战. 与二次谐波产生、双光子吸收以及多步激发的上转换纳米颗粒等相比<sup>[8]</sup>, 三重态-三重态湮灭上转换(TTA-UC)具有高的上转换量子产率(约20%)和低激发功率密度(约 $10^9$  mW/cm<sup>2</sup>)等优势<sup>[9-12]</sup>. 近年来, 随着新型受体和光敏剂的设计合成, 多种可见光-紫外的TTA-UC系统被开发<sup>[13-16]</sup>, 并应用在光催化水分解、光合作用和光引发聚合<sup>[17-20]</sup>. 由于需要高系间窜跃(ISC)效率, 传统光敏剂一般是昂贵且对环境有害的重金属配合物<sup>[1,21-23]</sup>. 近年来, 一些廉价和可持续的纯有机光敏剂[如酮类<sup>[24-26]</sup>和热激活延迟荧光(TADF)分子<sup>[15,27-30]</sup>]被开发并广泛应用于TTA-UC.

通过分离前线分子轨道, TADF分子显示出高的ISC效率和低的单重态与三重态的能级差( $\Delta E_{ST}$ ), 在多个可见-紫外的TTA-UC系统中表现出优异的性能<sup>[31,32]</sup>. 如, Olesund等<sup>[27]</sup>报道了利用2,3,5,6-四(9H-咪唑-9-基)苯甲腈(4CzBN)作为光敏剂实现了高效率紫光-紫外光TTA-UC, 其最大上转换量子产率( $\Phi_{UC}$ )值为13.1%(理论最大值为50%)和最低激发光阈值强度( $I_{th}$ , 220 mW/cm<sup>2</sup>). 然而, 分子结构刚性较小导致 $S_1^* \rightarrow S_1$ 振动弛豫过程中存在显著的能量损失, 限制了反斯托克斯位移(能量增益仅为0.3 eV)<sup>[33,34]</sup>, 同时, 这种能量损失也存在于基于重金属配合物的光敏剂<sup>[18]</sup>. 降低光敏剂分子的振动弛豫( $S_1^* \rightarrow S_1$ )是TTA-UC研究领域的一个挑战. 最近, 本课题组<sup>[18]</sup>首次报道了一系列用于TTA-UC的多共振热激活延迟荧光(MR-TADF)光敏剂, 实现了绿色-紫外的上转换(效率3.8%,  $I_{th}=15.8$  mW/cm<sup>2</sup>). 由于富电子的氮原子展现出与缺电子的硼原子相反的共振效应, 通过氮原子对位取代引入硼原子使MR效应能够增强共振效应, 显著分离最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO), 同时分子结构表现出强的刚性, 减少了 $S_1^*$ 振动弛豫能量损失, 并确保较小的 $\Delta E_{ST}$ <sup>[35]</sup>. 然而, 由于自旋-轨道耦合(SOC)较小, 导致ISC效率不足, 阻碍了MR-TADF实现更高的上转换效率. 为解决这一问题, 本课题组<sup>[32]</sup>最近报道了一种含硒(Se)的MR-TADF光敏剂, 研究表明, Se的重原子效应有效增强了分子的SOC, 在相同的测试条件下, 实现了高效的蓝光-紫外上转换(效率8.2%,  $I_{th}=1.3$  mW/cm<sup>2</sup>). 然而, 重原子效应对MR-TADF的光物理性质(如三重态等)的影响尚未被详细研究.

本文将重原子效应研究的范围扩展到O原子, 通过将轻原子(O)和两种重原子(S, Se)引入到MR-TADF光敏剂, 制备了3种光敏剂(BN-2O, BN-2S和BN-2Se). 利用理论计算和时间分辨瞬态吸收光谱探究了这些分子的重原子效应.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

BN-2O, BN-2S和BN-2Se光敏剂以及1,4-双(三异丙基硅乙炔基)萘(1,4-DTNA)受体参照文献<sup>[18,36,37]</sup>方法合成; 邻二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和香豆素6, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 高纯氮气(纯度99.9%), 芜湖市永泰特种气体有限公司.

TU-1901光谱光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; F-380荧光光度计, 天津港东科技发展有限公司; LP980系列激光闪光光解光谱仪, 英国爱丁堡公司; ULS2048CL-EVO型光纤光谱仪, 荷兰AVANTES B. V.公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 量子化学计算 理论计算通过Gaussian 09程序包<sup>[38]</sup>进行. 使用B3LYP密度泛函方法和6-31G(d)基组对基态和三重态( $T_1$ , 电荷量为0, 自旋多重度为3)的最优几何结构进行密度泛函理论(DFT)计算. 此外, 还通过相同方法进行了含时DFT(TD-DFT)计算. 在PySOC中, 假设 $T_n$ 态( $n=1, 2, 3$ )的3个

自旋分量( $m=1, 0, -1$ )是简并的, 即 $\langle S_1 | \hat{H}_{soc} | T_1 \rangle = \sqrt{\sum_{m=0, \pm 1} \langle S_1 | \hat{H}_{so} | T_1^m \rangle^2}$  [其中,  $\hat{H}_{soc}$ 表示SOC相互作用,

计算了 $S_1$ 态与 $T_n$ 态之间的SOC矩阵元( $\xi$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ). 在B3LYP/6-31G(d)水平上, 对所有研究的SOC中核心原子Se和S应用了stuttgart赝势基组(SDD)<sup>[39]</sup>.

**1.2.2 TTA-UC 光谱** TTA-UC光谱通过实验室搭建的上转换荧光发射光谱仪获得. 激发光源是半导体激光器(波长464 nm). 包含光敏剂和受体的溶液存储在一个长颈石英比色皿(尺寸为10 mm×1 mm)中, 利用冻融循环(3次)进行脱氧处理. 在464 nm的光激发下, 受体的上转换荧光被捕获并使用商业光纤光谱仪(ULS2048CL-EVO, AvaSpec)进行测量.

**1.2.3 TTA-UC 发射效率** 首先, 测量参比物和待测样品在稀释溶液中的吸收光谱, 随后对比参比物和待测样品的发射带积分确定待测样品的上转换量子产率. 使用香豆素6[在DMF中的荧光量子产率( $\Phi_{\text{PL}}$ )=72%]作为参比物<sup>[28]</sup>, 上转换量子产率( $\Phi_{\text{UC}}$ )通过下式计算得出:

$$\Phi_{\text{UC}} = \Phi_{\text{std}} \left( \frac{A_{\text{std}}}{I_{\text{std}}} \right) \left( \frac{I_{\text{sam}}}{A_{\text{sam}}} \right) \left( \frac{n_{\text{sam}}}{n_{\text{std}}} \right)^2 \quad (1)$$

式中:  $A$ ,  $I$ 和 $n$ 分别为溶剂的吸光度、发射光谱积分和折射率, ‘std’和‘sam’分别表示参比物和待测样品.

**1.2.4 速率常数分析** 从 $S_1$ 到 $S_0$ 态的辐射衰减速率常数( $k_r$ ,  $\text{s}^{-1}$ )和非辐射衰减速率常数( $k_{\text{nr}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), 以及ISC速率常数( $k_{\text{ISC}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ )、反向ISC速率常数( $k_{\text{RISC}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ )和ISC效率( $\Phi_{\text{ISC}}$ )的计算如下<sup>[40]</sup>:

$$k_r = \Phi_{\text{p}}k_{\text{p}} + \Phi_{\text{D}}k_{\text{D}} \approx \Phi_{\text{p}}k_{\text{p}} \quad (2)$$

$$k_{\text{nr}} = \frac{1 - \Phi_{\text{PL}}}{\Phi_{\text{PL}}} k_r \quad (3)$$

$$k_{\text{ISC}} = k_{\text{p}} - k_r - k_{\text{nr}} \quad (4)$$

$$k_{\text{RISC}} = (k_{\text{p}}k_{\text{D}}\Phi_{\text{D}})/(k_{\text{ISC}}\Phi_{\text{p}}) \quad (5)$$

$$\Phi_{\text{ISC}} = (k_{\text{ISC}})/(k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}) \quad (6)$$

式中:  $k_{\text{p}}$ 和 $k_{\text{D}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )分别为即时荧光和延迟荧光的衰减速率常数, 它们与瞬态光致发光实验中测量的衰减寿命( $\tau_{\text{p}}$ 和 $\tau_{\text{D}}$ )呈倒数关系;  $\Phi_{\text{p}}$ 和 $\Phi_{\text{D}}$ 分别表示即时荧光和延迟荧光占比, 可以通过比较瞬态光致发光光谱中即时成分( $r_{\text{p}}$ )和延迟成分( $r_{\text{D}}$ )的积分强度, 从总的 $\Phi_{\text{PL}}$ 中分离出来;  $r_{\text{p}}$ 和 $r_{\text{D}}$ 通过使用 $\tau_{\text{p}}$ 和 $\tau_{\text{D}}$ 以及拟合参数( $A_{\text{p}}$ ,  $A_{\text{D}}$ )的计算如下:

$$I(t) = A_{\text{p}}e^{-\frac{t}{\tau_{\text{p}}}} + A_{\text{D}}e^{-\frac{t}{\tau_{\text{D}}}} \quad (7)$$

$$r_{\text{p}} = A_{\text{p}}\tau_{\text{p}}/(A_{\text{p}}\tau_{\text{p}} + A_{\text{D}}\tau_{\text{D}}) \quad (8)$$

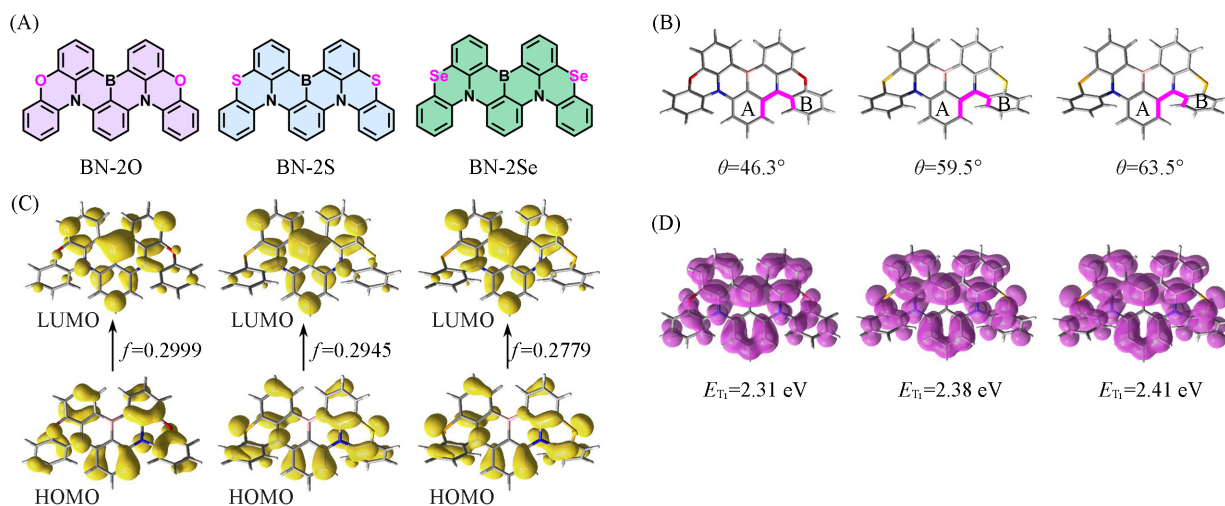
$$r_{\text{D}} = A_{\text{D}}\tau_{\text{D}}/(A_{\text{p}}\tau_{\text{p}} + A_{\text{D}}\tau_{\text{D}}) \quad (9)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 理论计算结果

DFT和TD-DFT计算在B3LYP/6-31G(d)水平上进行, 用于支持分子的设计合理性(表S1~表S6, 见本文支持信息)<sup>[41]</sup>. BN-2O, BN-2S和BN-2Se[图1(A)]的基态几何最优结构如图1(B)所示, 显示出分子构型扭曲, A环与B环之间的二面角( $\theta$ )逐渐增加, 分别为46.3°, 59.5°和63.5°. 这种增加的扭曲主要归因于碳原子受到共价半径逐渐变大( $R_{\text{O}}=0.073$  nm,  $R_{\text{S}}=0.102$  nm,  $R_{\text{Se}}=0.116$  nm)的重原子压缩. 前线分子轨道如图1(C)所示, 显示了BN-2O从初始的HOMO电子云(氮原子及其邻位)跃迁到LUMO电子云的新位置(硼原子及其对位). 由于刚性多环芳烃骨架内部的强烈短程电荷转移, 实现了高的振荡强度因子 $f$ (0.2999)和低能量差 $\Delta E_{\text{S}_1-\text{T}_1}$ . 同时, 观察到电子云从氧原子转移到BN骨架, 表明氧原子提高了MR-TADF的电子SOC, 从而提高了ISC效率. BN-2S和BN-2Se也获得了类似的结果.

此外, 为了研究内部重原子效应, 对光敏剂的所有 $S_1$ - $T_1$ ,  $S_1$ - $T_2$ 和 $S_1$ - $T_3$ 通道的SOC矩阵元进行了计算(表S7, 见本文支持信息). BN-2O显示出很小的 $\xi$ 值, 分别为0.07  $\text{cm}^{-1}$ ( $S_1$ - $T_1$ ), 1.12  $\text{cm}^{-1}$ ( $S_1$ - $T_2$ )和1.18  $\text{cm}^{-1}$ ( $S_1$ - $T_3$ ). 相比之下, 在BN-2Se中实现了显著的增强( $S_1$ - $T_1$ 为1.43  $\text{cm}^{-1}$ ,  $S_1$ - $T_2$ 为2.84  $\text{cm}^{-1}$ ,  $S_1$ - $T_3$ 为2.11  $\text{cm}^{-1}$ ). 这些结果从理论上支持了本文的分子设计, 表明引入重原子可能会极大地促进SOC并

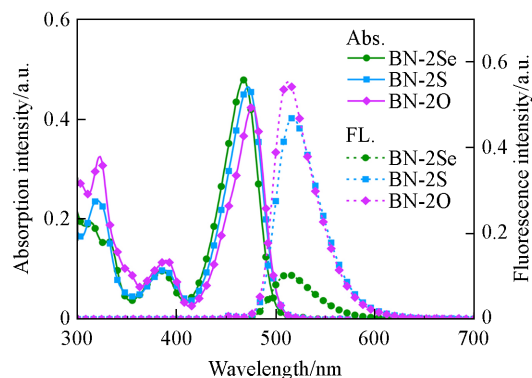


**Fig. 1** Molecular structure of three photosensitizers(A), optimized ground state geometry(B), frontier molecular orbital distributions(positive only) of highest occupied molecular orbital(HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)(C), triplet spin density surface(positive only) and theoretical values( $T_1$ ) of triplet energy level(D)

加速ISC过程.如图1(D)所示,三重态自旋表面密度在整个分子上均匀分散,有利于基于Dexter电子交换机制的TTET过程<sup>[42-44]</sup>.有趣的是,由于分子结构扭曲显著降低了 $\pi$ 共轭,三重态能级从BN-2O( $E_{T_1}=2.31$  eV)上升到BN-2Se( $E_{T_1}=2.41$  eV),这有利于更大的反斯托克位移.所有理论计算都表明,重原子效应对MR-TADF的三重态性能有重要的影响.

## 2.2 稳态和瞬态吸收光谱

图2为样品在邻二甲苯中的稳态光谱(吸收和荧光发射).可见,3种MR-TADF分子在410~510 nm范围内都表现出强的吸收带,这主要归因于由大的 $f$ [HOMO $\rightarrow$ LUMO,图1(C)]促进的 $S_0\rightarrow S_1$ 跃迁吸收. BN-2O, BN-2S和BN-2Se的吸收峰分别确定为476 nm(摩尔消光系数 $\epsilon=2.12\times 10^4$  L $\cdot$ mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ), 472 nm( $\epsilon=2.32\times 10^4$  L $\cdot$ mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ )和467 nm( $\epsilon=2.39\times 10^4$  L $\cdot$ mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ).吸收的微小蓝移与理论计算结果相一致,因为更大的原子半径(O, S, Se)降低了 $\pi$ 共轭大小和激发态能级.在空气氛围下测量了荧光发射光谱(图2).与BN-2O和BN-2S相比, BN-2Se的荧光在500~550 nm的发射带被强烈地猝灭,表明Se的重原子效应显著增加了ISC效率.根据之前报道的数据,可以计算得到ISC效率分别为39.4%(BN-2O), 74.7%(BN-2S)和95.0%(BN-2Se)(表S8,见本文支持信息)<sup>[36,37]</sup>.重原子效应对分子的稳态光物理性质产生了显著影响.

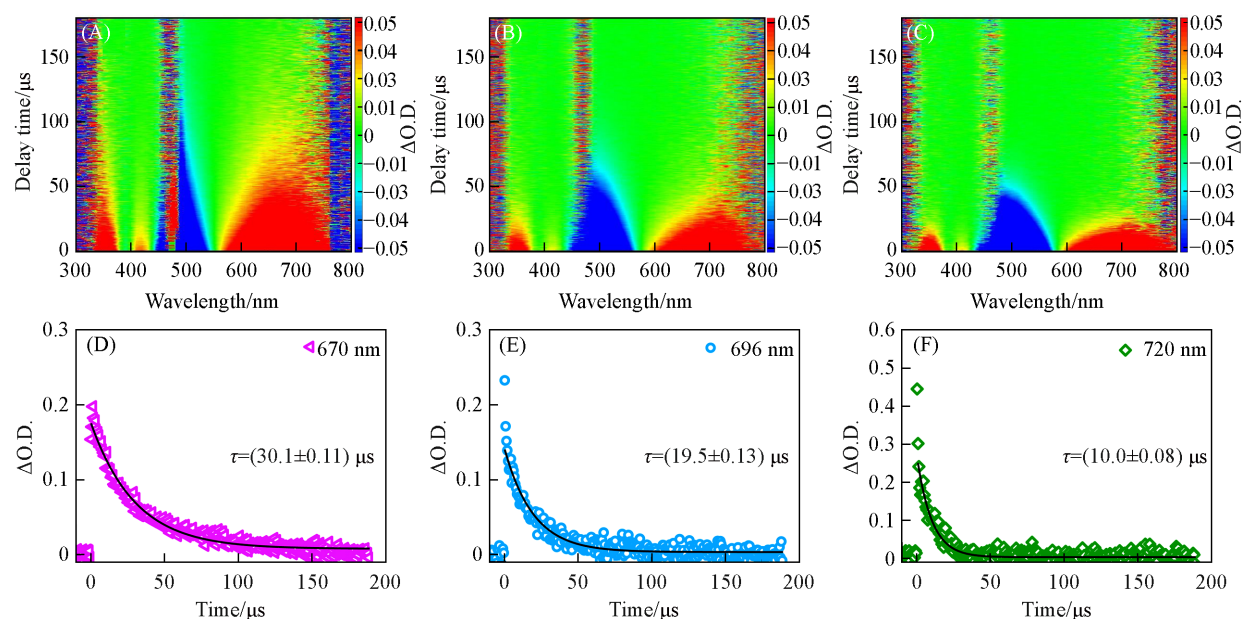


**Fig. 2** UV-Vis absorption spectra and steady-state fluorescence emission spectra(in air atmosphere) in 0.02 mmol/L 1,2-dimethylbenzene at  $\lambda_{ex}=450$  nm

随后,利用稳态荧光光谱和瞬态光致发光测量,在稀释的邻二甲苯溶液中研究了BN-2O, BN-2S和BN-2Se的TADF特性.结果表明,在氧气存在时,长寿命延迟荧光几乎完全猝灭,荧光发射强度也显著降低(图S1,见本文支持信息),表明BN-2O, BN-2S和BN-2Se的TADF特性是由氧敏感的三重态激子所贡献.此外,通过测量荧光发射强度随激光激发功率密度的变化,进一步证明了延迟荧光是基于TADF过程.图S2(见本文支持信息)描绘了荧光发射强度随激发功率密度变化的双对数坐标下的曲线图,可见,3种TADF分子都表现出线性关系,因此它们的延迟荧光都是由TADF过程产生的而不是

TTA过程.

纳秒瞬态吸收光谱和特征吸收峰的衰减动力学曲线在 355 nm 光激发下测量, 用于深入研究 3 种 MR-TADF 分子的三重态特性. 对于 BN-2O 的瞬态吸收光谱, 可以观察到 3 个正吸收带, 分别位于 350, 410 和 690 nm 处[图 3(A)], 其吸光度改变量( $\Delta O.D.$ )随时间延长而降低, 根据衰减动力学曲线拟合得到的 3 个吸收峰均具有相似的衰减寿命(30.1  $\mu s$ )[图 3(D)和图 S3, 见本文支持信息], 表明所有特征吸收峰都源自第一三重激发态的吸收( $T_1 \rightarrow T_n$ ). 在 480 nm 处观察到一个负吸收带, 与 BN-2O 的稳态吸收峰位置完全重合, 因此, 可以归属为基态漂白峰, 其寿命为 33.4  $\mu s$ (图 S3). 基于以上研究, 可以确定 BN-2O 的三重态的寿命确定为 30.1  $\mu s$ . BN-2S 和 BN-2Se 的瞬态吸收光谱分别见图 3(B)和(C). 与 BN-2O 类似, 4 个特征吸收峰略有偏移, 分别位于 350, 410, 490 和 700 nm 处, 表明重原子效应对 MR-TADF 电子态( $S_n$ 和 $T_n$ )能级的影响极小, 仅仅增强  $S_1-T_n$  态的 SOC 过程. BN-2S 的三重态寿命确定为 19.5  $\mu s$ [图 3(E)和图 S4, 见本文支持信息], BN-2Se 为 10.0  $\mu s$ [图 3(F)和图 S5, 见本文支持信息], 上述研究结果表明, 轻原子(O)和重原子(S或Se)都能有效增强  $S_0-T_1$  态的 SOC 过程.



**Fig. 3 Time-resolved transient absorption spectrogram(A—C) and decay kinetic curves(D—F) in Ar saturated 1,2-dimethylbenzene**

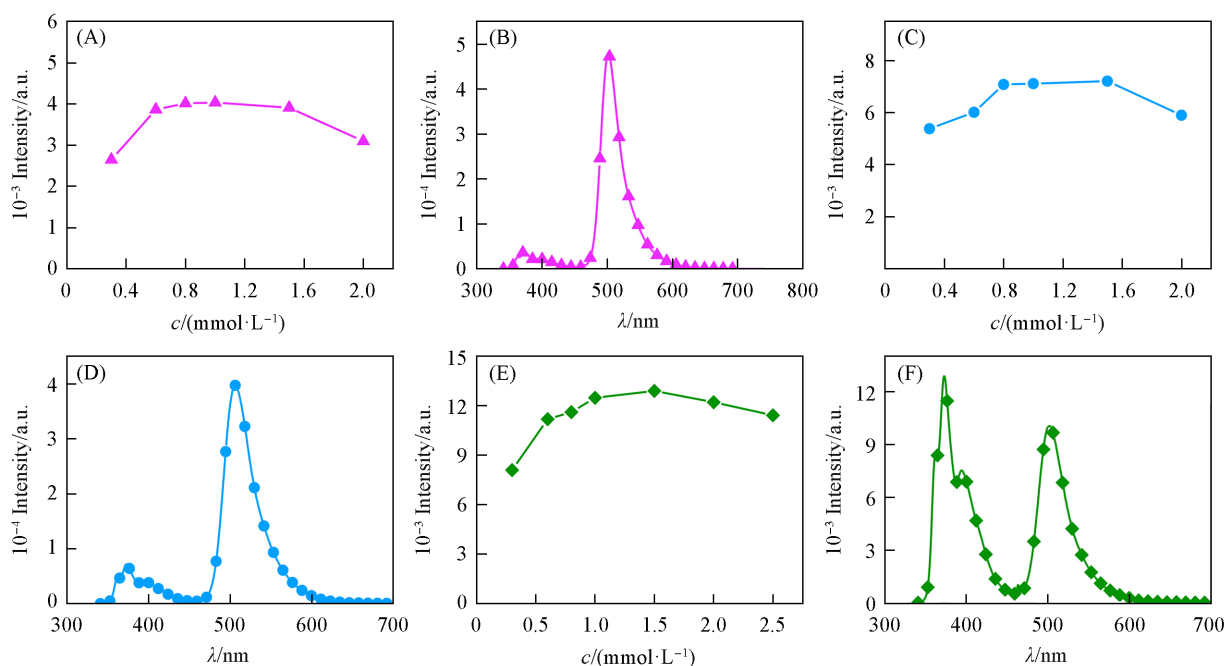
(A, D) BN-2O; (B, E) BN-2S; (C, F) BN-2Se.  $\lambda_{ex}$ =355 nm,  $c(\text{Photosensitizer})=0.01$  mmol/L.

随后, 研究了 MR-TADF 光敏剂(BN-2O, BN-2S 和 BN-2Se)与 1,4-DTNA 之间的分子间能量转移过程. 如图 S6(A)~(C)(见本文支持信息)所示, 当不同浓度的 1,4-DTNA 存在时, 光敏剂的三重态寿命被显著猝灭, 表明发生了有效的 TTET. 由 Stern-Volmer 方程[ $1/\tau - 1/\tau_0 = k_q \times c(1,4\text{-DTNA})$ , 图 S6(D)]可以计算出双分子猝灭速率( $k_q$ , s), 其中, BN-2O/1,4-DTNA 被确定为  $1.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , BN-2S/1,4-DTNA 为  $1.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和 BN-2Se/1,4-DTNA 为  $1.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 以上 TTET 速率值均接近于 BN-Se/1,4-DTNA( $2.23 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>, 且足够大, 可以保证令人满意的 TTET 效率.

### 2.3 TTA-UC 性质

长的三重态寿命、高 ISC 效率和极小的能量损失等优异性能表明, 这些 MR-TADF 分子可以用作 TTA-UC 的优良光敏剂. 选择了经典紫外发射的湮灭剂 1,4-DTNA( $E_T=2.11$  eV)<sup>[18, 21]</sup>作为受体, 其中, TTET 过程中的能量差超过了 0.2 eV, 可以有效抑制从 1,4-DTNA 到光敏剂的反向 TTET 过程. 在 464 nm 激光激发后(实验装置见图 S7, 本文支持信息), 在 BN-2O 和 1,4-DTNA 的邻二甲苯溶液中观察到了紫外区域的显著上转换发射. 如图 4(B), (D)和(F)所示, 上转换发射峰分别位于 361, 373 和 394 nm 处, 与 1,4-DTNA 的稳态荧光发射完全相同, 显示出大的反斯托克位移, 即在 464 nm 激发波长

和最大能量发射峰 361 nm 之间的能量增益为 0.75 eV. 正如预期, 通过选择高能级受体(1-TNA)可以实现更大的反斯托克位移<sup>[32]</sup>. 如图 4(A), (C)和(E)所示, 研究了受体浓度依赖的上转换发射强度, 以优化上转换效率. 由于 TTET 效率的提高, 当受体浓度较低时, 上转换发射强度与受体呈正相关. 然而, 受体浓度过高会降低上转换发射强度, 这可能是由于过高浓度的受体产生了荧光自猝灭、自吸收或激基复合物等猝灭激发态过程. 根据上述研究结果, 确定最优的受体浓度为 1.5 mmol/L, 并且从光敏剂到受体的 TTET 效率( $\Phi_{\text{TTET}}$ )分别被确定为 98.7% (BN-2O/1, 4-DTNA), 98.2% (BN-2S/1, 4-DTNA) 和 96.0% (BN-2Se/1, 4-DTNA). 使用香豆素-6(DMF 为溶剂)作为参考, BN-2O/1, 4-DNTA 体系的最大  $\Phi_{\text{UC}}$  值为 3.9%, BN-2S/1, 4-DTNA 系统的  $\Phi_{\text{UC}}$  值为 5.9%, 而 BN-2Se/1, 4-DTNA 系统的  $\Phi_{\text{UC}}$  值高达 8.7% (图 S8 和表 S9, 见本文支持信息), 超过了我们之前报道的 BN-Se/1, 4-DTNA 系统(8.2%)<sup>[32]</sup>.  $\Phi_{\text{UC}}$  值的提高主要与更高的 ISC 效率有关.



**Fig. 4** Variation of TTA-UC intensity with different concentrations of 1,4-DTNA(A, C, E), TTA-UC emission spectra in Ar saturated 1,2-dimethylbenzene(B, D, F)

(A, B) BN-2O; (C, D) BN-2S; (E, F) BN-2Se.  $\lambda_{\text{ex}}=464$  nm,  $c(\text{Photosensitizer})=0.1$  mmol/L,  $c(1,4\text{-DTNA})=1.5$  mmol/L.

TTA-UC 荧光强度与激发光功率密度的变化在双对数坐标体系中通常表现出二次到一次线性的依赖关系, 两条拟合线的交点被定义为阈值激发功率密度( $I_{\text{th}}$ )<sup>[45, 46]</sup>. 除了  $\Phi_{\text{UC}}$  和反斯托克位移外, 阈值强度  $I_{\text{th}}$  是评价 TTA-UC 性能优劣的另一个关键参数<sup>[47]</sup>. 如图 5(A)所示, 测量了 BN-2O/1, 4-DTNA 系统上转换荧光发射强度与激发光功率密度在对数-对数坐标图的斜率变化. 在低功率密度下, 线性拟合斜率接近 2, 而随着激发光功率密度逐渐提高, 其线性拟合斜率变为 1. 对于 BN-2O/1, 4-DTNA 体系, 测量的  $I_{\text{th}}$  值为 15 mW/cm<sup>2</sup>. 值得注意的是, BN-2S/1, 4-DTNA 体系产生的  $I_{\text{th}}$  为 6.2 mW/cm<sup>2</sup> [图 5(B)], 而 BN-2Se/1, 4-DTNA 体系实现了最低的  $I_{\text{th}}$  值为 1.7 mW/cm<sup>2</sup> [图 5(C)], 这低于 (470±10) nm (AM 1.5G, 图 S9, 见本文支持信息) 的太阳辐照度 2.7 mW/cm<sup>2</sup>.

根据 Monguzzi 等提出的理论,  $I_{\text{th}}$  可以用下式描述<sup>[48, 49]</sup>:

$$I_{\text{th}} = \frac{(k_{\text{A}}^{\text{T}})^2}{\alpha \Phi_{\text{ISC}} \Phi_{\text{TTET}} \gamma_{\text{TT}}} \quad (10)$$

式中:  $\alpha$  代表激发波长的吸收系数;  $\Phi_{\text{ISC}}$  代表光敏剂的 ISC 效率;  $\Phi_{\text{TTET}}$  代表光敏剂与受体之间的 TTET 效率;  $\gamma_{\text{TT}}$  代表 TTA 过程的受体的二阶湮灭常数;  $k_{\text{A}}^{\text{T}}$  代表受体的三重态衰减速率. 与 BN-2O 和 BN-2S 相比, BN-2Se 的  $I_{\text{th}}$  降低归因于在激发波长下同时较大的  $\epsilon$  (BN-2Se 为 22000 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, BN-2S 为 17800

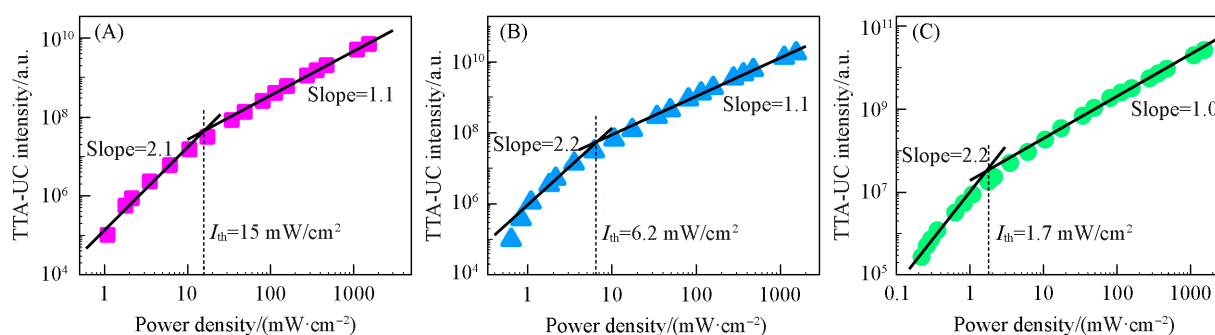


Fig. 5 Double logarithmic plot of the upconverted fluorescence intensity as a function of excitation power density when paired with 1,4-DTNA

(A) BN-2O; (B) BN-2S; (C) BN-2Se.  $c(\text{Photosensitizer})=0.1 \text{ mmol/L}$ ,  $c(1,4\text{-DTNA})=1.5 \text{ mmol/L}$ .

$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , BN-2O 为  $14100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、更高的  $\Phi_{\text{ISC}}$  (BN-2Se 为 95.0%, BN-2S 为 74.7%, BN-2O 为 39.4%)。此外,  $\Phi_{\text{TET}}$  是决定  $I_{th}$  的重要参数, 低的能级差 ( $\Delta E_{\text{TET}}$ ) 将有利于反向 TET 过程, 导致  $\Phi_{\text{TET}}$  下降和  $I_{th}$  增加。与 BN-Se/1,4-DTNA ( $\Delta E_{\text{TET}}=0.30 \text{ eV}$ ) 相比, BN-2O/1,4-DTNA 的  $\Delta E_{\text{TET}}$  低至  $0.21 \text{ eV}$ , 表明可能存在显著的反向 TET。综上所述, 低  $I_{th}$  是由高  $\varepsilon$ 、长三重态寿命、高  $\Phi_{\text{ISC}}$  和  $\Phi_{\text{TET}}$  共同作用的结果。同时具有高  $\Phi_{\text{UC}}$  值和低  $I_{th}$  值突出了重原子效应在 MR-TADF 光敏剂三重态和上转换性能提高方面的作用。

### 3 结 论

选择 3 种 MR-TADF 分子 (BN-2O, BN-2S 和 BN-2Se) 构建了蓝光-紫外的 TTA-UC 体系。利用理论计算和瞬态吸收光谱, 系统研究了重原子对 MR-TADF 分子三重态性质和上转换性能的影响, BN-2Se/1,4-DTNA 的 TTA-UC 系统在溶液中表现出高  $\Phi_{\text{UC}}$  值 (8.7%), 其归因于引入了两个重原子 (Se) 导致的 ISC 效率进一步提高, 以及大的摩尔消光系数和长的三重态寿命。同时, 发现其  $I_{th}$  ( $1.7 \text{ mW/cm}^2$ ) 小于  $2.7 \text{ mW/cm}^2$  的太阳辐照度。令人惊喜的是, 即使使用了低成本轻原子 (O) 和重原子 (S), BN-2S 和 BN-2O 系统也分别表现出良好的  $\Phi_{\text{UC}}$  值, 分别为 5.9% 和 3.9%, 以及低的  $I_{th}$  值, 分别为  $6.2$  和  $15 \text{ mW/cm}^2$ 。综上, 研究发现重原子可以有效增强 MR-TADF 的 SOC 机制, 并不影响 ISC 过程极小的能量损失特性, 同时实现了高效率蓝光-紫外 TTA-UC 体系, 表明这类结构可以适当衍生化且进一步实现高效率绿光-紫外 TTA-UC 是可行的, 并对高性能光敏剂的设计提供了重要的参考。MR-TADF 表现出的高的 ISC 效率和三重态能级可能在可见光诱导能量转移催化等领域获得应用。此外, 一些能量势垒较高的光催化合成、水分解通常需要紫外光激活, 通过结合高效率 TTA-UC 体系, 可以实现蓝光甚至绿光激活, 因此将有效地增加这类高能量势垒反应对太阳能的利用效率。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240282>。

### 参 考 文 献

- [1] Uji M., Zähringer T. J., Kerzig C., Yanai N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(25), e202301506
- [2] Corbin D. A., Miyake G. M., *Chem. Rev.*, **2022**, 122(2), 1830—1874
- [3] Takata T., Jiang J., Sakata Y., Nakabayashi M., Shibata N., Nandal V., Seki K., Hisatomi T., Domen K., *Nature*, **2020**, 581(7809), 411—414
- [4] Gray V., Xia P., Huang Z., Moses E., Fast A., Fishman D. A., Vulev V. I., Abrahamsson M., Moth-Poulsen K., Lee Tang M., *Chem. Sci.*, **2017**, 8(8), 5488—5496
- [5] Zhao J., Ji S., Guo H., *RSC Adv.*, **2011**, 1(6), 937—950
- [6] Wei Y., Zhou M., Zhou Q., Zhou X., Liu S., Zhang S., Zhang B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19(33), 22049—22060
- [7] Gray V., Dzebo D., Abrahamsson M., Albinsson B., Moth-Poulsen K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16(22), 10345—10352
- [8] Ye C., Zhou L., Wang X., Liang Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(16), 10818—10835
- [9] Parker C., Hatchard C., *P. Soc. Lond. A: Mat.*, **1962**, 269(1339), 574—584

- [10] Bharmoria P., Bildirir H., Moth-Poulsen K., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(18), 6529—6554
- [11] Fan C., Wei L., Niu T., Rao M., Cheng G., Chruma J. J., Wu W., Yang C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(38), 15070—15077
- [12] Sun W., Ronchi A., Zhao T., Han J., Monguzzi A., Duan P., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(40), 14201—14208
- [13] Schmid L., Glaser F., Schaer R., Wenger O. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(2), 963—976
- [14] Lin X., Chen Z., Han Y., Nie C., Xia P., He S., Li J., Wu K., *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(3), 914—919
- [15] Zähringer T. J., Bertrams M. S., Kerzig C., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 10(12), 4568—4573
- [16] Hou L., Olesund A., Thurakkal S., Zhang X., Albinsson B., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(47), 2106198
- [17] Pfund B., Steffen D. M., Schreier M. R., Bertrams M. S., Ye C., Borjesson K., Wenger O. S., Kerzig C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(23), 10468—10476
- [18] Wei Y., Pan K., Cao X., Li Y., Zhou X., Yang C., *CCS Chem.*, **2022**, 4(12), 3852—3863
- [19] Zähringer T. J. B., Moghtader J. A., Bertrams M. S., Roy B., Uji M., Yanai N., Kerzig C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(8), e202215340
- [20] Majek M., Faltermeier U., Dick B., Perez-Ruiz R., Jacobi von Wangelin A., *Chem-Eur. J.*, **2015**, 21(44), 15496—15501
- [21] Harada N., Sasaki Y., Hosoyamada M., Kimizuka N., Yanai N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 133(1), 144—149
- [22] Zhang X., Hou Y., Xiao X., Chen X., Hu M., Geng X., Wang Z., Zhao J., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 417, 213371
- [23] Chen K., Hussain M., Razi S. S., Hou Y., Yildiz E. A., Zhao J., Yaglioglu H. G., Donato M. D., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(20), 14731—14745
- [24] Singhrachford T. N., Castellano F. N., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(20), 5912—5917
- [25] Murakami Y., Motooka A., Enomoto R., Niimi K., Kaiho A., Kiyoyanagi N., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(46), 27134—27143
- [26] Uji M., Harada N., Kimizuka N., Saigo M., Miyata K., Onda K., Yanai N., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(12), 4558—4562
- [27] Olesund A., Johnsson J., Edhborg F., Ghasemi S., Moth-Poulsen K., Albinsson B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(8), 3706—3716
- [28] Han D., Yang X., Han J., Zhou J., Jiao T., Duan P., *Nature Commun.*, **2020**, 11(1), 5659
- [29] Wu Z. X., Zhu Y. J., Wang H. Z., Wang J. A., He Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(11), 20220371(伍泽鑫, 朱渊杰, 王泓中, 王均安, 贺英. 高等学校化学学报, **2022**, 43(11), 20220371)
- [30] Polgar A. M., Hudson Z. M., *Chem. Commun.*, **2021**, 57(82), 10675—10688
- [31] Peng J., Guo X., Jiang X., Zhao D., Ma Y., *Chem. Sci.*, **2016**, 7(2), 1233—1237
- [32] Cao X., Pan K., Miao J., Lv X., Huang Z., Ni F., Yin X., Wei Y., Yang C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(50), 22976—22984
- [33] Liang H., Liu X., Tang L., Mahmood Z., Chen Z., Chen G., Ji S., Huo Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(2), 107515
- [34] Hou Y., Liu Q., Zhao J., *Chem. Commun.*, **2020**, 56(11), 1721—1724
- [35] Hatakeyama T., Shiren K., Nakajima K., Nomura S., Nakatsuka S., Kinoshita K., Ni J., Ono Y., Ikuta T., *Adv. Mater.*, **2016**, 28(14), 2777—2781
- [36] Hua T., Zhan L., Li N., Huang Z., Cao X., Xiao Z., Gong S., Zhou C., Zhong C., Yang C., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 426, 131169
- [37] Hu Y., Miao J., Hua T., Huang Z., Qi Y., Zou Y., Qiu Y., Xia H., Liu H., Cao X., Yang C., *Nat. Photonics*, **2022**, 16(11), 803—810
- [38] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [39] Gao X., Bai S., Fazzi D., Niehaus T., Barbatti M., Thiel W., *J. Chem. Theory Comput.*, **2017**, 13(2), 515—524
- [40] Tao Y., Yuan K., Chen T., Xu P., Li H., Chen R., Zheng C., Zhang L., Huang W., *Adv. Mater.*, **2014**, 26(47), 7931—7958
- [41] Wei Y., Li Y., Li Z., Xu X., Cao X., Zhou X., Yang C., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(24), 19001—19008
- [42] Zhao G., Liu J., Zhou L., Han K. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(30), 8940—8945
- [43] Wang Y., Wang C., Sun M., Zhao P., Fang X., Zhang J., Guo Y., Zhao G., *Adv. Optical Mater.*, **2024**, 12(5), 2301843
- [44] Zhao G., Han K., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(3), 404—413
- [45] Monguzzi A., Mezyk J., Scotognella F., Tubino R., Meinardi F., *Phys. Rev. B*, **2008**, 78(19), 195112
- [46] Haeefele A., Blumhoff J., Khnayzer R. S., Castellano F. N., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3(3), 299—303
- [47] Schmidt T. W., Castellano F. N., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5(22), 4062—4072
- [48] Cheng Y. Y., Füchel B., Khoury T., Clady R. G., Tayebjee M. J., Ekins-Daukes N., Crossley M. J., Schmidt T. W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(12), 1795—1799
- [49] Monguzzi A., Tubino R., Hoseinkhani S., Campione M., Meinardi F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14(13), 4322—4332

(Ed.: Y, K, S)