
清华大学提出极化激元增大有机电致发光效率的新途径

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16157.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

清华大学提出极化激元增大有机电致发光效率的新途径。25%的自旋统计是制约有机电致发光的重要因素，近10年的重要进展是Adachi教授提出的用热活化延迟荧光（TADF）过程来收集电致的三线态激子，从而实现100%的发光效率。近年来，光学微腔内中有机分子聚集体的激子与光子耦合，形成极化激元（Polariton）参与的光物理过程引起了人们的关注，人们发现极化激元可以提升单态裂分效率、实现室温玻色-爱因斯坦凝聚的激光、长程能量转移等。清华大学帅志刚等从理论上报道了一种提升逆系间穿越的新机理，即分子聚集体中三线态激子与谐振腔中的光子耦合所促发的三线态至下极化激元的逆系间穿越。该机理的提出为提升热激活荧光、突破有机发光二极管的激子利用率上限提供了新思路。

论文以Enhanced Reverse Intersystem Crossing Promoted by Triplet Exciton – Photon Coupling为题，于2021年10月13日发表在J Am Chem Soc上。

第一作者为清华大学水木学者欧琪，合作者为美国俄克拉荷马大学理论化学教授邵义汉，论文通信作者为清华大学帅志刚。

极化激元是指光子与其他粒子或准粒子（例如等离激元、声子、激子等）发生强耦合后形成的玻色子。1951年，黄昆在研究离子晶体声子和光子耦合时，写下了著名的黄昆方程，首次提出极化激元的概念并研究了其波矢色散曲线。其后，Hopfield等人将黄昆理论扩展至光子与激子相互作用，提出了激子的极化激元。光学微腔内激子与光子强耦合作用下形成的激子极化激元是近年来极化激元领域研究的热点之一（图1）。目前，科学家们已经开展了多项针对激子极化激元的实验及理论研究，包括操控化学反应、实现远程能量转移、改变电子弛豫速率以及实现极化激元激光。化学所赵永生等曾在Sci Adv

2018上报道用电场控制激子转移从而改变光路的实验，也是基于激子与光子的耦合。

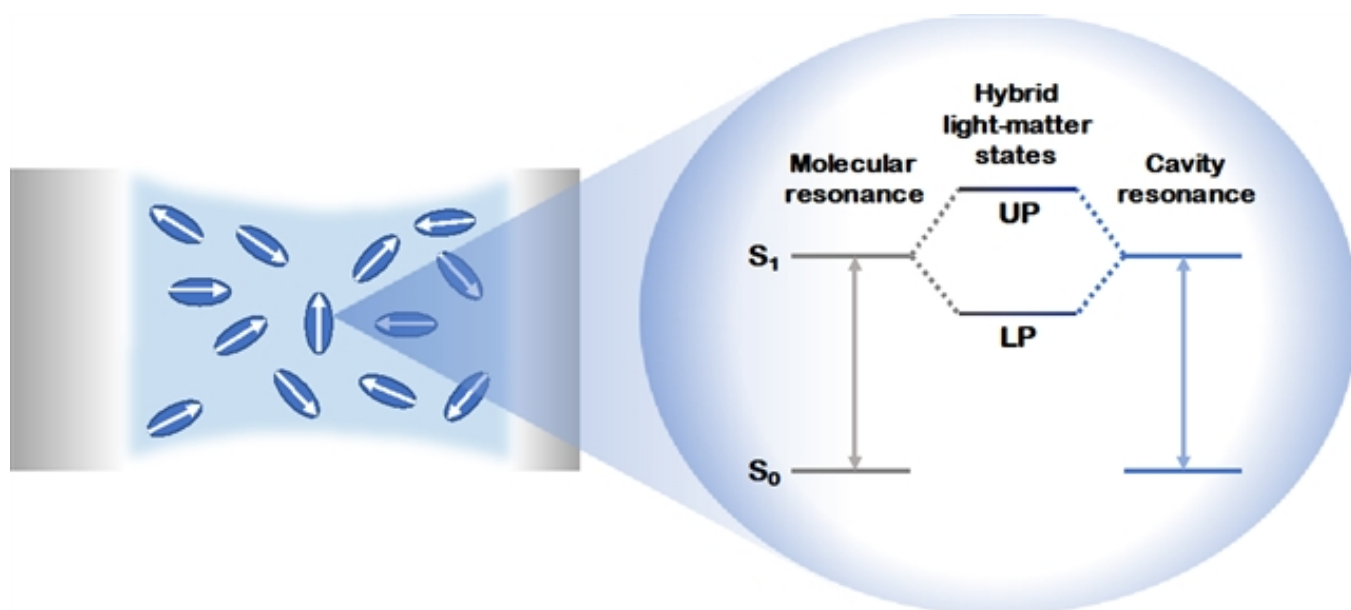


图1：有机光学微腔内激子极化激元形成示意图。

帅志刚从理论上提出用激子极化激元增强逆系间窜越（reverse intersystem crossing, rISC）速率，从而进一步提升电注入条件下的激子利用率，为制备性能更优良的有机发光二极管提供新思路。下极化激元（lower polariton, LP）的能量比激子态能量低，因此LP的参与能够降低三线态上转化能垒，从而实现rISC速率的增强。2019年，加州大学圣地亚哥分校的Yuen-Zhou等指出，由旋轨耦合（spin-orbit coupling, SOC）促发的局域三线态至LP的转化速率反比于与腔模式耦合的分子数 N_{eff} 。对于通常的有机光学微腔，其参与耦合的分子数可至 10^6 ~ 10^7 量级，这使得极化激元对rISC速率的增强效果并不显著（J. Chem. Phys., 2019, 151, 054106）。其机理可由图2(a)表示。

针对三线态至LP的转化问题，帅志刚等提出了该转化过程的新机理，即通过聚集体内相干的三线态激子与腔模式耦合促发的三线态至下极化激元的逆系间窜越过程。在旋轨耦合诱导作用下，分子三线态T1可能具有不可忽略的跃迁偶极矩，此类分子通常具有磷光性质。而由于跃迁偶极矩不为零，此类分子的T1态会与LP的光子部分发生光物质耦合（light-matter coupling, LMC）。聚集体中，与光子耦合的T1态成为相干的三线态激子。理论推导表明，三线态激子与LP的光子分

，从而其耦合强度的平方正比于参与耦合的有效分子数 N_{eff} 。因此，尽管单一分子的三线态与光子的耦合极弱，在有效耦合分子数较大的光学微腔中，此项共享成为一种重要的驱动力，促发三线态至LP的rISC过程。相干的三线态激子与腔模式的耦合通常仍处于弱耦合机制，即不会形成新的极化激元态。此机理由图2(b)表示。

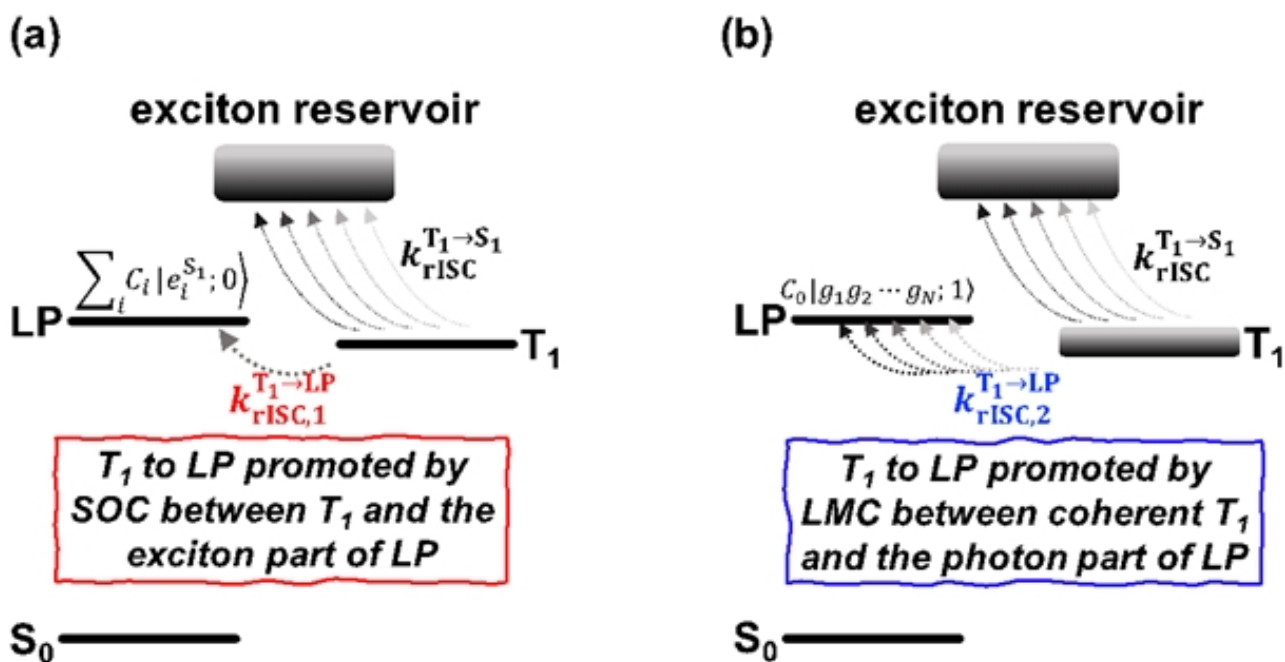


图2：三线态至下极化激元逆系间窜越机理示意图。(a) 局域三线态与下极化激元激子部分的旋轨耦合促发的逆系间窜越过程。(b) 相干三线态激子与下极化激元光子部分的光物质耦合促发的逆系间窜越过程。

根据图2(b)机理，作者利用热振动关联函数（TVCF）速率理论（综述见Shuai, Z, Thermal vibration correlation function formalism for molecular excited state decay rate, Chinese Journal of Chemistry, 2020, 381223）计算了微腔内Erythrosine B (ErB) 分子rISC过程的强化速率，与此前已经报道的实验结果（Stranius et al., Nat. Commun., 2018, 9, 2273）相吻合（如图3所示）。而按照图2(a)中的机理进行计算，结果则远小于实验上测量所得的强化速率。因此，该计算结果印证了文章中所提出的新机理的合理性。

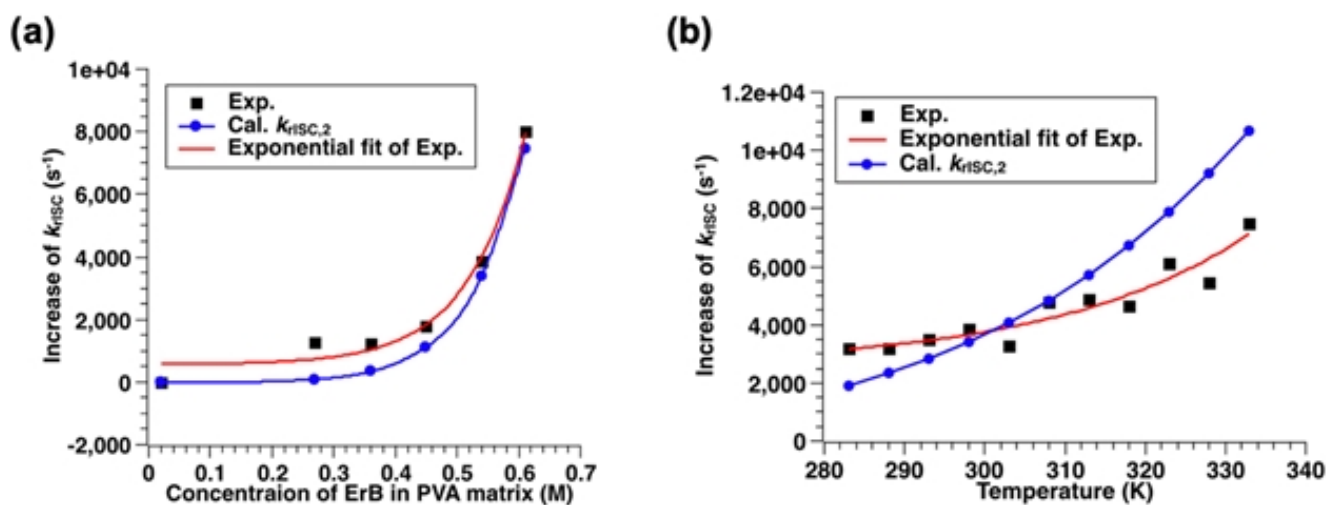


图3：理论计算所得LMC促发三线态至下极化激元rISC速率与实验测得腔内rISC增强速率对比。(a)不同ErB掺杂浓度下理论与实验值对比，温度固定为室温。(b)不同温度下理论与实验值对比，ErB掺杂浓度固定为0.54M。

值得指出的是，尽管文中测试的ErB分子为磷光分子，这种LMC促发的rISC强化效应可能存在于任何三线态跃迁偶极矩不为零的分子中。这一机理的提出将极大拓宽热延迟荧光体系的设计思路，使得原本不具有良好热活化延迟荧光性能的分子在微腔中能够利用三线态激子发光，进而突破有机发光二极管的激子利用率上限，为制备性能更优良的有机发光器件提供新的理念。

该工作得到了国家自然科学基金委科学中心项目分子聚集发光（21788102）和青年科学基金（22003030）以及科技部研发计划（项目编号2017YFA0204501）的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c08881>

作者：帅志刚等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发