

高压下 4CzPN 热激活延迟荧光晶体的荧光寿命缩短*

古雅荣^{1)†} 李龙²⁾ 武敏^{2)‡} 王凯^{2)††}

1) (忻州师范学院电子系, 忻州 034000)

2) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252000)

(2026 年 2 月 16 日收到; 2026 年 3 月 5 日收到修改稿)

热激活延迟荧光材料在固态有机发光二极管中面临严重的效率滚降问题, 这一现象主要源于荧光寿命的延长. 本文通过原位高压光致发光光谱、时间分辨光致发光光谱、红外光谱技术和激发态动力学计算, 系统研究了典型热激活延迟荧光材料 3, 4, 5, 6-四(咔唑-9-基)-1, 2-二氰基苯的光物理性质在压力调制下的变化规律. 结果显示延迟荧光寿命从常压下的 2.62 μs 逐渐缩短, 在压力超过 2.5 GPa 时完全被抑制. 在压缩过程中, 伴随延迟荧光寿命的急剧缩短, 短寿命荧光的寿命同样呈下降趋势. 延迟荧光寿命的缩短是由于压力调制激发态能级从而使系间窜越速率减小、反向系间窜越速率提升所致. 本研究证实, 高压工程可通过调控热激活延迟荧光材料荧光寿命, 为优化有机发光二极管性能提供新型策略.

关键词: 热激活延迟荧光材料, 固态荧光寿命, 高压, 量子力学/分子力学, 有机发光二极管

DOI: 10.7498/aps.75.20260257

CSTR: 32037.14.aps.75.20260257

1 引言

热激活延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料凭借反向系间窜越过程实现单线态与三线态激子的双重利用, 而无需重金属原子即可潜在实现 100% 的内量子效率, 已成为有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 领域极具前景的发光材料体系^[1-6]. 然而, 目前基于 TADF 材料的 OLEDs 在实际应用中面临严峻的挑战: 固态条件下的严重效率滚降. 这种效率衰减主要归因于延迟荧光寿命的延长, 进而导致非辐射衰减路径增强与猝灭效应加剧^[4,7,8]. 为解决这一问题, 研究人员已探索多种策略, 包括分子设计优化^[9,10]、主客体工程^[11] 以及电场等外部刺激

的引入^[12]. 尽管这些方法取得了一定成效, 但往往涉及复杂的合成流程, 或在荧光寿命调控方面效果有限. 因此, 开发调控固态 TADF 材料荧光寿命的创新方法迫在眉睫.

高压技术已被广泛应用于极端条件下材料结构与电子性质的研究^[13-16]. 通过施加压力, 可改变材料的分子堆积方式、分子间相互作用及电子态, 进而显著影响其光物理性质. 具体而言, 压力可诱导单线态与三线态能级偏移, 并调控内转换与系间窜越速率^[13]. 这些变化有望缩短荧光寿命, 从而提升固态发光效率.

3, 4, 5, 6-四(咔唑-9-基)-1, 2-二氰基苯 (4CzPN) 是典型的 TADF 有机分子, 具有扭曲的给体-受体型分子结构, 其中咔唑单元作为电子给体, 二氰基苯单元作为电子受体^[1]. 其分子结构中, 2 个吸电

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 12304266, 12304262)、山西省应用基础研究计划 (批准号: 202103021223361) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2024QA156) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guyr1990@163.com

‡ 通信作者. E-mail: wumin@lcu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: kaiwang@lcu.edu.cn

子氰基与 4 个给电子咔唑单元连接于苯环连接体上 (图 1). 本研究通过原位高压荧光光谱、时间分辨光谱测试、红外光谱测试和激发态动力学理论计算, 系统探究了 4CzPN 的压力诱导发光行为. 原位高压荧光光谱数据表明, 高压下 4CzPN 的荧光发射峰呈现红移现象; 时间分辨光谱数据显示, 压力在 0—2.5 GPa 范围内时, 延迟荧光寿命逐渐缩短, 超过 2.5 GPa 后延迟荧光消失. 为深入分析荧光发射变化的本质, 本研究结合了红外光谱测试与激发态动力学理论计算, 从结构本质视角为 4CzPN 晶体有趣的力学响应行为提供了深刻见解.

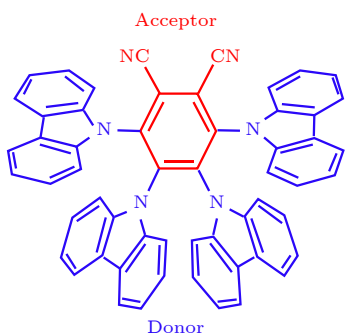


图 1 4CzPN 的化学结构
Fig. 1. Chemical structure of 4CzPN.

2 实验部分

2.1 样品制备与高压生成

4CzPN 从西安宝莱特科技有限公司购得, 直接使用. 采用对称型金刚石对顶砧来产生高压. T301 钢垫圈预先压凹至 40 μm 厚. 样品被装入垫圈上 150 μm 大小的孔中. 根据 R1 红宝石荧光法, 将一个小红宝石球放入孔中进行原位压力标定. 在高压光致发光和红外测试中, 使用浓四氯化碳 (Aldrich) 作为传压介质.

2.2 光学测试

使用 355 nm 的紫外 DPSS 激光器进行光致发光测量 (Light & Microvision 工业技术有限公司). 光纤光谱仪为 Ocean Optics QE65 Pro 光谱仪. 样品的光致发光显微图像是通过装在光路中的佳能相机捕获的. 在 375 nm 激光激发下, 通过爱丁堡 FLS1000 光致发光光谱仪收集时间分辨光致发光数据. 所测光致发光衰减曲线采用双指数函数进行拟合. 通过岛津 (SHIMADZU) 公司的 IRTracer-100

型显微镜光谱仪, 利用液氮冷却的探测器检测到了红外吸收模式.

2.3 单晶 X 射线衍射

4CzPN 单晶通过在二氯甲烷/正己烷体系中采用缓慢溶剂蒸发法生长而成. 衍射实验在 Rigaku R-Axis RAPID 衍射仪上进行, 该衍射仪配备有 $\text{Mo-K}\alpha$ 作为入射光源, 并使用 RAPID AUTO 控制软件在室温下进行. 晶体结构通过直接法求解, 并使用 Olex2 软件通过全矩阵最小二乘法进行精修. 非氢原子采用各向异性热参数进行精修. 在将氢原子置于各自母原子的理想位置后, 将其设定为附着在母原子上.

2.4 理论计算细节

4CzPN 的初始单晶结构源自通过在二氯甲烷/正己烷体系中采用缓慢溶剂蒸发法生长的单晶. 基于第一性原理平面波赝势密度泛函理论^[17] (在 CASTEP 软件包^[18] 中实现), 对 4CzPN 在不同压力下的晶体几何结构进行了优化. 计算中采用了 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 的广义梯度近似泛函^[19]. 能量截断值为 650 eV. 总能量、最大力、最大应力、最大位移和自洽场迭代的收敛水平均设置为 fine. 通过 DFT 和 TDDFT (分别采用 B3LYP 泛函) 获得了 4CzPN 在基态和激发态的几何结构. 基于从 DFT-D 计算中获得的晶体结构, 我们为处于常压和高压下的每个 4CzPN 晶体建立了量子力学/分子力学 (QM/MM) 模型. 该 QM/MM 模型通过从晶体中切割出 $3 \times 1 \times 2$ 的簇来构建. 中心分子 (94 个原子) 被视为 QM 区域, 其余均为 MM 分子 (2256 个原子). 在 QM/MM 模拟过程中, 对 QM 分子进行几何优化, 而 MM 分子则保持固定. 采用通用力场 (UFF) 来描述分子力, 同时应用电子嵌入法来描述 QM/MM 界面的耦合^[20]. 在该模型中, QM 区域和 MM 区域通过电子嵌入相互作用. 来自 MM 区域的部分电荷被纳入 QM 哈密顿量, 这能更准确地描述静电相互作用, 此外还使波函数能够对 MM 区域的电荷分布作出响应. 上述所有计算均使用 Gaussian 16 程序在 B3LYP/6-31g(d) 水平下完成^[21]. 自旋轨道耦合 (spin-orbital coupling, SOC) 是使用 BDF 计算的^[22]. k_{RISC} 和 k_{ISC} 均使用 MOMAP (分子材料性质预测包) 程序计算的^[23-25]. 反向系间窜越速率的核心公式为

$$k_{\text{RISC}} = C \cdot \text{SOC}^2 \cdot \frac{1}{\Delta E_{\text{ST}}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right),$$

其中, C 为体系特征常数, k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度. 系间窜越速率的核心公式为

$$k_{\text{ISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \text{SOC}^2 \cdot \rho(T_1),$$

其中 $\rho(T_1)$ 为 T_1 态密度.

3 结果与讨论

常压下, 4CzPN 晶体呈现明亮的黄色发射, 最大发射波长 λ_{em} 为 580 nm, 对应 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁. 通过原位高压荧光光谱测试获得了压力诱导的发光响应特性 (图 2(a)). 压缩过程中, 荧光发射强度持续下降 (图 2(b)), 这一现象可归因于非辐射跃迁过程的增强 [26,27]. 理论计算能级数据显示, 随着压力升高, S_2 能级与 S_1 能级逐渐趋近 (补充材料表 S1 (online)), 导致 S_1 能级的能量更易通过内转换等非辐射过程耗散, 进而引发荧光发射强度降低. 伴随强度变化, 荧光最大发射波长在压力达到 10.56 GPa 时累计红移约 130 nm (图 2(c)), 通过线性拟合得到发射波长的压力系数为 9.6 nm/GPa. 发射波长红移源于 S_1 能级的降低, 而能级变化是荧光发射寿命复杂演化的关键原因. 荧光照片直观

呈现了 4CzPN 晶体的颜色随压力的变化过程: 卸压后, 所有荧光发射光谱均恢复至初始波长, 表明其具有可逆的压致变色效应. 荧光发射颜色从黄色逐步转变为红色 (图 2(a)), 最终样品颜色从红黄渐变至黑色. 螺旋桨状发光分子的红移现象可能源于压力诱导的构象平面化 [28]. 通过不同压力下的结构优化数据显示, 扭转角 1 与扭转角 3 随压力升高而减小 (补充材料图 S1 (online)), 表明这些位置的咪唑环平面更倾向于与二氰基苯环平面共平面, 证实了上述推测. 而咪唑给体与二氰基苯受体之间扭转角 1 和 3 的减小, 也将意味着分子内电荷转移作用增强, 从而为激发态能级降低、自旋轨道耦合的增强提供可能.

为探究荧光发射衰减寿命的变化规律, 本研究测试了不同时间范围内 4CzPN 晶体的高压荧光发射衰减曲线. 在 0—300 ns 时间范围内, 荧光发射衰减仅发生一次 (图 3(a)); 而在 0—100 μs 时间范围内, 出现两次荧光发射衰减过程 (图 3(b)). 显然, 第 1 次衰减为短寿命组分, 第 2 次为长寿命组分. 采用双指数函数对不同压力、不同时间范围内的发射衰减曲线进行拟合, 平均寿命以强度加权寿命 τ_{iw} 表示, 其计算公式为 $\tau_{\text{iw}} = (A\tau_1^2 + B\tau_2^2) / (A\tau_1 + B\tau_2)$ [29,30]. 常压下, 平均短寿命为 28.93 ns, 平均

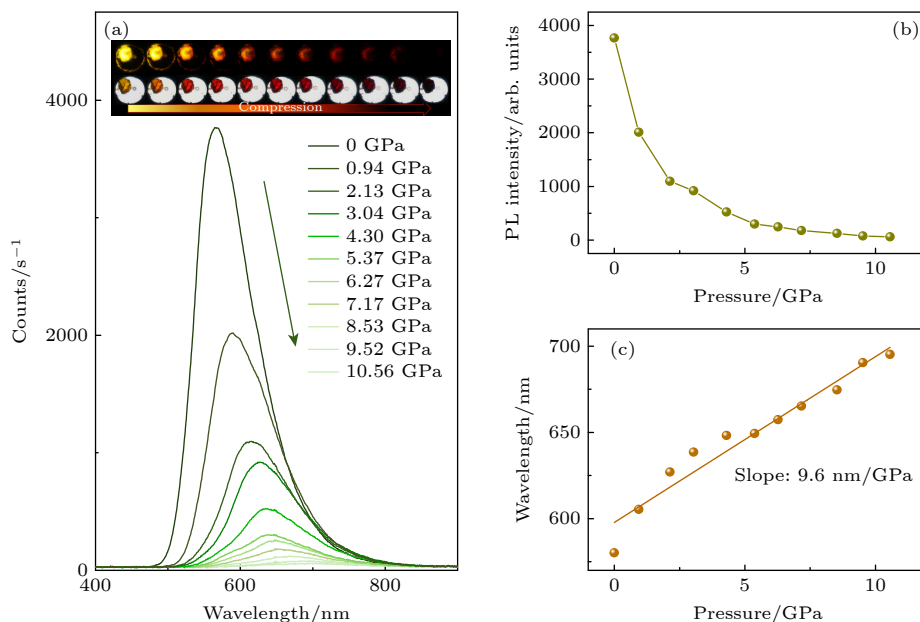


图 2 (a) 4CzPN 的高压 PL 发射光谱. 插图为压力升高过程中对应的 PL 发光照片; (b) 4CzPN 的 PL 发射强度随压力的变化; (c) 4CzPN 的发射波长随压力的变化, 橙色线条表示数据的线性拟合, 以获得发射波长的压力系数

Fig. 2. (a) Pressure-dependent PL emissions of 4CzPN. Insets illustrate the corresponding PL micrographs with increasing pressure; (b) pressure-dependent PL emission intensity of 4CzPN; (c) pressure-dependent emission wavelengths of 4CzPN, orange lines represent linear fittings of the data to achieve pressure coefficients of emission wavelengths.

长寿命为 2.62 μs , 其中短寿命荧光发射归属于瞬时荧光, 长寿命荧光发射则归属于延迟荧光. 压缩初期, 平均短寿命组分急剧下降 (图 3(b) 插图); 平均长寿命组分逐渐缩短, 在压力超过 2.5 GPa 时完全消失 (图 3(b) 插图). 延迟荧光寿命的缩短可能是由于三重态非辐射衰变增加所致. 基于量子力学和分子力学 (QM/MM) 模型的激发态动力学计算被用于探究发光动力学过程. 从图 3(c)、补充材料表 S1 (online) 可以看出, 高压下单重态 S_1 、三重态 T_1 能级均呈降低趋势, 且二者能级差 ΔE_{ST} 增大. 同时, 自旋轨道耦合 (SOC) 作用显著增强. 对于反向系间窜越速率 k_{RISC} , SOC 的平方项增幅为主要正贡献, 其产生的提升效应完全抵消了 ΔE_{ST} 增大导致的 $1/\Delta E_{ST}$ 与热激活项 $\exp(-\Delta E_{ST}/k_B T)$ 的减小效应, 最终实现 k_{RISC} 从常压下的 8.0608 s^{-1} 显著提升至高压下的 21.6640 s^{-1} . 对于系间窜越速率 k_{ISC} , 其变化并非仅由 SOC 决定, 更核心的是压力诱导分子构象平面化, 导致 T_1 态密度 $\rho(T_1)$ 显著降低. 尽管 SOC 增大会带来 k_{ISC} 的小幅提升, 但该

效应远小于 T_1 态密度降低引发的抑制效应, 最终表现为 k_{ISC} 整体下降. 因此, 三重态非辐射衰变的增大主要源于 T_1 到 S_1 的反向系间窜越速率 k_{RISC} 提升, 以及 S_1 到 T_1 的系间窜越速率 k_{ISC} 降低的协同作用, 最终导致延迟荧光寿命的缩短 [31].

如图 4 所示, 所有红外吸收峰均向高波数移动, 这一现象会促进非辐射过程. 1370—1530 cm^{-1} 范围内的吸收带归属于 4CzPN 咔唑片段的 C—H 摇摆振动 ($\delta(\text{C—H})$). 压缩过程中, C—H 键的红外吸收峰呈现蓝移, 表明随着 C—H 键被压缩缩短, 振动增强, 分子间相互作用加剧. 2230 cm^{-1} 处的吸收带为氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的伸缩振动 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 是氰基键的特征吸收峰 [32]. 3000—3100 cm^{-1} 范围内的吸收带归属于咔唑片段的 C—H 伸缩振动 ($\nu(\text{C—H})$) [33]. 压力升高使分子间距减小, C—H 键压缩振动增强导致 3087 cm^{-1} 处 $\nu(\text{C—H})$ 吸收峰增强并蓝移 [34], 这一结构变化同时引发分子构象平面化与电子结构调整, 进而调控激发态能级与自旋轨道耦合作用, 引起非辐射跃迁速率的变化,

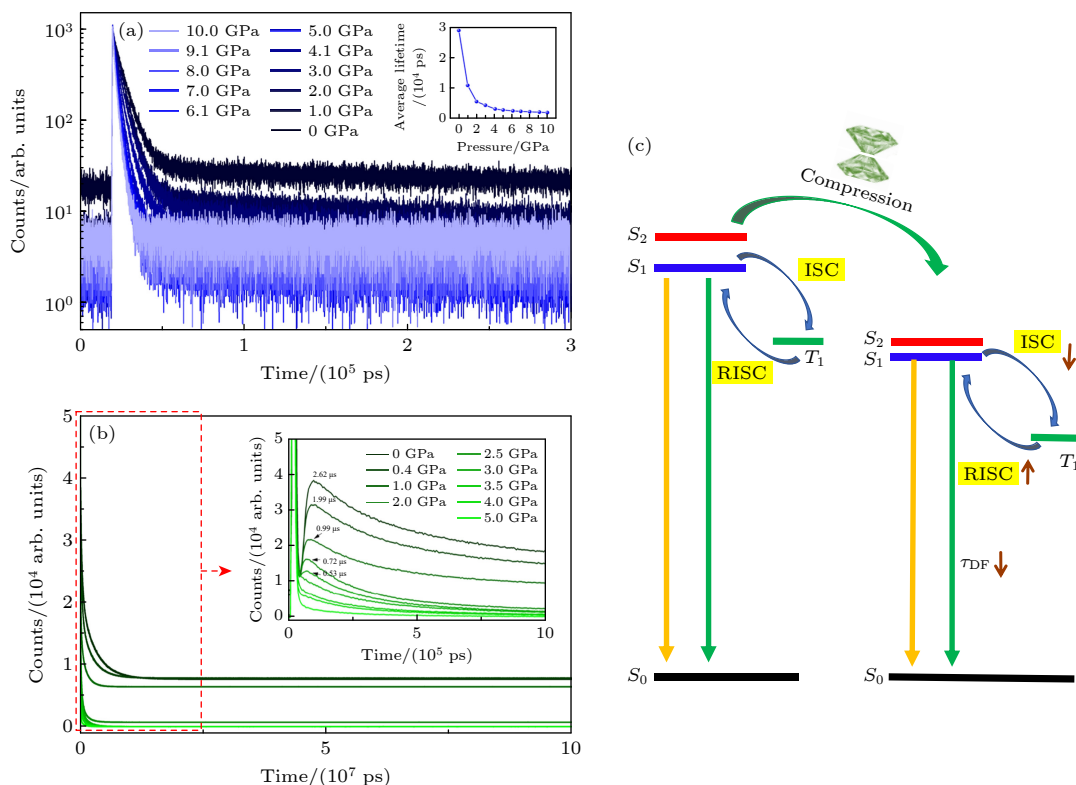


图 3 (a) 4CzPN 晶体在 0—300 ns 时间范围内的高压荧光发射衰减曲线, 插图为平均短寿命随压力升高的变化趋势; (b) 4CzPN 晶体在 0—100 μs 时间范围内的高压荧光发射衰减曲线, 插图为 0—1 μs 范围内的局部放大图; (c) 高压下延迟荧光寿命 (τ_{DF}) 机理图

Fig. 3. (a) High pressure PL decay curves of the 4CzPN crystals in the time range of 0–300 ns, inset is the change of average short PL lifetime with increasing pressure; (b) high pressure PL decay curves of the 4CzPN crystals in the time range of 0–100 μs , inset is the local enlargement within the 0–1 μs range; (c) the mechanism diagram of delayed fluorescence lifetime (τ_{DF}) under high pressure.

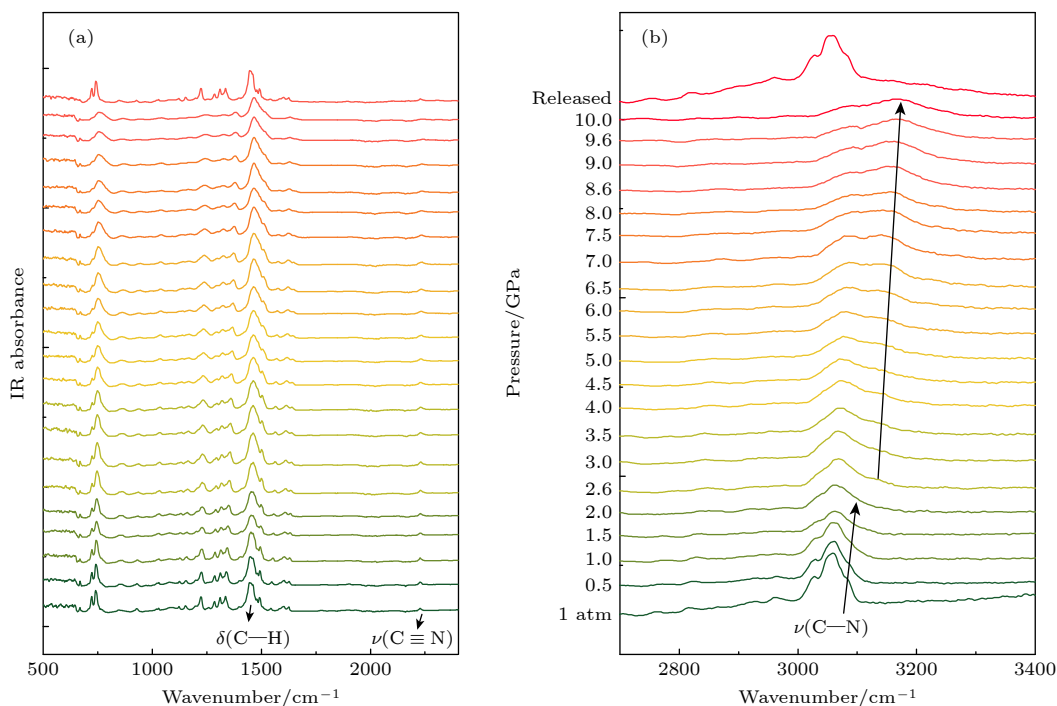


图 4 4CzPN 在 500—2400 cm^{-1} (a) 与 2700—3400 cm^{-1} (b) 波数范围内的高压红外光谱

Fig. 4. High pressure IR spectra of 4CzPN in the wavenumber region of 500–2400 cm^{-1} (a) and 2700–3400 cm^{-1} (b).

最终导致延迟荧光寿命减小. 当压力超过 2.6 GPa 时, 电子结构的改变进一步调控激发态动力学过程, 使系间窜越与反向系间窜越速率的协同变化达到临界状态, 最终导致延迟荧光完全被抑制. 压力释放后, 红外光谱中的所有吸收峰均完全恢复至初始状态. 为卸压后荧光光谱的恢复提供结构依据.

4 结 论

本文发现 4CzPN 晶体在高压下呈现显著的荧光发射寿命缩短与发射峰红移现象. 时间分辨测试结果表明, 延迟荧光寿命从常压下的 2.62 μs 逐渐缩短, 在压力超过 2.5 GPa 时完全被抑制; 压缩过程中, 伴随延迟荧光寿命的急剧下降, 短寿命同步缩短. 延迟荧光寿命的缩短源于系间窜越速率降低和反向系间窜越速率增大的协同作用. 发射峰红移则由压力诱导的构象部分平面化导致. 红外光谱分析表明, 高压下所有红外吸收峰向高波数移动, 会促进非辐射过程, 进而降低荧光发射强度. 本研究证实了高压工程在调控 TADF 材料荧光寿命、优化 OLEDs 性能方面的有效性, 且压力依赖型发光材料的应用潜力远不止于此. 这类压力依赖型 TADF 材料还可与光催化、生物成像等领域结合, 通过压力调控材料的激发态动力学过程, 优化光催化反应

效率, 或实现生物体内的压力响应型荧光成像, 为生物医学检测提供新型工具. 未来可进一步结合分子设计与高压工程, 开发更多具有宽压力响应范围、高灵敏度的压力依赖型发光材料, 推动其在多领域的实际应用.

感谢鸿之微科技提供的 MOMAP 程序技术交流支持及计算设备支持.

参考文献

- [1] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [2] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photonics* **6** 253
- [3] Song S H, Ge F Q, Panariti D, Zhao A P, Yu S H, Wang Z J, Geng H, Zhao J Z, Barbon A, Fu H B 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **137** e202418097
- [4] Diesing S, Zhang L, Zysman-Colman E, Samuel I D W 2024 *Nature* **627** 747
- [5] Li X N, Fu S Y, Xie Y J, Li Z 2023 *Rep. Prog. Phys.* **86** 096501
- [6] Yao L, Yang B, Ma Y G 2014 *Sci. China Chem.* **57** 335
- [7] Murawski C, Leo K, Gather M C 2013 *Adv. Mater.* **25** 6801
- [8] Kim J U, Park I S, Chan C Y, Tanaka M, Tsuchiya Y, Nakanotani H, Adachi C 2020 *Nat. Commun.* **11** 1765
- [9] Wong M Y, Zysman-Colman E 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605444
- [10] Zobel J P, Wernbacher A M, Gonzalez L 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202217620
- [11] Wu T L, Huang M J, Lin C C, Huang P Y, Chou T Y, Chen-

- Cheng R W, Lin H W, Liu R S, Cheng C H 2018 *Nat. Photonics* **12** 235
- [12] Kaji H, Suzuki H, Fukushima T, Shizu K, Suzuki K, Kubo S, Komino T, Oiwa H, Suzuki F, Wakamiya A 2015 *Nat. Commun.* **6** 8476
- [13] Guo S H, Zhan Y Q, Lü X J 2025 *Matter Radiat. Extremes* **10** 033802
- [14] Guo H W, Liu R, Wang L R, Cui J X, Song B, Wang K, Liu B B, Zou B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030701 (in Chinese) [郭宏伟, 刘然, 王玲瑞, 崔金星, 宋波, 王凯, 刘冰冰, 邹勃 2017 物理学报 **66** 030701]
- [15] Wang J L, Zhang L J, Liu Q J, Chen Y Z, Shen R, He Z, Tang B, Liu X R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 166201 (in Chinese) [王君龙, 张林基, 刘其军, 陈元正, 沈如, 何竹, 唐斌, 刘秀茹 2017 物理学报 **66** 166201]
- [16] Feng Y J, Chen Y P, Wang L Y, et al. 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 063201
- [17] Kohn W, Hohenberg P 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [18] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Zeitschrift für Kristallographie* **220** 567
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Vreven T, Byun K S, Komáromi I, Dapprich S, Montgomery J A, Morokuma K, Frisch M J 2006 *J. Chem. Theory Comput.* **2** 815
- [21] 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 Inc. Wallingford CT* 2016
- [22] Li Z D, Suo B B, Zhang Y, Xiao Y L, Liu W J 2013 *Mol. Phys.* **111** 3741
- [23] Shuai Z G 2020 *Chin. J. Chem.* **38** 1223
- [24] Shuai Z G, Peng Q. 2014 *Phys. Rep.* **537** 123
- [25] Peng Q, Niu Y L, Shi Q H, Gao X, Shuai Z G 2013 *J. Chem. Theory Comput.* **9** 1132
- [26] Zhang X Y, Lu T, Zhou C J, Liu H C, Wen Y T, Shen Y, Li B, Zhang S T, Yang B 2021 *CCS Chem.* **4** 806
- [27] Zhao C Y, Ding Z P, Zhang Y B, Ni Z G, Li S J, Gong S L, Zou B, Wang K, Yu L 2023 *Chem. Sci.* **14** 1089
- [28] Gu Y R, Sun X N, Wu M, Wang K 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 17264
- [29] Thor W, Bünzli J C G, Wong K L, Tanner P A 2024 *Adv. Photon. Res.* **6** 2400081
- [30] Li Y H, Natakorn S, Chen Y, Safar M, Cunningham M, Tian J S, Li D D U 2020 *Front. Phys.* **8** 576862
- [31] Xu Y W, Xu P, Hu D H, Ma Y G. 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 1030
- [32] Liu J S, Feng R R, Zhou L, Gai F, Zhang W K 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 9745
- [33] Gu Y R, Wang K, Dai Y X, Xiao G J, Ma Y G, Qiao Y C, Zou B 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4191
- [34] Wang Y Y, Xiong Z P, Wang Y N, et al. 2025 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **64** e202420502

Fluorescence lifetime shortening in 4CzPN TADF crystal under high pressure^{*}

GU Yarong^{1)†} LI Long²⁾ WU Min^{2)‡} WANG Kai^{2)††}

1) (Department of Electronics, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, China)

2) (School of Physics Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China)

(Received 16 February 2026; revised manuscript received 5 March 2026)

Abstract

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials enable nearly 100% internal quantum efficiency in organic light-emitting diodes (OLEDs) by harvesting both singlet and triplet excitons via reverse intersystem crossing (RISC). However, their practical application is severely hindered by the efficiency roll-off

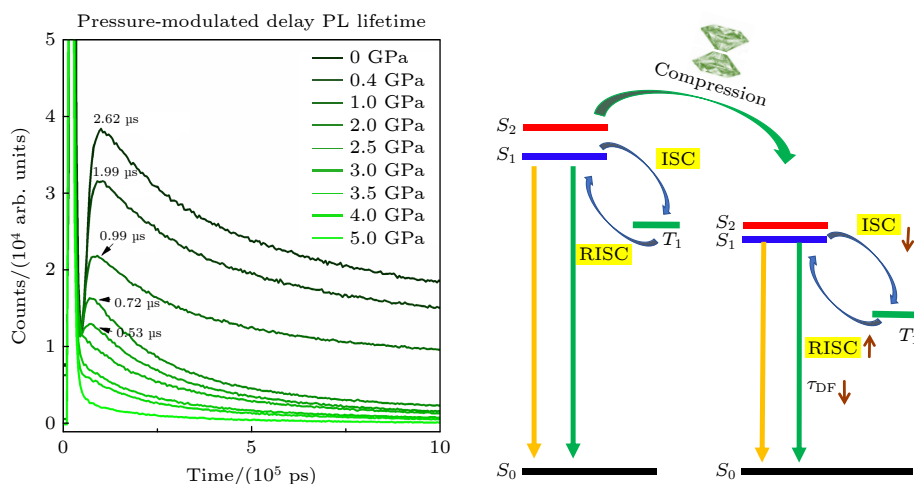
^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12304266, 12304262), the Applied Basic Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202103021223361), and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2024QA156).

[†] Corresponding author. E-mail: guyr1990@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: wumin@lcu.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: kaiwang@lcu.edu.cn

caused by prolonged delayed fluorescence lifetime, which enhances non-radiative decay and exciton quenching. Traditional modulation methods including molecular design and host-guest engineering suffer from complex synthesis and limited lifetime tuning effects. High-pressure engineering, as a powerful tool to regulate molecular packing and electronic structures, provides a feasible strategy to solve this problem. Herein, we systematically studied the pressure-dependent photophysical properties of 3,4,5,6-tetrakis(carbazol-9-yl)-1,2-dicyanobenzene (4CzPN), a typical donor-acceptor TADF crystal, using in-situ high-pressure photoluminescence (PL), time-resolved PL, infrared (IR) spectroscopy and quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) calculations. Under compression, the PL intensity continuously decreases due to strengthened non-radiative transitions, while the emission peak shows a remarkable red-shift of approximately 130 nm up to 10.56 GPa, originating from pressure-induced molecular conformational planarization and enhanced intramolecular charge transfer. The luminescence color changes from bright yellow to red and recovers completely after pressure release, demonstrating reversible piezochromism. Time-resolved spectra reveal that the delayed fluorescence lifetime shortens from 2.62 μs at ambient pressure to full quenching above 2.5 GPa, accompanied by a synchronous decrease in prompt fluorescence lifetime. Excited-state dynamic calculations illustrate that high pressure elevates spin orbit coupling (SOC) and enlarges the singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}). The increased SOC dominates the accelerated RISC rate, whereas the reduced T_1 state density induced by molecular planarization significantly suppresses the intersystem crossing (ISC) rate. The synergy of enhanced RISC and weakened ISC directly accounts for the shortened delayed fluorescence lifetime. High-pressure IR spectra show that all characteristic absorption peaks blue-shift with increasing pressure, indicating compressed bond lengths and strengthened intermolecular interactions, which promote non-radiative relaxation and reduce PL intensity. The reversible IR spectral changes confirm the structural stability of 4CzPN crystals during pressure cycles. This work proves that high-pressure engineering can effectively modulate the fluorescence lifetime and luminescence behavior of TADF materials by tuning excited-state dynamics and molecular structures. The suppression of delayed fluorescence lifetime alleviates the efficiency roll-off of OLEDs, offering a novel approach for optimizing organic optoelectronic devices and developing pressure-responsive luminescent materials.



Keywords: thermally activated delayed fluorescence materials, solid state fluorescence lifetime, high pressure, quantum mechanics and molecular mechanics, organic light-emitting diode

DOI: [10.7498/aps.75.20260257](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260257)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260257](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260257)

高压下4CzPN热激活延迟荧光晶体的荧光寿命缩短

古雅荣 李龙 武敏 王凯

Fluorescence lifetime shortening in 4CzPN TADF crystal under high pressure

GU Yarong LI Long WU Min WANG Kai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 130903 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260257

CSTR: 32037.14.aps.75.20260257

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260257>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于BCPO发光材料近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

物理学报. 2024, 73(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231301>

固态色心高压下量子磁探测研究进展

Research progress of quantum magnetic sensing of solid-state color centers under high pressure

物理学报. 2026, 75(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251370>

高压下三元半导体 $\text{Al}_4\text{In}_2\text{N}_6$ 结构、弹性及电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure, elasticity, and electronic properties of ternary semiconductor $\text{Al}_4\text{In}_2\text{N}_6$ under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250287>

Eu^{2+} 掺杂 Si_3N_4 纳米线的高压荧光特性及其光学压力传感

High-pressure luminescence properties of Eu^{2+} -doped Si_3N_4 nanowires and their application in optical pressure sensing

物理学报. 2026, 75(3): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251340>

高压下 HfS_2 的光电性质

Photoelectric properties of HfS_2 under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250893>

高压下二维材料结构和光电性能研究进展

Recent progress of structures and photoelectric properties of two-dimensional materials under high pressure

物理学报. 2025, 74(20): 200701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251034>