

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Основной целью работы является разработка новых узкополосных MR-TADF-эмиттеров для применения их в качестве эмиттеров в OLED. Для достижения этой цели требовалось провести массовый скрининг молекулярных структур на основе бор-азотных гетероциклов с помощью квантово-химических методов. В результате наших исследований квантово-химическими методами были изучены основные и возбужденные состояния рассматриваемых красителей, предложены корреляции структура-свойства, выбраны наиболее перспективные эмиттеры. С помощью теории функционала плотности (DFT) и зависящего от времени DFT (TD-DFT) с использованием метода B3LYP в базисе 6-31g (d, p) в программе Gaussian 16, были оптимизированы геометрии основного и возбужденных S_1 , T_1 состояний, исследуемых структур, наибольшее согласие с экспериментальными данными наблюдается при использовании оптимизированного S_1 и энергии T_1 из вертикальных переходов, все расчеты проведены в газовой фазе. Также для обучения нейронной сети, проводился расчет свойств уже известных молекул, для дальнейшего предсказания рассчитанных свойств. Данные полученные с помощью нейронной сети согласуются с результатами квантово-химических расчетов.

2. Тема работы

Квантово-химическое моделирование мультрезонансных TADF-эмиттеров на основе аннелированных азаборининов

3. Состав коллектива

- Мостович Евгений Алексеевич, к.х.н., зав. Лаб. НХТ ФЕН НГУ
- Таракановская Дарья Денисовна, лаборант НХТ ФЕН НГУ

4. Грантовая поддержка

- Работа была выполнена в рамках проекта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации No FSUS-2021-0014

5. Научное содержание работы

5.1 Постановка задачи

Целью данной работы является разработка новых MR-TADF-эмиттеров на основе бор-азотных ароматических соединений с применением квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности и создание нового инструмента поиска таких эмиттеров с помощью средств искусственного интеллекта. Для этого потребовалось сформировать пул MR-TADF-эмиттеров на основе азаборининов и смоделировать их оптоэлектронные свойства с помощью теории функционала плотности. Изучить влияние структуры изучаемых молекул на их оптоэлектронные свойства. Выявить молекулы-кандидаты для дальнейшего синтеза и проверки их экспериментальных свойств. А также разработать инструмент ускоренного поиска MR-TADF-эмиттеров на основе средств искусственного интеллекта.

5.2. Современное состояние проблемы:

Органические светоизлучающие диоды (OLED) используются в дисплеях нового и будущих поколений и технологиях полупроводникового освещения благодаря высокой яркости, высокой контрастности, широкого диапазона рабочих температур, широкого угла обзора и гибкости. [1] Квантовая эффективность электролюминесценции (ЭЛ) является наиболее важным параметром для OLED-устройства и, в частности, EQE (внутренняя квантовая эффективность).

Количество синглетных экситонов, возникающих в результате прямой рекомбинации носителей заряда в OLED, ограничено 25%, остальные 75% событий приводят к возникновению триплетных экситонов, которые для органических эмиттеров обычно не излучают при комнатной температуре. Тем не менее, высокая внешняя квантовая эффективность может быть достигнута за счет использования фосфоресцирующих комплексов иридия или платины. [2] Однако фосфоресцентные эмиттеры часто подвержены деградации [3], также необходимые редкоземельные металлы обладают высокой стоимостью и могут быть токсичными. Поэтому поиск новых эмиссионных материалов для OLED на основе полностью органических соединений является значимой научной задачей современной химии и органической электроники.

Эффективность органических светоизлучающих диодов (OLED) быстро возросла с появлением эмиттеров с замедленной термически-активированной флуоресценцией (TADF), которые могут использовать триплетные экситоны, достигая 100% внутренней квантовой эффективности (IQE). [4; 5] Минимизация синглет-триплетной энергетической разницы требует минимизации обменной энергии между синглетным и триплетным состояниями. Её можно минимизировать, уменьшая перекрытие между ВЗМО и НСМО-орбиталями, что достигается за счет пространственного разделения этих граничных орбиталей, например, как в молекулах, содержащих электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты. [6–8] Однако последующая релаксация, вызванная нежестким строением таких структур, обычно усиливает изменение конформации и приводит к появлению множества колебательно-вращательных уровней и уширению спектра излучения с шириной на полувысоте (FWHM) > 70 нм, что не подходит для коммерческого применения в дисплеях, т.к. широкие спектры излучения OLED нарушают идеальные цветовые координаты. [9]

Natakeyama *et al.* предложил новый подход к молекулярному дизайну TADF-эмиттеров основанный на эффекте мультирезонанса (MR). MR-TADF-эмиттер названием DABNA-1 продемонстрировал чистое синее излучение с максимумом на 459 нм, внешней квантовой эффективностью (EQE) 13,5% и FWHM = 28 нм. [10]

Для MR - структур характерно прямое сопряжение электрон-акцепторных и электрон-донорных атомов, например бора и азота, приводящее к эффекту мультирезонанса. Локализация электронной плотности возбужденных состояний на ближайшем окружении, и особенно на отдельных атомах, напоминающую локально возбужденные состояния, что в сочетании с жесткой ароматической структурой приводит к узким спектральным линиям и близким к 100% квантовым выходам фотолюминесценции (Φ_{PL}). [11; 12]

Несмотря на активное изучение таких эмиттеров, на сегодняшний день актуальным является ускоренный поиск новых MR-TADF-эмиттеров и цифровое моделирование их оптоэлектронных свойств. Основы молекулярного дизайна новых MR-TADF-эмиттеров включают в себя три последовательных этапа: (1) проектирование и выбор молекул, с желаемыми электронными свойствами, (2) проведение расчетов на основе теории функционала плотности (DFT) и (3) синтез молекул и изучение свойств устройств оптоэлектроники на их основе. Поскольку данные этапы являются дорогостоящими и времязатратными для выполнения с многочисленными материалами-кандидатами, в нашем исследовании мы хотим построить модель на основе искусственного интеллекта, позволяющую сделать проектирование новых мультирезонансных соединений быстрее.

1. Volz D. et al. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – № 4. – P. 1988-2011.
2. Baldo M.A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices // *Nature*. – 1998. – V. 395. – № 6698. – P. 151-154.
3. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* / ed. H. Yersin. – Wiley, 2007.
4. Dias F.B. et al. Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – № 27. – P. 3707-3714.
5. Chen Z. et al. Single-Molecular White-Light Emitters and Their Potential WOLED Applications // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – № 11. – P. 1903269.
6. Chen T. et al. Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 10923.
7. Yu Y.-J. et al. Harvesting triplet excitons for near-infrared electroluminescence via thermally activated delayed fluorescence channel // *iScience*. – 2021. – V. 24. – № 2. – P. 102123.
8. Data P., Takeda Y. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2019. – V. 14. – № 10. – P. 1613-1636.
9. Data P. et al. Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Compounds as Green-to-Red/NIR Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – № 19. – P. 5739-5744.
10. Hatakeyama T. et al. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – № 14. – P. 2777-2781.
11. Liu G. et al. Facile synthesis of multi-resonance ultra-pure-green TADF emitters based on bridged diarylamine derivatives for efficient OLEDs with narrow emission // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – V. 9. – № 26. – P. 8308-8313.
12. Min H., Park I.S., Yasuda T. cis -Quinacridone-Based Delayed Fluorescence Emitters: Seemingly Old but Renewed Functional Luminogens // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – V. 60. – № 14. – P. 7643-7648.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

С помощью теории функционала плотности (DFT) и зависящего от времени DFT (TD-DFT) с использованием метода B3LYP в базе 6-31g (d, p) в программе Gaussian 16, были оптимизированы геометрии основного и возбужденных S_1 , T_1 состояний, исследуемых структур, наибольшее согласие с экспериментальными данными наблюдается при использовании оптимизированного S_1 и энергии T_1 из вертикальных переходов, все расчеты проведены в газовой фазе. Эффективность обратной интеркомбинационной конверсии определялась из анализа матричных элементов спин-орбитального взаимодействия (SOC). Для этого были проведены расчёты матричных элементов $SOC \langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_{1-3} \rangle$. Для этого использовались выводы программы Gaussian 16 и пакет PySOC. Для всех соединений были посчитаны спектры эмиссии в газовой фазе.

5.4. Полученные результаты

Исследуемые DABNA структуры состояли из четырех типов каркаса: карбазол (X=none), акридин (X=C(Me)₂), феноксазин (X=O) и тиофеноксазин (X=S). (Рис. 1а) Для

каждого из типов каркаса были рассмотрены аннелированные по центральному бензольному кольцу гетеросистемы. Наличие в таких системах различных гетероатомов - кислород, азот и сера, а также размер π -системы должны оказывать существенное влияние на оптоэлектронные свойства молекул и служить инструментом тонкой настройки свойств.

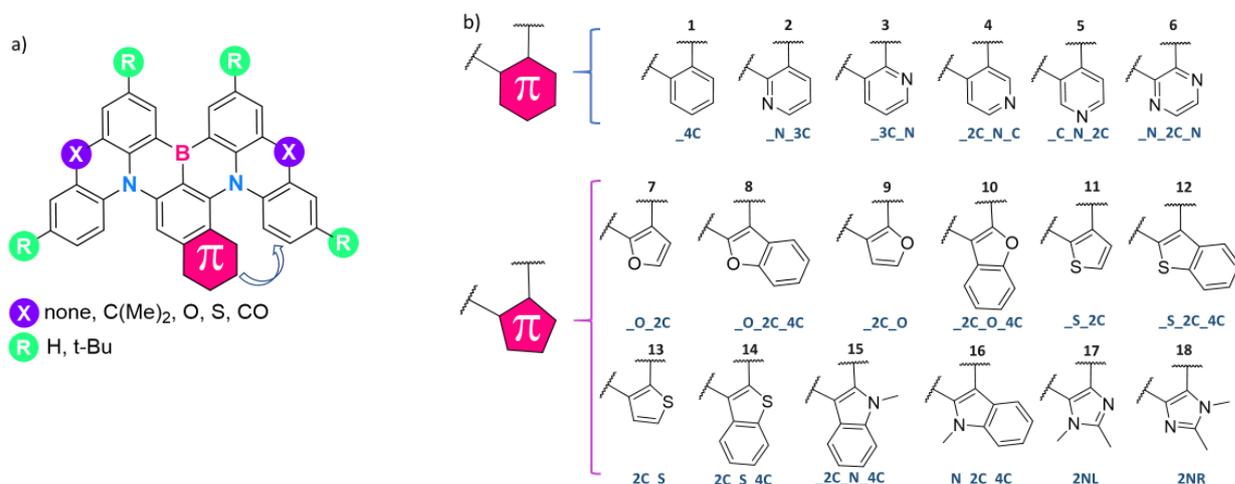


Рисунок 1. а) Молекулярная структура исследуемых MR-TADF DABNA-систем, X-варьируемая часть; б) Молекулярная структура аннелированных π -фрагментов (с первой по шестую структуры представлены системы из шести атомов, с седьмой по шестнадцатую напрямую аннелированная часть – пятичленный цикл).

Граничные орбитали всех DABNA-структур взаимодополняют друг друга, т.е. наблюдаются чередующиеся области орбитальной плотности ВЗМО и НСМО, такое ближнее пространственное распределение граничных орбиталей указывает на внутримолекулярный перенос заряда на короткие расстояния при поглощении или испускании фотона и значительную силу осциллятора, т.е. большую вероятность этого перехода.

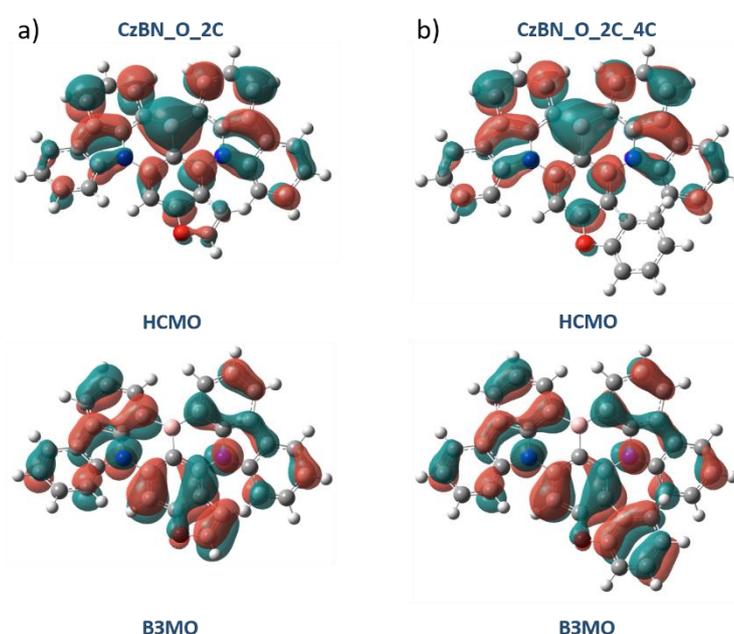


Рисунок 2. Визуализация граничных орбиталей ВЗМО и НСМО для
 а) CzBN_O_2C б) CzBN_O_2C_4C

Варьируя топологию и природу π -сопряжения, мы можем тонко настраивать необходимые свойства для эффективного излучения эмиттера при работе OLED.

На рисунке ниже приведена зависимость рассчитанных значений ΔE_{ST} и силы осциллятора от угла ϕ характеризующего искажение геометрии молекулы для всех типов каркаса и все типов аннелированных систем (Рис. 3).

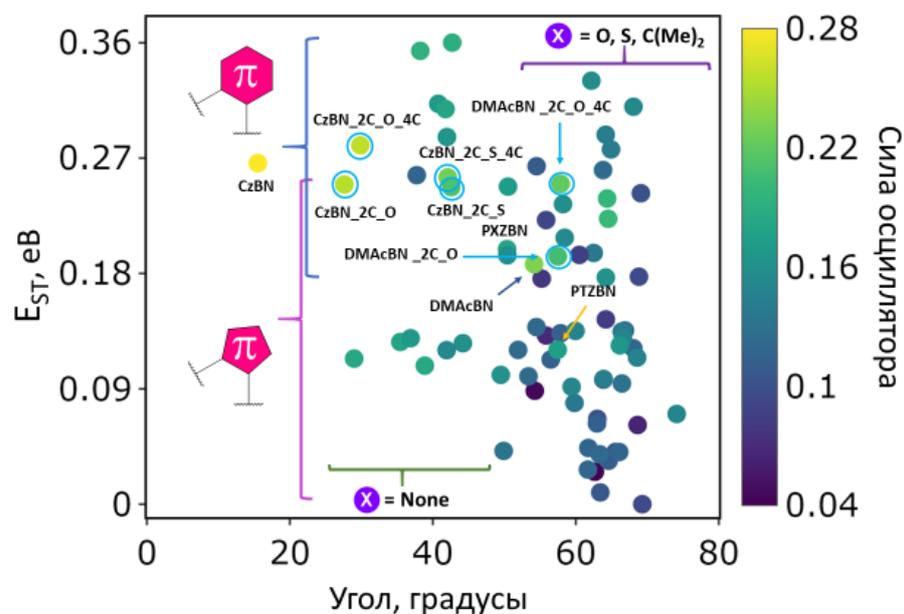


Рисунок 3. График зависимостей ΔE_{ST} и $f(S_1 \rightarrow S_0)$ от угла (синий – самая большая величина f , фиолетовый – самая низкая величина f).

Из приведенных на Рис. 3 данных отмечается явная кластеризация структур, в зависимости от типа каркаса. Изменения происходят вдоль горизонтальной оси, описывающей величину угла между плоскостями, образованными каркасом и введенной π -системой.

Ниже приведен график с данными о четырех типах каркасах, где наглядно видно, что константы SOC S_1-T_1 довольно малы для всех излучателей с пятичленным циклом независимо от типа каркаса (Рисунок 4). Если основным каналом для преобразования будет канал S_1-T_1 , то шестичленные π -системы смогут обладать достаточно высокой константой интеркомбинационной конверсии, даже при повышенной разнице между первыми возбужденными энергетическими состояниями. Конкуренцию им могут составить аннелированные системы, содержащие серу в составе введенного цикла.

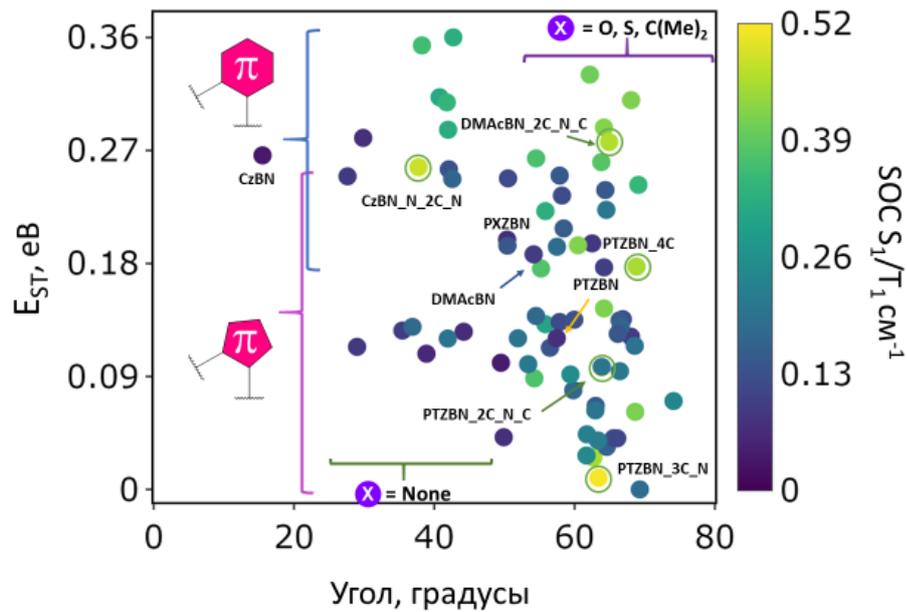


Рисунок 4. Кластеризация молекул по величине ΔE_{st} и спин-орбитальному взаимодействию $S_1 - T_1$ в зависимости от угла искажения φ

За счет основного структурного компонента DABNA MR-TADF молекул, который необходим для проявления мультирезонанса, меняя различные атомы между фенильными фрагментами азаборинина, а именно O, S, C(Me)₂, дополнительно модифицируя его шестнадцать различными аннелированными системами, мы добились различия в свойствах структур за счет атомного состава и геометрического искажения.

Проведём сравнение DFT и GCN (графовой нейронной сети) с экспериментом для предложенных нами аннелированных азаборининов. Для молекул CzBN_N_3C и CzBN_O_2C_4C предсказания, полученные с помощью трансферного обучения, располагаются ближе, чем квантово-химические расчеты, также нейронная сеть, обученная на данных DFT, позволяет получить обученные параметры с ошибкой менее 0.15 eV (Рис. 5).

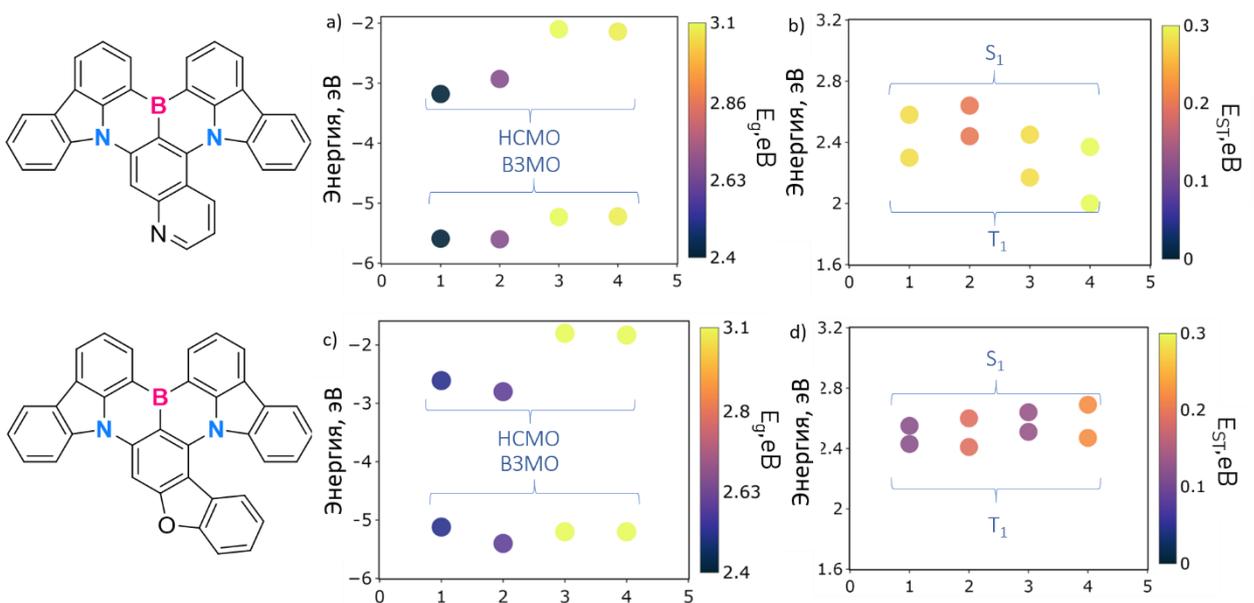


Рисунок 5. Графики сравнения предсказанных значений с помощью GCN и DFT с экспериментальными данными для а) ВЗМО/НСМО CzBN_N_3C б) S₁/ T₁ CzBN_N_3C в) С

ВЗМО/НСМО CzBN_O_2C_4C d) S₁/ T₁ CzBN_O_2C_4C: 1-экспериментальное значение, 2-предсказание для эксперимента (трансферное обучение-GCN), 3-DFT, 4-предсказание нейронной сети для DFT(GCN).

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью всей работы, поскольку позволяет сократить время при дизайне материалов и не прибегать к синтезу молекул. С помощью расчетов мы можем уменьшить количество подходящих соединений и выбрать те из них, что подходят по заданным требованиям.