

Сведения о выполненных работах  
в период с 01.07.2019 г. по 30.06.2020 г.

по проекту «**Новые электролюминесцентные материалы для создания высокоэффективных органических светодиодов (OLEDs)**»,  
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 17-73-20012

Руководитель: канд. физ.-мат. наук Валиев Рашид Ринатович

1. Созданы эффективные, стабильные OLED устройства на основе молекул азатриокса[8]циркуленов. OLED устройства излучают свет в синем диапазоне, при 12 вольтах дают яркость 840 кд/м<sup>2</sup>. Они могут быть использованы в технологии создания RGB слоев дисплеев сотовых телефонов и других гаджетов.

2. Создан web-server (<http://photophysics.ru>), позволяющий проводить расчеты констант скоростей электронных переходов в приближении Франка-Кондона и Герцберга-Теллера, причем с рассмотрением эффекта ангармоничности колебаний молекул. Более того, на сервере есть возможность вычислить и построить вибронные спектры молекул.

3. Впервые было показано, что константа скорости внутренней конверсии корректно вычисляется в приближении Герцберга-Теллера, а приближение Франка-Кондона может быть недостаточным. Впервые константа скорости внутренней конверсии была определена в приближении Герцберга Теллера для молекул порфина, тетраокса[8]циркулена, пиромитена PM567, которые являются важными представителями в прикладных задачах фотобиологии, органической электроники и технологии лазеров на красителях.

4. Показано впервые, что неадиабатическое смешивание между электронными состояниями S1 и S2 в миллион раз меньше дает вклад во флуоресценцию тераокса[8]циркулена по сравнению с взаимодействием Герцберга-Теллера.

5. Изучены параметры, влияющие на эффективность OLED устройств на основе перовскитных наночастиц и красителей. Найдены молекулярные структуры эксиплексов, участвующих в процессе переноса энергии к перовскитным наночастицам. Оценены эффективности переноса энергии по механизму Ферстера. Показано, что BaZrO<sub>3</sub> дает наибольшую эффективность переноса энергии из серии перовскитов: BaZrO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>.

6. Созданы эффективные зеленые ОЛЕД-устройства на основе производных азатриокса[8]циркуленов.

7. Найдена корреляция между индексом ароматичности, магнитными и спектроскопическими свойствами молекул гетеро[8]циркуленов. Показано, что сильно антиароматические гетеро[8]циркулены имеют в инфракрасной области интенсивный магнитно дипольный электронный переход. В неароматических гетеро[8]циркуленах он расположен в видимой области, главным образом в синей

области электромагнитного спектра. В ароматических молекулах он отсутствует. Отмеченная корреляция не зависит от заряда молекулы. Таким образом, полученные новые знания по фундаментальным спектроскопическим свойствам молекул гетеро[8]циркуленов.

8. Впервые получены знания о фотофизических свойствах молекул гетеро[8]циркуленов с гетероатомами –Se и –Ge, которые важны для понимания процессов фосфоресценции. Проанализированы влияние неплоского макроцикла, спин-орбитального взаимодействия между T1 и S0 электронными состояниями на процесс фосфоресценции в данных молекулах. Вычислены все внутримолекулярные константы скоростей разгрузки возбужденной электронной энергии состояния T1. Таким образом, получено полное понимание природы излучения фосфоресценции данных молекул. На основе полученных данных показано, что в таких молекулах могут быть задействованы, как синглетные, так и триплетные экситоны, поэтому эффективность OLEDs устройств на основе этих молекул может быть выше, чем для устройств, созданных на классических представителях гетеро[8]циркуленов.

9. Проведены исследования вибронных свойств молекул bis[(1,2)(5,6)]indoloanthracene и biscarbazolo[3,4-a:3',4'-h]anthracene, в которых присутствуют производные карбазола. Нами показано, что электронно-колебательные спектры данных молекул имеют сложную структуру, в которых вовлекаются колебания C-H связей. При этом, производные карбазола (заместители) увеличивают стабильность данных молекул и расширяют полосы спектров излучения. Таким образом, получены новые знания о связи спектроскопических свойств данных молекул с их структурными характеристиками.

10. Созданы эффективные светоизлучающие диоды на основе цинковых комплексов и чистой органики. Показано, что электролюминесценция цинковых комплексов на основе Zn(DFP-SAMQ)2 обусловлена не только их флуоресценцией, но также эксиплексным излучением данных комплексов с молекулами транспортного слоя - NPD. Такие диоды являются прототипами устройств, которые могут быть использованы в качестве источников излучения. Созданные светодиоды на основе азометин-цинковых комплексов имеют эксимерное и мономерно флуоресцентное излучение в голубой области электромагнитного спектра. Такие светодиоды имеют высокую эффективность и в целом созданы из дешевых материалов и являются конкурентоспособными на мировом рынке. OLED-устройства, созданные на основе дибензотиофеновых производных, обладают электролюминесценцией, которая формируется эффективно, как синглетными, так и триплетными экситонами, благодаря эффекту TADF. Для данных соединений была оценена главная характеристика TADF эффекта - обратная интеркомбинационная конверсия с использованием, созданного нашей группой фотофизического алгоритма.

11. Проведены квантово-химические вычисления спектроскопических свойств двух изомеров тетрабензо[8]циркуленов с различными заместителями во внешнем периметре. Показано, что оба изомера одного и того же соединения обладают разными спектроскопическими свойствами, при этом в жидкой фазе доминирует

изомер с глобальным минимумом, а в твердой фазе с локальным. Последний стабилизируется в кристаллической упаковке межмолекулярными силами взаимодействия. На основе полученных результатов была предложена новая концепция оптического тюнинга [8]циркуленов или изменения их оптических свойств путем конформационной изомеризации и контроля индекса ароматичности без изменения их молекулярного состава. Новая концепция позволила предложить новый дизайн [8]циркуленов, обладающих заметной флуоресценцией.

12. Проведены массовые квантово-химические расчеты фотофизических свойств молекулы тетраоксо[8]циркулена – главного представителя группы [8]циркуленов. Впервые однозначно было показано, что основным и единственным внутримолекулярным каналом тушения флуоресценции данной молекулы является внутренняя конверсия.

13. Разработан алгоритм вычисления констант скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсий из первых принципов. Алгоритм был апробирован на широком классе соединений: 1) пиромитен (PM567); 2) псорален; 3) порфин; 4) полиацены; 5) комплексы иридия и алюминия ( $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  и  $\text{fac-Alq}_3$ ). Существенно расширено понимание фотофизических механизмов деактивации возбужденной электронной энергии в отмеченных молекулах, большинство из которых используются в технологии создания светоизлучающих диодов.

14. Впервые определены вероятности всех внутримолекулярных каналов деактивации возбужденной электронной энергии первого и второго синглетного и первого триплетного электронных состояний расширенных порфиринов. Была найдена связь между природой ароматичности и спектроскопией данных молекул. Квантово-химические расчеты фотофизических характеристик данных молекул с использованием *ab initio* и полуэмпирических методов полностью объяснили причину ультракороткого времени жизни (нс) первого триплетного электронного состояния антиароматических расширенных порфиринов.