

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

TOMAS MATULAITIS

**ORGANINIAMS OPTOELEKTRONINIAMS PRIETAISAMS
SKIRTŲ BIPOLINIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR JŲ SAVYBIŲ
TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T).

Redagavo: Inga Nanaronytė (leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Prof. habil. dr. Vidmantas GULBINAS (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika, 02P);

Doc. dr. Jolita OSTRauskaitė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Prof. dr. Peter STROHRIEGL (Bairoito universitetas, Vokietija, fiziniai mokslai, chemija, 03P).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. kovo 19 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. + 370 37 300 042; faks. + 370 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. vasario 19 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Daugiau nei 7,5 milijardo individų [1] – tokią didelę populiaciją turi tik viena žinduolių rūšis Žemėje. Tai mes, žmonės. Mūsų istorija siekia apie 200 000 metų [2, 3]. Nuo tų senųjų laikų mes, žmonės, įrodėme, jog esame vieni intelektualiausių rūšių Žemėje. Tačiau buvimas pačiais protingiausiais reiškia didžiausios atsakomybės prisiėmimą. Per ilgus 200 000 metų žmonijos istorijos mūsų populiacija dar niekad nebuvo tokia didelė, kokia yra dabar. Vos prieš 100 metų ji tesiekė 1,6 milijardo individų [4]. Toks staigus gyventojų skaičiaus augimas atnešė visą rinkinį beprecedenčių iššūkių, nes *pažangiųjų technologijų* ir jų atnešamos gyvenimo gerovės plitimas globaliai yra netolygus [5]. Vienas iš šių iššūkių – visuotinio medicinos, maisto, geresnių gyvenimo sąlygų prieinamumo užtikrinimas ir t. t. Esant tokiai didelei populiacijai atsiranda kiti neišvengiami reiškiniai – per didelis vartojimas ir tarša. Į šiuos reiškinius ypač reikia atkreipti dėmesį, nes gyventojų skaičius auga eksponentiškai. Labai svarbu paminėti, jog žmonės yra priklausomi nuo elektros. Urbanizacija greitėja, ir šiuo metu beveik 60 % visų pasaulio gyventojų gyvena miestuose [6]. Gyvenimas mieste yra neįsivaizduojamas be elektros. Elektra reikalinga visur, pradedant elementariu objektu apšvietimu, baigiant elektriniais automobiliais ar išmaniaisiais namais, kurie yra valdomi elektrinių prietaisų.

2017 m. liepos 4 dieną švedų automobilių gamintojas „Volvo“ savo „Twitter’io“ paskyroje paskelbė: „Mes palaikome elektrifikaciją, taigi nuo 2019 m. visi nauji „Volvo“ markės automobiliai turės elektrinį motorą“ [7]. Dviem dienomis anksčiau automobilių markės „Tesla“ įkūrėjas Elon’as Musk’as paskelbė, jog „ilgai lauktas mažos kainos „Tesla Model 3“ automobilis atitinka visus reikalavimus, kad būtų pradėta masinė šių automobilių gamyba“ [8]. Pasaulis tampa priklausomas nuo elektros.

Per pastaruosius 25 metus pasaulio elektros poreikis padvigubėjo (nuo 10 000 TWh iki >20 000 TWh) [9]. Todėl būtina globaliai spręsti problemas, susijusias su dideliu elektros vartojimu ir tarša. Elektros vartojimas gali būti efektyvesnis, jeigu bus naudojami *rentabilūs, aplinkos neteršiantys elektros šaltiniai* (vėjo turbinos, saulės elementai ir t. t.), taip pat *energiškai efektyvūs elektros prietaisai*. Natūraliai kyla klausimas, ką reiškia *energiškai efektyvus*. Kuro, sunaudoto elektros energijai gauti, kainos ir elektros gamybos atliekų utilizavimo išlaidos yra pagrindiniai veiksniai, lemiantys elektros energijos šaltinio rentabilumą. Saulės energija, vėjas, vanduo yra nesibaigiantys energijos šaltiniai mūsų planetoje. Saulės elementų, vėjo turbinų, hidroelektrinių veikimo metu yra pagaminama elektra, kuriai „kuras“ nekainuoja, o susidariusių atliekų kiekis yra nereikšmingas, palyginti su tradiciniais energijos šaltiniais (iškastinis, branduolinis kuras). Taigi, ateities elektros gamyba bus susijusi su atsinaujinančiais *energiškai efektyviais šaltiniais*, iš kurių saulės elementai yra

patys perspektyviausi [10]. Kita vertus, *energiškai efektyvių elektros prietaisų* naudojimas leidžia sumažinti globalų elektros suvartojimą ir poreikį. Iš tokių prietaisų ypač didelio dėmesio susilaukia organiniai šviesos diodai (toliau OLED). OLED yra perspektyvūs prietaisai, kurie ilgainiui pakeis daugumą dabartinių įprastų šviesos šaltinių, tarp jų elektros lemputes, automobilių šviestuvus, pastatų apšvietimo prietaisus, televizorius, daugybės kitų elektrinių prietaisų ekranus ir t. t. [11]. Tokios savybės, kaip galimybė transformuoti visą elektrą į šviesą, žema darbinė įtampa, platus ekranų stebėjimo kampas, didelis skaitis, spalvos grynumas, mažas svoris, lankstumas, galimybė gaminti didelio ploto ekranus, tauriųjų metalų nenaudojimas ir kt., daro OLED vienais patraukliausių prietaisų [12].

Vis dėlto yra trūkumų, dėl kurių OLED kol kas nėra plačiai naudojami, pvz., trumpa prietaisų gyvavimo trukmė, menkas stabilumas, ypač mėlynai šviečiančių OLED [12]. Prietaisų inkapsuliuojimas pagerina jų stabilumą [13], tačiau organiniai junginiai yra jautrūs deguoniui ir vandeniui, todėl būtina kurti naujus vandeniui ir deguoniui atsparius junginius. Nors mėlynų emiterių problema yra senokai žinoma, ji vis dar nėra išspręsta [12]. Ši problema yra fundamentali, nes mėlynos šviesos energija yra didesnė nei žalios arba raudonos šviesos energija. Todėl yra poreikis sukurti naujus stabilius emiterius, kurie šviestų mėlynai ir atitiktų keletą kitų kriterijų, tarp kurių – terminis, elektrocheminis stabilumas, spalvos grynumas, efektyvus eksitonų panaudojimas ir kt. Kita aktuali problema yra efektyvių ir stabilių absorberių, skirtų organinėms saulės celėms, paieška.

Šio darbo tikslas – naujų bipolinių junginių, skirtų organiniams optoelektroniniams prietaisams, kūrimas ir jų savybių tyrimas.

Tikslui pasiekti buvo iškelti šie **uždaviniai**:

- naujų žvaigždinių triazino darinių sintezė, apibūdinimas, jų savybių tyrimas ir šių junginių pritaikymas OLED;
- naujo *meta*-pakeisto 1,3,5-trifeniltriazino darinio sintezė ir jo termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos savybių tyrimas;
- naujų karbazolo ir benznitrilo darinių sintezė, apibūdinimas bei jų struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybės tyrimas;
- naujų izomerinių 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino ir benznitrilo darinių sintezė, apibūdinimas bei jų struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybės tyrimas;
- naujo donorinį ir akceptorinį fragmentus turinčio benztiazolo darinio sintezė, jo savybių tyrimas ir šio junginio tinkamumo organiniams fotovoltiniams elementams įvertinimas.

Darbo naujumas

- Susintetinti ir apibūdinti trys nauji bipoliniai žvaigždiniai 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazino ir karbazolo dariniai. Nustatyta, kad tarp donoro ir akceptoriaus molekulėje esantis C–N ryšys, palyginti su C–C ryšiu, lemia 0,3 eV didesnę tripletinę energiją. Junginiai yra pritaikomi kaip emiteriai organiniuose šviesos dioduose.
- Susintetintas ir apibūdintas naujas 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazino ir karbazolo darinys ir jo izomeras su skirtinga chromoforų sujungimo topologija. Nustatyta, kad *meta*-izomeras pasižymi efektyvesne sužadintosios būsenos krūvio pernaša ir efektyvesne termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija, palyginti su *para*-izomeru. Junginys yra pritaikomas kaip emiteris organiniuose šviesos dioduose.
- Susintetinti ir apibūdinti trys nauji izomeriniai 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino ir benznitrilo dariniai. Nustatyta, jog *orto*-izomeras pasižymi didžiausia tripletine energija, aplinkos poliškumui mažiausiai jautria krūvio pernašos būseną ir efektyviausia termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija. Junginiai yra pritaikomi kaip emiteriai organiniuose šviesos dioduose.
- Susintetintas ir apibūdintas naujas linijinės struktūros donorinis-akceptorinis benziadiazolo darinys. Nustatyta, kad naujo tipo pailginto elektronų akceptoriaus sujungimas su stipriu elektronų donoru lemia plačią šio junginio sugerties juostą UV ir regimojoje spektro srityse, siekiančią 700 nm. Junginys yra pritaikomas kaip absorberis organiniuose saulės elementuose.

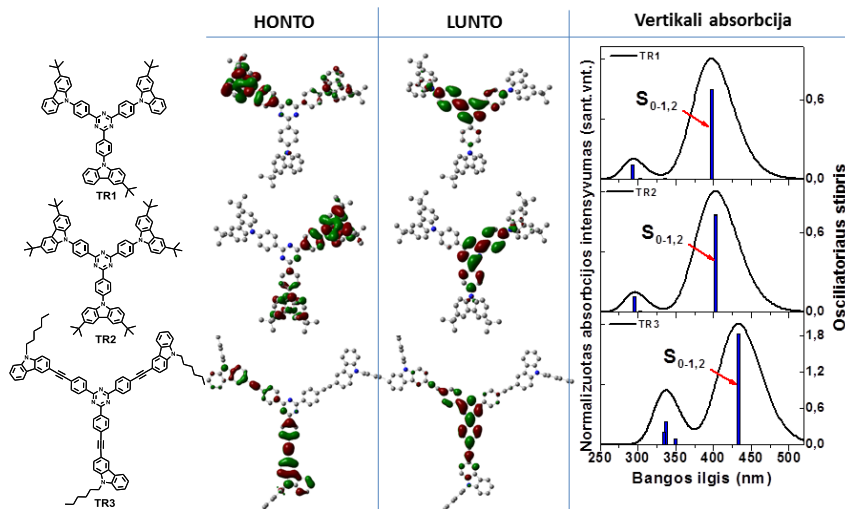
Autoriaus indėlis

Autorius suprojektavo, susintetino ir išgrynino penkias skirtingas bipolinių junginių serijas, atliko visų junginių teorinius skaičiavimus ir analizę. Taip pat autorius buvo atlikti šie tyrimai: termogravimetrinė analizė, diferencinė skenuojamoji kalorimetrija, infraraudonoji spektroskopija, UV/Vis spektroskopija, ciklinė voltometrija, nuostovioji ir laikinės skyros fluorescencija, ir išanalizuoti jų rezultatai. Autorius taip pat atliko temperatūrinius sužadintosios būsenos dinamikos tyrimus. Jonizacijos potencialai (fotoelektronų emisijos metodas) ir krūvininkų judriai buvo išmatuoti padedant dr. Dmytro Volyniuk'ui (Kauno technologijos universitetas). Rezultatus išanalizavo pats autorius. OLED, aprašyti 2.1.6 skyrelyje, sukonstruoti padedant dr. Nataliya'ai Kostiv (Lvovo politechnikos universitetas, Ukraina). OLED, aprašytas 2.2.4 skyrelyje, sukonstruotas padedant prof. Sauliui Juršėnui ir kolegoms (Vilniaus universitetas, Lietuva). Saulės elementas, aprašytas 2.5.3 skyrelyje, sukonstruotas padedant prof. Karl'ui Leo ir kolegoms (Drezdeno technologijos universitetas).

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Žvaigždiniai fluorescuojantys triazino dariniai

2.1.1. Optimizuotos erdvinės struktūros ir elektroninės savybės



2.1.1 pav. Junginių **TR1–TR3** cheminės struktūros, S_{0-1} šuolio natūralios orbitalės ir teoriškai apskaičiuoti absorbcijos spektrai (MPW1B95/6-31G(d) vakuume)

Susintetintų žvaigždinių junginių **TR1–TR3** cheminės struktūros pateiktos 2.1.1 pav. DFT teoriniai skaičiavimai buvo pasitelkti struktūros ir savybių sąryšiu paaiškinti naudojant programų rinkinį *Gaussian 09W*. Nesužadintosios būsenos struktūros optimizuotos vakuume naudojant ribotą B3LYP/6-31G(d) bazinį rinkinį. Absorbcijos spektrai ir natūraliojo virsmo orbitalės (toliau NTO) [14] modeliuoti naudojant funkcionalus, atrinktus pagal OHF metodą [15], kuris išsamiai aprašytas 2.2.1 skyrelyje. Visiems junginiams būdingi didelio intensyvumo $S_{0-1,2}$ virsmai (šių virsmų osciliatoriaus stipriai siekia 0,6–1,8 vertes) (2.1.1 pav.). Trijų papildomų *tert*-butilgrupių buvimas **TR2** molekulėje, palyginti su **TR1**, lemia elektronų donorinių savybių sustiprėjimą, dėl to užfiksuotas nedidelis bathochrominis **TR2** absorbcijos spektro poslinkis. Standaus π -tiltelio tarp elektronų donoro (toliau D) ir akceptorius (toliau A) atsiradimas pagerina konjugaciją, o tai lemia tris kartus didesnę **TR3** S_{0-1} šuolio osciliatoriaus stiprį. NTO, atitinkančios S_{0-1} šuolį, atskleidė, jog **TR1** ir **TR2** molekulėse skylė yra lokalizuota fenilkarbazolo fragmentuose, o **TR3** atveju yra matoma skylės delokalizacija karbazolil-, etinil-, fenilfragmentuose. Stiprus triazino elektroninis giminingumas (toliau EA) lemia neigiamą krūvio lokalizavimą visų molekulių difeniltriazino fragmentuose. $S_{0-1,2}$ šuoliai visose molekulėse yra išsigimę ir NTO,

atitinkančios šiuos virsmus, yra tos pačios intramolekulinės krūvio pernašos (toliau ICT) prigimties.

2.1.2. Terminės savybės

Junginių terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Visi junginiai pasižymėjo dideliu terminiu stabilumu: jų 5 % masės nuostolių temperatūros ($T_{dec-5\%}$) vertės perkopė 460 °C. Junginiai **TR1** ir **TR2** (D ir A sujungti C–N ryšiu) buvo išskirtinai didelio terminio stabilumo: jų $T_{dec-5\%}$ viršijo 514 °C. Stiklėjimo (T_S), lydymosi (T_{lyd}), kristalizacijos (T_K) temperatūros bei $T_{dec-5\%}$ vertės yra pateiktos 2.1.1 lent.

2.1.1 lentelė. Terminės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės junginių **TR1–TR3** savybės

Junginys	T_S °C ^a	T_{lyd} °C ^a	$T_{dec-5\%}$ °C ^b	E_g^{opt} , eV ^c	E_T , eV ^d	IP^{CV} , eV ^e	EA^{CV} , eV ^e	μ , cm ² /(V·s) ^f
TR1	190	344	528	3,09	2,68	5,49	2,86	2·10 ⁻³
TR2	226	448	514	3,03	2,66	5,68	2,83	7,5·10 ⁻³
TR3	97	–	467	2,86	2,38	5,37	–	3·10 ⁻³

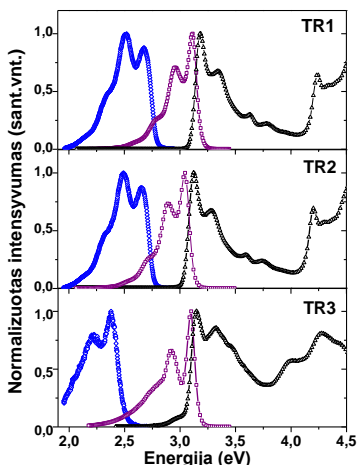
^a nustatyta DSK metodu; ^b nustatyta TGA metodu; ^c nustatyta iš UV/Vis absorbcijos spektrų;

^d nustatyta iš fosforescencijos spektrų; ^e IP^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP^{CV} = |e|(4,8 + E_{ox}^{1/2})$; EA^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA^{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$; ^f krūvininkų pernašos vertės esant 6,4·10⁵ V/cm elektrinio lauko stipriui.

Junginiai **TR1** ir **TR2**, turintys atitinkamai vieną ir dvi *tret*-butilgrupes karbazolilfragmente, šaldant jų lydalus gali transformuotis į stikliškąją būseną. Junginys **TR3** buvo gautas kaip amorfinė medžiaga. Šio junginio stiklėjimo temperatūra yra 97 °C.

2.1.3. Fotofizikinės savybės

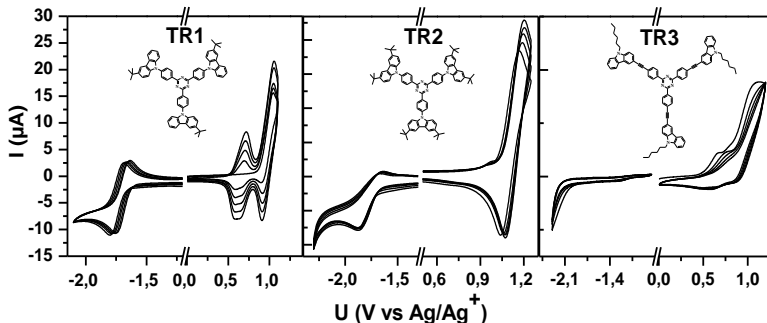
Junginių **TR1–TR3** (1 masės %) molekulių dispersijų *Zeonex*[®] polimere UV/Vis absorbcijos, fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai pateikti 2.1.2 pav. **TR1** ir **TR2** absorbcijos spektrų formos ir padėtys yra panašios. Tai parodo, jog *tret*-butilgrupės turi menką įtaką šių junginių optinėms savybėms. **TR3** atveju dėl standaus etiniltelio konjugacijos efektyvumas yra didesnis. Tai atsispindi **TR3** absorbcijos spektre. **TR3** absorbcijos juostos kraštas yra ties 2,7 eV, o **TR1** ir **TR2** – ties ~3 eV. Absorbcijos juostos, esančios 280–350 nm (3,54–4,42 eV) srityje, priskirtinos vietiniam sužadimui karbazolilfragmente [16].



2.1.2 pav. Junginių **TR1–TR3** molekulių dispersijų *Zeonex* (1 masės %) UV/Vis absorbcijos (juodi trikampiai), fluorescencijos (violetiniai kvadratai) ir fosforescencijos (mėlyni rombai) spektrai

Junginių **TR1–TR3** molekulių dispersijų *Zeonex* fosforescencijos spektrai, užrašyti 77 K temperatūroje, pateikti 2.1.2 pav. Šie spektrai turi aiškia vibroninę struktūrą. Junginių **TR1** ir **TR2** fosforescencijos spektrų formos ir spektrinės pozicijos yra beveik tokios pačios. Šiuose junginiuose D ir A yra sujungti C–N ryšiu. Dėl to užregistruotos didesnės tripletinės energijos vertės, palyginti su C–C ryšį tarp D ir A fragmentų turinčio junginio **TR3** tripletine energija (**TR1** – 2,66 eV, **TR2** – 2,68 eV, **TR3** – 2,38 eV).

2.1.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

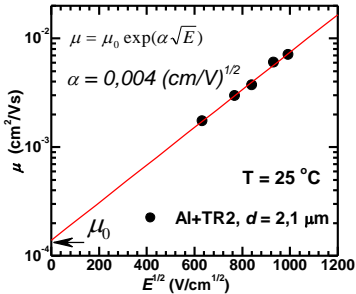


2.1.3 pav. **TR1–TR3** junginių 1 µg/ml dichlormetano tirpalų CV kreivės

Junginių **TR1–TR3** elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltametrijos (CV) metodu. Junginių **TR1–TR3** CV kreivės pavaizduotos 2.1.3 pav. Grįžtamoji oksidacija (esant 1,1 V įtampai) pasireiškė tik tiriant **TR2** junginį. Kadangi junginiuose **TR1** ir **TR3** yra pakaitų neturinčios C-6 karbazolilfragmentų padėtys, jie pasižymėjo negrįžtama oksidacija (atitinkamai esant 0,89 V ir 0,77 V įtampai). Naudojant tokius junginius CV eksperimento metu yra fiksuojamas augantis oksidacijos signalas, kuris reiškia, jog šiuose junginiuose vyksta oksidacinė elektropolimerizacija [17, 18]. Junginiuose **TR1** ir **TR2**, kuriuose karbazolilfragmentas sujungtas su triazinu per N-9 karbazolo padėtį, pasireiškė grįžtamoji redukcija, atitinkamai esant

-1,74 V ir -1,77 V įtampai. Vadinasi, šiuose junginiuose CV eksperimento metu formuojasi stabilus anionradikalas [19]. Šis anionradikalas yra lokalizuotas difeniltriazino fragmente, kaip buvo pastebėta NTO simuliacijose. Atliekant CV eksperimentą su junginiu **TR3**, redukcija nevyko. Tai gali būti paaiškinta didesne priekinių orbitalių sanklota šiame junginyje.

2.1.5. Krūvininkų pernašos savybės

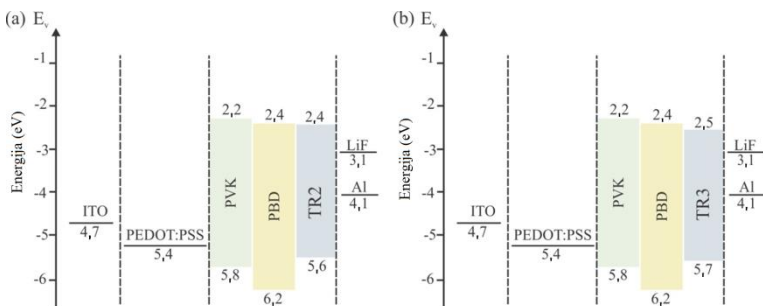


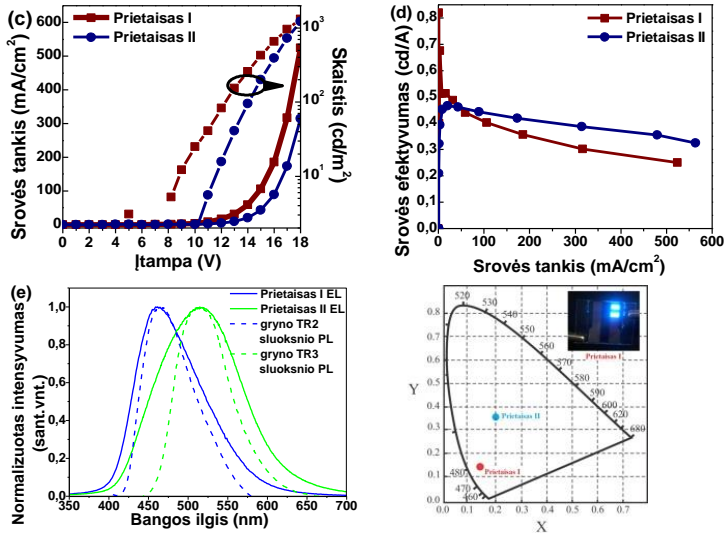
Kserografinis lėkio trukmės metodas buvo pasitelktas junginių **TR1–TR3** krūvininkų pernašos savybėms tirti. Skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio grafikas yra pateiktas 2.1.4 pav. Efektyviausia skylių pernaša pasižymėjo **TR2**, kurio skylių judris siekė $10^{-2} \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ esant stipriam elektros laukui.

2.1.4 pav. **TR2** sluoksnio skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

2.1.6. Elektroluminescencinės savybės

Junginiai **TR2** ir **TR3** buvo išbandyti kaip emiteriai dviejų sluoksnių liejimo būdu suformuotuose organiniuose šviesos dioduose (OLED). Poli(*N*-vinilkarbazolo) (PVK) ir 2-(4-*tert*-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oksadiazolo (PBD) mišinys panaudotas kaip matrica. PVK ir PBD energijos lygmenys yra tinkami efektyviai energijos pernašai iš matricos į abu emiterius (2.1.5 pav., a, b).





2.1.5 pav. Prietaisų *I* (a) ir *II* (b) energijos diagramos; (c) srovės tankio ir įtampos bei skaisčio ir įtampos; (d) srovės efektyvumo ir srovės tankio charakteristikos; (e) prietaisų *I* ir *II* elektroliuminescencijos ir TR2 bei TR3 gryųjų sluoksnių PL spektrai; (f) CIE spalvotumo koordinacių diagrama ir veikiančio prietaiso *II* nuotrauka

OLED charakteristikos pateiktos 2.1.2 lent. Prietaisų *I* ir *II* elektroliuminescencijos (EL) spektrų maksimumai fiksuoti esant 463 nm ir 515 nm bangos ilgiui, tai atitinka junginių TR2 ir TR3 gryųjų sluoksnių fotoluminescencijos (PL) bangų ilgius (2.1.5 pav., e). Taigi, galima daryti išvadą, jog prietaisuose buvo pasiekta efektyvi energijos pernaša iš matricos į emitterius. Prietaisų *I* ir *II* įsijungimo įtampos fiksuotos atitinkamai esant 8 V ir 9,5 V įtampai. Didžiausios prietaisų *I* ir *II* skaisčio vertės fiksuotos esant 18 V įtampai ir atitinkamai yra 1342 ir 1221 cd/m², o srovės efektyvumas siekė 0,1–0,55 cd/A. Prietaisų *I* ir *II* CIE spalvotumo koordinatės atitinkamai yra (0,15, 0,13) ir (0,21, 0,33), o tai reiškia mėlyną ir žalią spalvas (2.1.5 pav., f).

2.1.2 lentelė. Prietaisų *I* ir *II* charakteristikos. Prietaisų struktūra: ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD (40 masės %):emiteris (3 masės %)/LiF/Al

Prietaisas	V_{on} , V ^a	EL_{maks} , nm ^b	$Skaistis$, cd/m ^{2c}	$S.E.$, cd/A ^d	CIE , (x,y) ^e
<i>I</i> (emiteris TR2)	8	463	1342	0,51	(0,15, 0,13)
<i>II</i> (emiteris TR3)	9,5	515	1221	0,46	(0,21, 0,33)

^a įsijungimo įtampa; ^b elektroliuminescencijos maksimumo vertė; ^c skaisčio vertė esant 18 V įtampai; ^d srovės efektyvumas; ^e CIE spalvotumo koordinatės.

2.2. 1,3,5-Triazino ir karbazolo darinys, kaip efektyvus uždelstosios fluorescencijos emiteris

2.2.1. Optimizuotos erdvinės struktūros ir elektroninės savybės

Susintetinto junginio **mTR2** su karbazolilpakaitu *meta*-padėtyje cheminė struktūra pateikta 2.2.1 pav. Krūvio pernašos (toliau CT) junginiams yra svarbu nustatyti pirmųjų sužadintųjų būsenų prigimtį, nes šių šuolių prigimtis nulemia fotofizikines junginio savybes. Aukščiausių užimtų molekulinėse orbitalėse (toliau HOMO) ir žemiausių neužimtų molekulinėse orbitalėse (toliau LUMO) interpretavimas yra neinformatyvus, nes HOMO→LUMO virsmas parodo tik vieno elektrono banginę funkciją [20]. CT junginių atveju dažniausiai naudojamas B3LYP funkcionalas nepakankamai leidžia įvertinti sužadintųjų būsenų energiją, o kartu ir prigimtį [20, 21]. Norint įvertinti šiuos niuansus ir tinkamai interpretuoti eksperimentinius rezultatus, buvo pasitelktas optimalusis Hartree ir Fock (Hartree-Fock) (OHF) metodas, sukurtas Huang ir kt. [15]. Pagal šį metodą sužadintosios būsenos krūvio pernaša iš donoro į akceptorį (q) yra analizuojama pagal B3LYP optimizuotą S_0 erdvinę struktūrą ir apskaičiuojama naudojant formules:

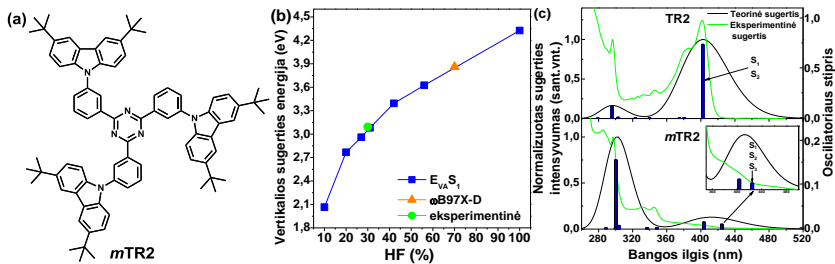
$$q_+ = e \sum_i |a_i - b_i|, \quad a_i - b_i > 0; \quad (1)$$

$$q_- = e \sum_i |a_i - b_i|, \quad a_i - b_i < 0; \quad (2)$$

$$\text{OHF} = 42 \cdot q; \quad (3)$$

čia $\sum_i a_i = 1, \sum_i b_i = 1$ ir $q = q_+ = q_-$. Rodiklis i reiškia molekulinėse fragmentų kieki (atomai, fenilgrupės, karbazolilgrupės ir t. t.), a_i ir b_i yra šių fragmentų indėlis atitinkamai į HOMO ir LUMO. Kadangi buvo parodyta [15, 22], jog q vertė, apskaičiuota iš svertinių vidurkių imant kiekvieną šuolį, yra artima vertei, apskaičiuotai imant HOMO→LUMO virsmą, patogumo dėlei CT kiekis HOMO→LUMO virsme bus naudojamas visam S_{0-1} šuoliui charakterizuoti. Optimalus HF% kiekis, reikalingas reikiamo funkcionalo nustatymui parinkti, apskaičiuojamas naudojant (3) formulę.

S_{0-1} šuolio energijos jautrumas HF% kiekiui yra akivaizdus, tai matyti 2.2.1 pav. b dalyje. Standartiniai nuotolio atskirti funkcionalai (šiuo atveju tai buvo ω B97X-D) linkę pervertinti CT junginių sužadavimo energiją [15, 22]; tai buvo pastebėta ir šiuo atveju (2.2.1 pav., b , oranžinis trikampis). Taip greičiausiai yra dėl to, kad CT sužadimui **TR2** ir **mTR2** junginiuose yra trumpesnio atstumo prigimties. Pagal (3) formulę apskaičiuotos optimalios junginio **TR2** HF% vertės yra 31 %, o **mTR2** – 35 %. TD-DFT skaičiavimams buvo pasitelktas funkcionalas, kurio HF% vertės panašiausios į gautas vertes. Taigi, vertikalūs sužadimai ir NTO [14] yra simuliuojami su MPW1B95 [23] funkcionalu (31 % HF).



2.2.1 pav. (a) Junginio *mTR2* cheminė struktūra; (b) junginio *TR2* vertikaliosios absorbcijos energijos ($S_0 \rightarrow S_1$ šuolio) priklausomybė nuo HF% kiekio; (c) junginių *TR2* ir *mTR2* teoriškai apskaičiuoti (juodos kreivės, MPWB1B95 6-31G vakuumė) ir eksperimentiškai gauti (žalios kreivės, dispersija *Zeonex*) UV/Vis absorbcijos spektrai. Padidinta spektro dalis yra *mTR2* mažiausios energijos absorbcijos juosta. Sužymėti pirmieji šuoliai

2.2.1 pav. c dalyje yra pateikti teoriškai apskaičiuoti ir eksperimentiškai gauti junginių *TR2* ir *mTR2* UV/Vis absorbcijos spektrai. Neabejotinai atitinkamo funkcionalo pasirinkimas lėmė, kad teoriniai rezultatai buvo artimi eksperimentiniams. Abiejų junginių pirmųjų sužadinių energijos sutampa su žemiausios energijos absorbcijos juostomis, gautomis eksperimentiškai junginių dispersijose *Zeonex* polimere. Junginyje *TR2* *para*-konjugacija nulėmė gerokai didesnę pirmojo sužadimo oscilatoriaus stiprį (0,73), palyginti su analogiška *meta*-izomero *mTR2* charakteristika (0,008). Panašios tendencijos matyti ir eksperimentiniuose absorbcijos spektruose: *TR2* žemiausios energijos absorbcijos juosta (360–440 nm) yra daug didesnio intensyvumo, palyginti su atitinkamu *mTR2* absorbcijos juostos intensyvumu (2.2.1 pav., c).

Šuolis	<i>TR2</i> ($q = 0,738$)		<i>mTR2</i> ($q = 0,833$)	
	HONTO	LUNTO	HONTO	LUNTO
$S_0 \rightarrow S_1$				
$S_0 \rightarrow S_2$				
$S_0 \rightarrow S_3$				

2.2.2 pav. *TR2* ir *mTR2* natūralaus šuolio orbitalės

Norint nustatyti pradinių šuolių prigimtį (junginio **TR2** $S_0 \rightarrow S_{1,2}$, junginio **mTR2** $S_0 \rightarrow S_{1-3}$) gali kilti keblumų, nes šie šuoliai yra išsigimę ir susideda iš daugialypių virsmų. Dėl to tiriant junginius **TR2** ir **mTR2** buvo nustatyta $S_{0-1,3}$ šuolių NTO (2.2.2 pav.). Kadangi visuose šuoliuose skylė yra lokalizuota ant fenilkarbazolo fragmento, o elektronas – ant difeniltriazino, galima teigti, jog visi šie šuoliai yra CT prigimties. Sužadavimo metu aktyvuojasi vis kitas D fragmentas, kaip ir būdinga žvaigždiniams konjuguotiesiems junginiams [24]. *Meta*-izomerui **mTR2** yra būdinga didesnė sužadintosios būsenos CT (q) vertė.

2.2.2. Terminės ir elektrocheminės savybės

2.2.1 lentelė. **TR2** ir **mTR2** terminės, elektrocheminės bei fotofizikinės charakteristikos

Junginys	T_s , °C ^a	T_{lyd} , °C ^a	$T_{dec-5\%}$, °C ^b	E_g^{opt} , eV ^c	E_T , eV ^d	IP^{CV} , eV ^e	EA^{CV} , eV ^e	ΔE_{ST} , eV ^f
mTR2	222	388	447	2,53	2,77	5,65	2,78	0,12
TR2	226	448	514	3,03	2,66	5,68	2,83	0,21

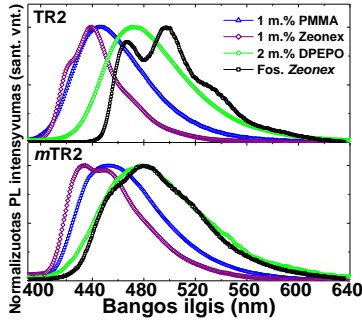
^anustatyta DSK metodu; ^bnustatyta TGA metodu; ^cnustatyta iš UV/Vis absorbcijos spektrų; ^dnustatyta iš fosforescencijos spektrų; ^e IP^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP^{CV} = |e|(4,8 + E_{ox}^{1/2})$; EA^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA^{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$; ^fsingletinės ir tripletinės energijų skirtumas apskaičiuotas iš junginių dispersijų PMMA polimere esant 77 K temperatūrai fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų.

Junginio **mTR2** 5 % masės nuostolių temperatūra siekia 447 °C. Abiejų izomerų (**TR2** ir **mTR2**) stiklėjimo temperatūra yra panaši (226 ir 222 °C). **mTR2** būdinga 60 °C žemesnė lydymosi temperatūra (388 °C). CV eksperimento metu abu junginiai parodė bipolines savybes. Esant teigiamai įtampai junginiai oksidavosi, o esant neigiamai įtampai – redukavosi. Abu junginiai pasižymėjo grįžtama oksidacija ir redukcija. Terminės, fotofizikinės ir elektrocheminės **TR2** ir **mTR2** charakteristikos pateiktos 2.2.1 lent. Abiem junginiams būdinga labai aukšta stiklėjimo temperatūra.

2.2.3. Fotofizikinės savybės

2.2.3 pav. pateikti **TR2** ir **mTR2** dispersijų skirtingose matricose fotoluminescencijos (toliau PL) spektrai. **TR2** būdingos didesnės PL kvantinės išieigos (toliau QY) vertės nei **mTR2** visose tirtose matricose. Didelės **TR2** PL QY vertės koreliuoja su didelėmis $S_{0-1,2}$ šuolių oscilatoriaus stiprių vertėmis. Užrašyti junginių molekulinį dispersijų bis[2-(difenilfosfino)fenil]eterio okside (DPEPO) PL spektrai. DPEPO poliškumas yra tarpe tarp tolueno ir tetrahidrofurano. Junginio **mTR2** dispersijos DPEPO PL spektras beveik visai sutampa su šio junginio fosforescencijos spektru (2.2.3 pav.). Junginių dispersijų DPEPO PL kvantiniai našumai išmatuoti ore ir bedeguoje atmosferoje. Pašalinus deguonį, registruotas junginio **mTR2** PL QY padidėjimas nuo 0,05 iki 0,25, o **TR2** – nuo 0,33 iki 0,35. Šie rezultatai parodo,

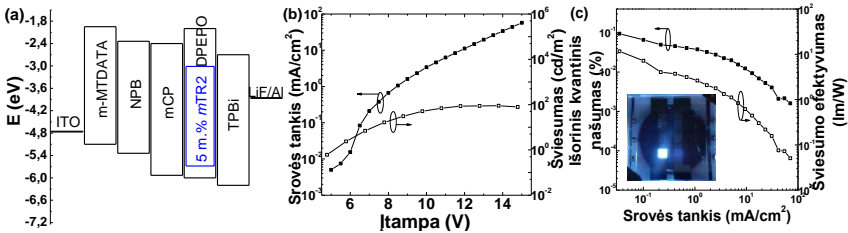
jog **mTR2** emisijoje sužadintajai tripletinei būsenai tenka kur kas svarbesnis vaidmuo negu **TR2** emisijoje ir kad DPEPO yra tinkama matrica OLED kurti kaip emiterį naudojant **mTR2**.



2.2.3 pav. Junginių **TR2** ir **mTR2**, disperguotų dviejuose skirtinguose polimeruose, ir vakuume išgarintų jų mišinių su DPEPO kietųjų sluoksnių PL spektrai bei junginių dispersijų (1 masės %) *Zeonex* fosforescencijos spektrai, užrašyti esant 77 K temperatūrai

2.2.4. OLED charakteristikos

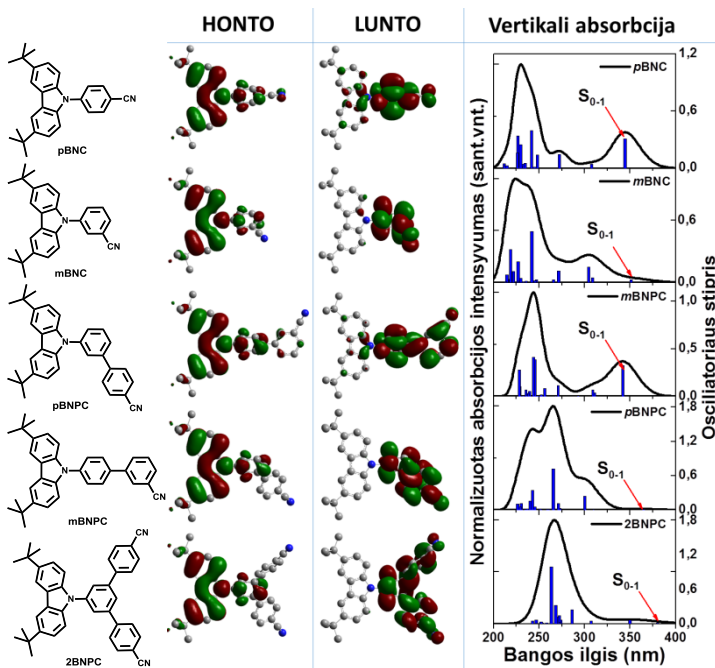
mTR2 buvo pasirinktas kaip emiteris OLED formuoti. Prietaiso struktūra: [ITO/m-MTDATA (10 nm)/NPB (15 nm)/mCP (10 nm)/5wt%-MTR2:DPEPO (20 nm)/TPBi (45 nm)/LiF (0,8 nm)/Al (100 nm)]. Prietaiso energijos lygmenų diagrama pavaizduota 2.2.4 pav. *a* dalyje; srovės tankio, skaišcio priklausomybės nuo įtampos bei išorinio kvantinio našumo ir šviesos našumo priklausomybės nuo srovės tankio yra pateiktos 2.2.4 pav. *b*, *c* dalyse. Prietaiso EL spektras yra panašus į junginio **mTR2** PL spektrą, o tai leidžia daryti išvadą, jog EL yra generuojama per tuos pačius radiacinius procesus, kaip ir PL. EL spektro smailė aptikta ties 475 nm bangos ilgiu, o CIE spalvotumo koordinatės yra (0,16, 0,23). Prietaiso išjungimo įtampa registruota ties 5–6 V. Didžiausias šio OLED išorinis kvantinis našumas siekė 9,5 %.



2.2.4 pav. (a) Prietaiso energijos lygmenų diagrama ir (b, c) charakteristikos

2.3. Bipolinių karbazolo ir benznitrilo darinių savybės

2.3.1. Optimizuotos erdvinės struktūros ir elektroninės savybės



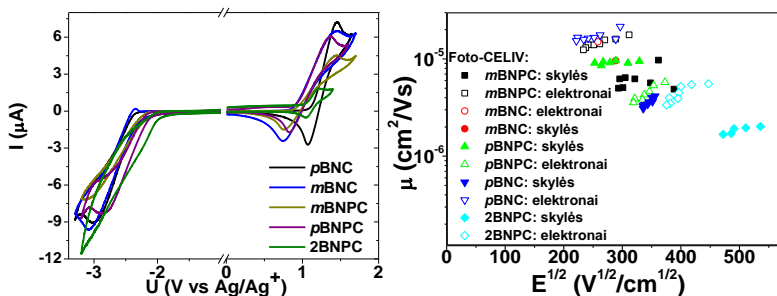
2.3.1 pav. Karbazolo ir benznitrilo darinių cheminės struktūros, S₀₋₁ šuolio NTO ir teoriškai apskaičiuoti UV/Vis absorbcijos spektrai (naudoti funkcionalai: junginiui **2BNPC** BMK, kitiems MPW1B95/6-31G(d) vakuume)

Susintetintų karbazolo ir benznitrilo darinių cheminės struktūros pateiktos 2.3.1 pav. Šių junginių molekulinės erdvinės struktūros buvo optimizuotos B3LYP/6-31G (vakuume) teoriniu lygmeniu. Papildomo fenilfragmento atsiradimas ir pakaito padėtis (*para* arba *meta*) lemia skirtingą nesužadintosios būsenos molekulinę erdvinę struktūrą. Cianofenilpakaitą *para*-padėtyje turintis **mBNPC** yra ganėtinai plokščios konformacijos, o *meta*-padėtyse cianofenilpakaitus turinčių **pBNC** ir **2BNPC** D ir A fragmentai yra pasisukę 51–53° kampu vienas kito atžvilgiu. Elektronų šuoliai, kaip ir NTO, atitinkančios S₀₋₁ šuolį, TD-DFT skaičiavimuose simuliuoti naudojant funkcionalus, atrinktus pagal OHF metodą. Skirtumai molekulinėse struktūrose, taip pat D ir A sujungimo topologija turi įtaką vertikaliesiems sužadiniams tiriamuose junginiuose. *Para*-fenilpakaitus turintys junginiai pasižymi efektyvesne konjugacija. Tai yra patvirtinta didesnėmis junginių **pBNC** ir **mBNPC** S₀₋₁ šuolio oscilatoriaus stiprių vertėmis, palyginti su analogiškais

kitų junginių charakteristikomis. Šios tendencijos taip pat atsispindi NTO: *p*BNC ir *m*BNPC matoma didesnė NTO sanklota negu *meta*-padėtyse cianofenilgrupės turinčiuose junginiuose. Pakaito buvimas *meta*-padėtyje padeda lokalizuoti elektronus benznitrilo fragmente. Ši *meta*-izomerų savybė buvo patvirtinta apskaičiavus sužadintosios būsenos krūvio pernašos rodiklį (q). *Meta*-padėtyse pakaitus turinčių junginių q vertės yra 0,05–0,1 didesnės negu *para*-padėtyse pakaitus turinčių analogų.

2.3.2. Terminės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

TGA eksperimento metu visi junginiai, išskyrus **2BNPC**, sublimavosi. DSK eksperimentas atskleidė, jog visi junginiai, išskyrus minėtąjį **2BNPC**, gali būti transformuoti į stikliškąją būseną aušinant jų lydalus. Analizuojant junginių *p*BNC ir *m*BNC charakteristikas matyti, jog *para*-padėtyje cianofenilpakaitą turintis junginys pasižymi 22 °C aukštesne stiklėjimo temperatūra. *m*BNC būdinga žemiausia stiklėjimo temperatūra iš visų junginių (58 °C). Visi junginiai yra tirpūs daugelyje organinių tirpiklių. Junginių elektrocheminės ir krūvininkų pernašos savybės ištirtos atitinkamai CV ir CELIV metodais (2.3.2 pav.).



2.3.2 pav. (a) Karbazolo ir benznitrilo darinių 1 $\mu\text{g/ml}$ THF tirpalų CV kreivės ir (b) kietųjų sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Nustatyta, kad visiems tirtiems karbazolo ir benznitrilo dariniams būdingos bipolinės savybės. Molekuliniai skirtumai turėjo įtaką junginių elektrocheminėms savybėms. Lyginant junginių, turinčių papildomą fenilgrupę, savybes, matyti, jog *meta*-izomerams būdingas didesnis elektroninis giminingumas. Junginių *p*BNPC ir **2BNPC** EA^{CV} vertės yra 0,2–0,3 eV didesnės negu *m*BNPC. Terminės, elektrocheminės, fotofizikinės ir fotoelektrinės karbazolo ir benznitrilo darinių charakteristikos pateiktos 2.3.1 lent. Bipolinė subalansuota krūvininkų pernaša būdinga visiems tirtiems karbazolo ir benznitrilo dariniams. Tai rodo, jog D ir A fragmentai yra panašaus stiprumo. Verta išskirti junginį *p*BNPC, kuris pasižymėjo visa eile aukštesnėmis krūvininkų judrių vertėmis negu kiti junginiai. Šis reiškiny gali

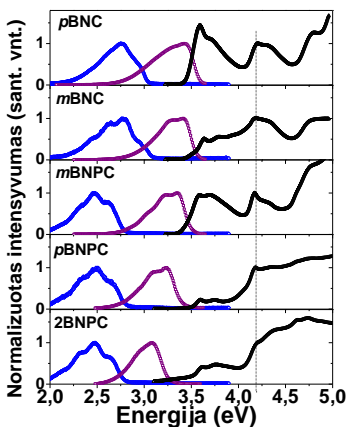
būti paaishkinamas krūvininkų pernašai palankiu **pBNPC** molekulių pakavimusi kietajame sluoksnyje.

2.3.1 lentelė. Karbazolo ir benznitrilo junginių terminės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginys	T_s , °C ^a	T_{lyd} , °C ^a	T_{kr} , °C ^a	$T_{dec-5\%}$, °C ^b	E_T , eV ^d	IP^{CV} , eV ^e	EA^{CV} , eV ^e	μ , cm ² /(V·s) ^f
pBNC	80	218 / 220	120 / 131	277*	2,98	5,79	2,36	h: 3,42·10 ⁻⁶ e: 1,66·10 ⁻⁵
mBNC	58	150	–	281*	2,99	5,77	2,37	h: 9,6·10 ⁻⁶ e: 1,5·10 ⁻⁵
mBNPC	87	192	–	299*	2,75	5,66	2,44	h: 6,24·10 ⁻⁶ e: 1,56·10 ⁻⁵
pBNPC	94	212	–	319*	2,76	5,68	2,60	h: 7,71·10 ⁻⁵ e: 1,26·10 ⁻⁴
2BNPC	–	327 / 335	242	373	2,75	5,67	2,72	h: 1,91·10 ⁻⁶ e: 4,49·10 ⁻⁶

^a nustatyta DSK metodu; ^b nustatyta TGA metodu; * junginiai sublimavosi TGA eksperimento metu; ^c nustatyta iš UV/Vis absorbcijos spektrų; ^d nustatyta iš fosforescencijos spektrų; ^e IP^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP^{CV} = |e|(4,8 + E_{ox}^{1/2})$; EA^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA^{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$; ^f krūvininkų pernaša išmatuota CELIV metodu.

2.3.3. Fotofizikinės savybės

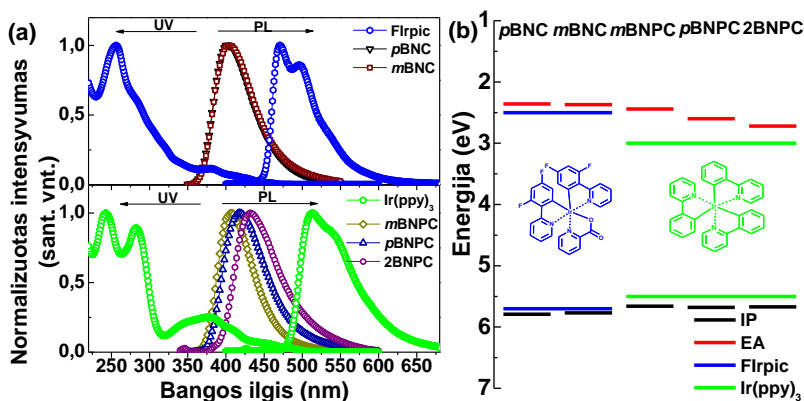


2.3.3 pav. Karbazolo ir benznitrilo darinių molekulinė dispersija (1 masės %) Zeonex UV/Vis (juodi trikampiai), fluorescencijos (violetiniai kvadratai) ir fosforescencijos (mėlyni rombai) spektrai. Brūkšninė linija rodo absorbcijos spektrų normalizavimo vietą

Pagrindinės fotofizikinės karbazolo ir benznitrilo darinių charakteristikos pateiktos 2.3.3 pav. UV/Vis spektrai normalizuoti pagal vietinio sužadavimo karbazole piką (295–305 nm). Kaip matyti iš 2.3.3 pav., konjugacijos ilgis turi didelę įtaką fotofizikinėms šių darinių savybėms. *Para*-izomerams (**pBNC** ir **mBNPC**) būdingos didesnio intensyvumo žemiausios energijos (3,5–4 eV) absorbcijos juostos, palyginti su analogiškais *meta*-izomerų absorbcijos juostomis. Dėl dviejų benznitrilo fragmentų **2BNPC** pasižymi didesniu elektroniniu giminingumu. Šio junginio absorbcijos kraštas yra ties 3,25 eV.

Papildomos fenilgrupės atsiradimas molekulėse, nepriklausomai nuo molekulinė fragmentų sujungimo topologijos, lėmė singletinės emisijos energijos sumažėjimą. Ši energija mažėjo tokia seka: **mBNPC** > **pBNPC** > **2BNPC**. Papildomos fenilgrupės atsiradimas

sumažino ir tripletinės energijos vertes $\sim 0,24$ eV ($\pm 0,01$ eV). Didelės junginių **pBNC** ir **mBNC** tripletinių energijų vertės ir bipolinė krūvininkų pernaša daro šiuos junginius tinkamus naudoti mėlynai šviečiančiuose OLED kaip emisinių sluoksnių matricas. Kiti junginiai (turintys papildomą fenilgrupę) gali būti pritaikyti kaip matricos žaliai šviečiančiuose OLED. Šie junginiai taip pat pasižymi bipoline krūvininkų pernaša, didesniu terminiu stabilumu negu **pBNC** bei **mBNC** ir tinkamais IP bei EA lygmenimis (2.3.1 lent.).



2.3.4 pav. (a) Karbazolo ir benznitrilo darinių grynųjų sluoksnių ir mėlynai bei žaliai fosforescuojančių iridžio kompleksų praskiestų THF tirpalų UV/Vis absorbcijos ir emisijos spektrai ir (b) šių junginių energijos lygmenų diagrama

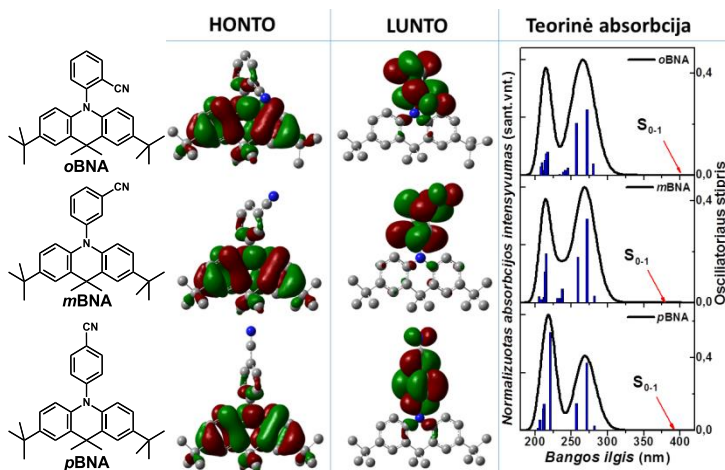
Norint pasiekti efektyvią energijos pernašą iš matricos į emiterį, matricos emisija turi sutapti su emiterio absorbcija ir matrica energiškai turi „apglėbti“ emiterį [25]. Kaip matyti iš 2.3.4 pav., visi junginiai atitinka šiuos kriterijus. Jų grynųjų sluoksnių emisijos energija sutampa atitinkamai su mėlynai ir žaliai šviečiančių iridžio kompleksų absorbcijos energija. Be to, tiriamų junginių jonizacijos potencialų ir elektroninio giminingumo vertės apima atitinkamas iridžio kompleksų vertes.

2.4. Izomeriniai 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino ir benznitrilo dariniai

2.4.1. Optimizuotos erdvinės struktūros ir elektroninės savybės

Susintetintų junginių cheminės struktūros pavaizduotos 2.4.1 pav. Šių junginių molekulinė erdvinė struktūrų optimizacija esant nesužadintajai būsenai atlikta pasitelkiant DFT B3LYP/6-31G (vakuume) teorinį lygmenį. Nepriklausomai nuo D ir A fragmentų sujungimo topologijos, benznitrilo (A) fragmentas yra statmenas akridino (D) fragmentui. Tokia molekulių konfigūracija garantuoja efektyvų sužadintosios būsenos krūvio atskyrimą, tai ir matyti iš S_{0-1} šuolio NTO: visuose junginiuose skylė yra lokalizuota ant akridino, o elektronas – ant benznitrilo fragmentų. Buvo gautos šios

sužadintosios būsenos krūvio pernašos faktoriaus (q) reikšmės: junginio **pBNA** – 0,89, junginių **oBNA** ir **mBNA** – 0,91. Šiek tiek mažesnė **pBNA** junginio q vertė, palyginti su kitomis molekulėmis, gali būti paaiškinta santykinai didesniu žemiausios neužimtos NTO (LUNTO) išsiplėtimu į akridino fragmentą.

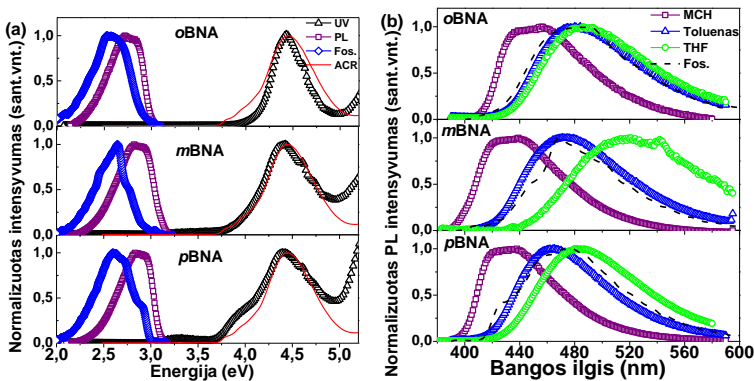


2.4.1 pav. Akridino ir benznitrilo darinių cheminės struktūros, S_{0-1} šuolio NTO ir teoriškai apskaičiuoti UV/Vis absorbcijos spektrai (BMK/6-31G(d) vakuumas)

2.4.2. Fotofizinės savybės

2.4.2 pav. *a* dalyje pateikti junginių tirpalų ir kietųjų bandinių UV, fluorescencijos bei fosforescencijos spektrai. Palyginimui pateiktas akridino sugerties spektras. Visiems junginiams būdinga dominuojanti absorbcijos juosta 3,75–5 eV energijos zonoje. Ši juosta yra priskiriama vietiniam sužadininui akridino fragmente (2.4.2 pav., *a*, raudona kreivė). Molekulinių fragmentų sujungimo topologija turi įtaką optinei absorbcijai: *orto*- ir *meta*-izomerų absorbcijos spektrai yra panašūs į akridino spektrą. O naujos absorbcijos juostos ties 3,25–3,75 eV energija atsiradimas yra fiksuojamas *para*-izomero **pBNA** UV/Vis absorbcijos spektre. Tai yra pailgėjusios konjugacijos požymis: šiame junginyje yra ryškesnė n ir π orbitalių sanklota. Junginių singletinė emisija registruota praskiestuose metilcikloheksano tirpaluose (nepolinė aplinka), o tripletinė emisija registruota tetrahydrofurano tirpaluose esant 77 K temperatūrai. Visų junginių singletinės emisijos spektrai yra panašių formų, o fosforescencijos spektrų formos skiriasi. Junginių **mBNA** ir **pBNA** fosforescencijos spektrai yra aiškios vibroninės struktūros, o **oBNA** fosforescencijos spektrui būdingesnė Gauso forma. Tai yra požymis, jog **oBNA** junginyje 3LE ir 3CT būsenos energijos požiūriu yra arti viena kitos ir tarp jų

vyksta konkurencija. Kita vertus, aiškios junginių *mBNA* ir *pBNA* fosforescencijos spektrų formos reiškia, jog šių junginių fosforescenciją sukelia dominuojanti 3LE būseną.

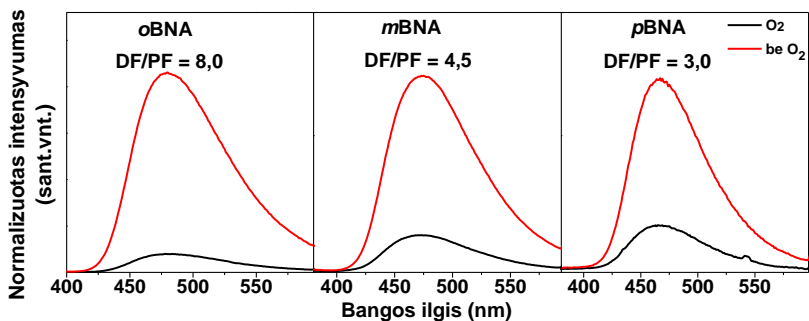


2.4.2 pav. (a) Akridino ir benzitrilo darinių molekulinų dispersijų Zeonex (1 masės %) UV/Vis (juodi trikampiai), fluorescencijos (violetiniai kvadratai) ir fosforescencijos (mėlyni rombais) spektrai. Palyginimui pateiktas akridino absorbcijos spektras (raudona kreivė). (b) Šių junginių fluorescencijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose. Palyginimui pateikti fosforescencijos spektrai (brūkšninės linijos)

Tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose fluorescencijos spektrų analizė atskleidė junginių 1CT būsenos jautrumą aplinkos poliškumui. Junginys *mBNA* pasižymėjo jautriausia 1CT būseną. Šio junginio spektruose fiksuoti didžiausi batochrominiai poslinkiai kylant aplinkos poliškumui. Junginys *oBNA* 1CT būseną yra mažiausiai jautri aplinkai. Toks santykinai mažas 1CT būsenos jautrumas poliškumui yra pranašumas galvojant apie praktinį junginio pritaikymą: mažesnis jautrumas aplinkai gali padėti išsaugoti mėlyną emisijos spalvą naudojant junginį kaip emiterį OLED.

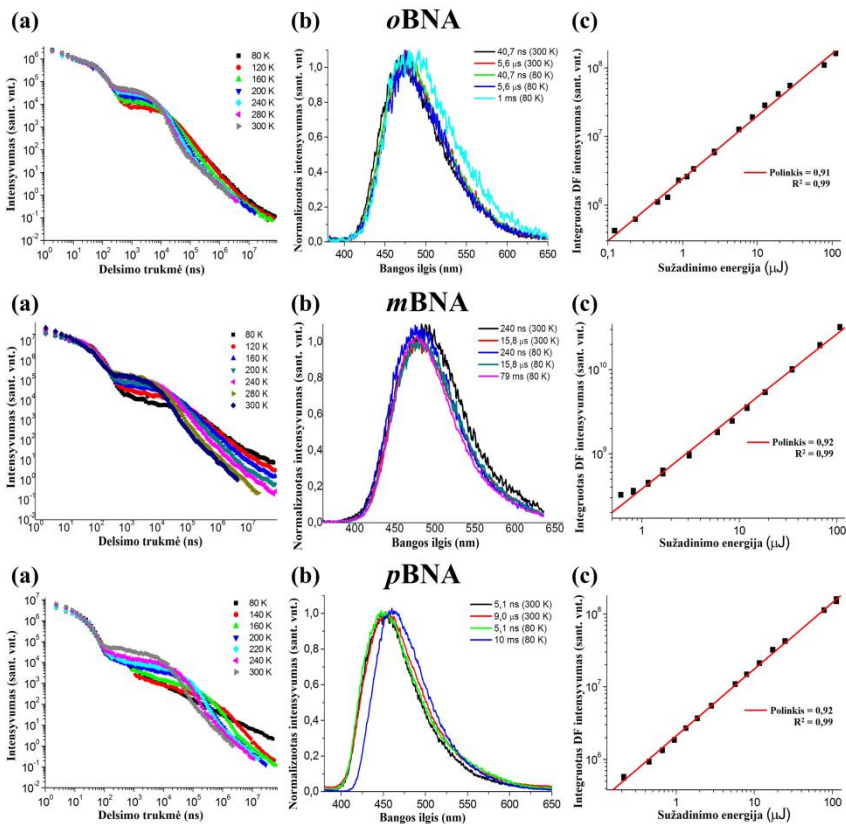
Norint gauti efektyvią TADF, neužtenka pasiekti tik mažą ΔE_{ST} vertę. Reikia pasiekti, jog tripletų formavimosi išeiga (Φ_{ISC}) būtų didelė ir singletų formavimosi per atvirkštinę interkombinacinę konversiją (Φ_{RISC}) išeiga būtų kiek įmanoma didesnė [25]. Kadangi visų tiriamų junginių tirpalų toluene PL sutampa su fosforescencija, tolueno tirpalai buvo pasirinkti deguonies pašalinimo eksperimentui atlikti (2.4.3 pav.). Šis eksperimentas atliekamas taip: nuostoviosios būsenos PL spektrai registruojami normaliomis atmosferos sąlygomis, tada iš tirpalų pašalinamas deguonis ir PL spektrai registruojami nekeičiant instrumento parametrų. Kadangi deguonis gesina tripletinę emisiją, taigi PL spektras, gautas normaliomis atmosferos sąlygomis, atitinka greitąją fluorescenciją (toliau PF). O PL spektras, registruotas bedeguonėje atmosferoje, atitinka emisiją, susidedančią iš PF ir uždelstosios fluorescencijos (toliau DF). Iš šių spektrų intensyvumų santykio galima apskaičiuoti Φ_{ISC} . Junginių *pBNA*, *mBNA* ir *oBNA* Φ_{ISC} vertės yra atitinkamai 0,67, 0,78 ir 0,88. Didžiausia

oBNA tripletų formavimo išeiga, mažiausia ΔE_{ST} vertė ir didžiausia teoriškai apskaičiuoto q faktoriaus vertė liudija, kad šiam junginiui būdinga efektyviausia termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija.



2.4.3 pav. Akridino ir benznitrilo darinių praskiestų tolueno tirpalų PL spektrai, užrašyti aplinkos sąlygomis (juodos linijos) ir bedeguonėje atmosferoje (raudonos linijos)

Tiriamų junginių dispersijos DPEPO matricoje buvo tiriamos laikinės skynos liuminescencijos spektroskopijos metodu (2.4.4 pav.). Norint charakterizuoti akridino ir benznitrilo darinių sužadintosios būsenos dinamiką, buvo registruojama emisija laiko intervale nuo 10^{-9} s iki 10^{-2} s ir skirtingame temperatūros intervale. Visi junginiai charakterizuojami kaip DF emiteriai. Greitosios fluorescencijos (nuo 10^{-9} s iki 10^{-7} s) juostos išlieka tokio paties intensyvumo, nepriklausomai nuo eksperimento temperatūros. Kita vertus, uždelstosios fluorescencijos (nuo 10^{-7} s iki 10^{-5} s) juostų intensyvumas priklauso nuo temperatūros. Užfiksuotas aiškus DF intensyvumo didėjimas kylant temperatūrai. Esant ilgiausioms spektro registravimo delsomis (nuo 10^{-4} s iki 10^{-7} s) ir žemiausioms temperatūroms, užfiksuota DF evoliucija į fosforescenciją. 2.4.4 pav. *b* dalyje pateikti normalizuoti emisijos spektrai esant skirtingai spektro registravimo delsai ir 80 K bei 300 K temperatūrai. Matoma, jog junginių **oBNA** ir **mBNA** emisijos spektrų formos ir pozicija nesikeičia keičiantis bandymo sąlygoms, o žemoje temperatūroje registruotas **pBNA** fosforescencijos spektras yra batochromiškai pasislinkęs, palyginti su šio junginio PF ir DF spektrais. Apskaičiuotos junginių **oBNA** ir **mBNA** ΔE_{ST} vertės yra <20 meV, o **pBNA** ΔE_{ST} vertė yra visa eile didesnė (>100 meV). Tiriamųjų junginių uždelstosios fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo energijos yra pateikta 2.4.4 pav. *c* dalyje. Visų junginių atveju fiksuota linijinė singularinė DF intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo energijos leido patvirtinti termiškai aktyvotą uždelstosios fluorescencijos prigimtį [26].



2.4.4 pav. Akridino ir benznitrilo darinių molekulių dispersijų (10 masės %) DPEPO matricoje tyrimo rezultatai: (a) emisijos intensyvumo priklausomybė nuo delso trukmės, matuota 80 K (juodos kreivės), 120 K (raudonos kreivės), 160 K (žalios kreivės), 200 K (mėlynos kreivės), 240 K (žydros kreivės), 280 K (rožinės kreivės) ir 300 K (pilkos kreivės) temperatūroje; (b) normalizuoti emisijos spektrai, fiksuoti esant skirtingam delso laikui 300 K ir 80 K temperatūroje, ir (c) DF intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo energijos

2.4.3. Terminės ir elektrocheminės savybės

Akridino ir benznitrilo dariniai buvo gauti po sintezės kaip kristalinės medžiagos. Terminės ir kitos charakteristikos pateiktos 2.4.1 lent. Junginių elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Visi junginiai pasižymi bipolinėmis savybėmis. Tai rodo, jog juose yra gerai atskirti krūviai tarp D ir A fragmentų. Tai koreliuoja su NTO skaičiavimų rezultatais. Elektroninio giminingumo vertės, apskaičiuotos iš redukcijos potencialų, yra ~2,30 eV, o jonizacijos potencialai išsidėstė 5,3–5,39 eV intervale.

2.4.1 lentelė. Akridino ir benznitrilo darinių terminės, fotofizikinės ir fotoelektrinės savybės

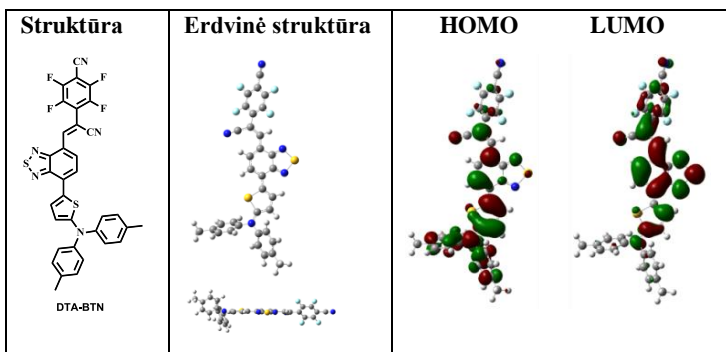
Junginys	T_s , °C ^a	T_{lyd} , °C ^a	T_{kr} , °C ^a	T_{sub} , °C ^b	E_T , eV ^d	IP^{CV} , eV ^e	EA^{CV} , eV ^e
oBNA	97	242	115	241*	3,03	5,39	2,30
mBNA	–	198	151	252*	3,10	5,34	2,30
pBNA	–	290	265	252*	2,92	5,30	2,31

^anustatyta DSK metodu; ^b nustatyta TGA metodu; * junginiai sublimavosi TGA eksperimento metu; ^c nustatyta iš fosforescencijos spektrų; ^e IP^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP^{CV} = |e|(4,8 + E_{ox}^{1/2})$; EA^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA^{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$.

2.5. Linijinis donorinis-akceptorinis benztiazolo darinys

2.5.1. Optimizuotos erdvinės struktūros ir elektroninės savybės

Susintetinto junginio **BTA-DTN** cheminė struktūra, molekulinė erdvinė struktūra ir priekinės orbitalės yra pateiktos 2.5.1 pav. Difenilamino dalis yra propelerio formos, tačiau penkiaatomo tiofeno panaudojimas lėmė iš dalies plokščią jo orientaciją kartu su benztiazolilgrupe. Kita vertus, konjuguoto cianovinileno panaudojimas garantuoja plokščią likusią molekulės dalį: tetrafluorobenzitrilo fragmentas kartu su šiuo jungiamuoju tilteliu yra vienoje plokštumoje su benztiazolilfragmentu. Tokia plokščia molekulės konfigūracija garantuoja stiprią elektroninę sąveiką tarp D ir A fragmentų. Pastarasis teiginys yra patvirtintas molekulinę orbitalių simuliacija: HOMO ir LUMO yra delokalizuotos per visą molekulę.

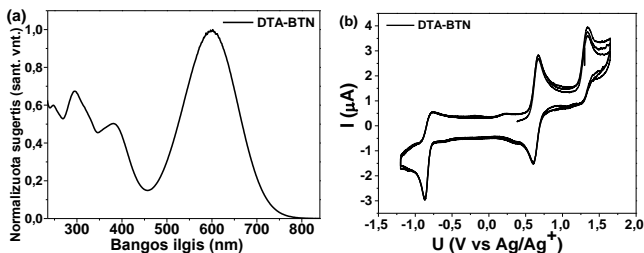


2.5.1 pav. DTA-BTN cheminė, molekulinė erdvinė struktūra ir molekulinės orbitalės (DFT B3LYP/6-31G(d) vakuume)

2.5.2. Optinės, terminės ir elektrocheminės savybės

2.5.2 pav. a dalyje pateiktas junginio **DTA-BTN** grynojo sluoksnio UV/Vis absorbcijos spektras. Šio junginio sugertis apima beveik visą regimąją

spektro dalį. Kadangi D ir A fragmentai yra vienoje plokštumoje, pasireiškia efektyvi n ir π orbitalių sanklota, dėl to gaunama intensyvi intramolekulinės krūvio pernašos sugerties juosta (500–700 nm). Energijos lygmenų tarpas, apskaičiuotas iš absorbcijos spektro krašto (1,57 eV), yra tipiškas panašios struktūros junginiams [27, 28].



2.5.2 pav. (a) DTA-BTN grynojo sluoksnio UV/Vis absorbcijos spektras ir (b) dichlormetano tirpalo CV kreivės

2.5.2 pav. b dalyje pateiktos DTA-BTN dichlormetano tirpalo CV kreivės. Šio junginio CV kreivėms būdingi du oksidacijos maksimumai ir vienas redukcijos minimumas. IP^{CV} ir EA^{CV} vertės, nustatytos iš oksidacijos ir redukcijos potencialų, atitinkamai yra 5,11 eV ir 3,59 eV. Svarbiausios DTA-BTN charakteristikos pateiktos 2.5.2 lent. Terminės charakteristikos nustatytos DSK ir TGA eksperimentais. $T_{dec-5\%}$ yra 349 °C, o lydymosi temperatūra – 228 °C. Daugiau nei 100 °C skirtumas tarp lydymosi ir terminės destrukcijos temperatūrų garantuoja šio junginio pritaikomumą prietaisuose, formuojamuose vakuuminio garinimo būdu.

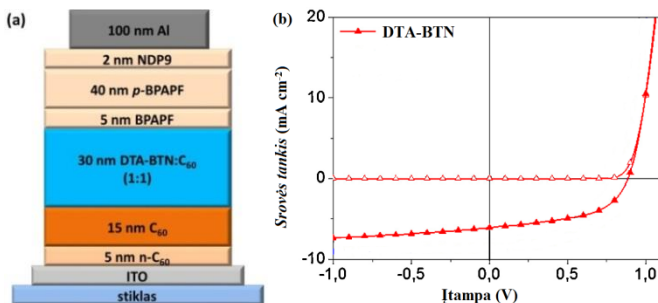
2.5.1 lentelė. DTA-BTN charakteristikos

Junginys	E_g^{opt} , eV ^a	E_{OKS} , V ^b	E_{RED} , V ^b	IP^{CV} , eV ^c	EA^{CV} , eV ^c	T_{lyd} , °C ^d	$T_{dec-5\%}$, °C ^e
DTA-BTN	1,57	0,31	-1,21	5,11	3,59	228	349

^anustatyta iš UV/Vis absorbcijos spektrų; ^boksidacijos ir redukcijos potencialai; ^c IP^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP^{CV} = |e|(4,8 + E_{ox}^{1/2})$; EA^{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA^{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$; ^dnustatyta DSK metodu; ^enustatyta TGA metodu.

2.5.3. Fotovoltinės savybės

DTA-BTN buvo išbandytas kaip absorberis organinio saulės elemento struktūroje. Saulės elemento struktūra pateikta 2.5.3 pav. a dalyje, o pagrindinės prietaiso charakteristikos pateiktos 2.5.3 pav. b dalyje ir 2.5.2 lent. Prietaiso energijos konversijos efektyvumas siekė 2,4 %. Atvirosios grandinės įtampa registruota ties 0,88 V, ir buvo pasiekta 53 % užpildo koeficiento vertė.



2.5.3 pav. (a) Saulės elemento schema ir (b) jV -kreivės, esant saulės apšvietimui (uždari simboliai) ir tamsoje (atviri simboliai)

2.5.2 lentelė. Pagrindiniai saulės elemento parametrai

Junginys	V_{OC} , V ^a	j_{SC} , mA·cm ^{-2b}	FF , % ^c	I , mW·cm ^{-2d}	PCE , % ^e
DTA-BTN	0,88	5,4	53	103	2,4

^a atvirosios grandinės įtampa; ^b trumpojo jungimo srovės tankis; ^c užpildo koeficientas; ^d saulės šaltinio apšvieta; ^e energijos konversijos efektyvumas.

3. IŠVADOS

- Susintetinti trys nauji žvaigždiniai trifeniltriazino ir karbazolo dariniai su skirtingai sujungtais chromoforais ir ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad:
 - Junginiams būdingas didelis terminis stabilumas; jų 5 % masės nuostolių temperatūra viršija 460 °C; šių junginių stiklėjimo temperatūra yra didesnė nei 97 °C.
 - Trijų donorinių karbazolilgrupių sujungimas su stiprių elektronų akceptoriumi trifeniltriazino fragmentu lemia intramolekulinės krūvio pernašos pasireiškimą. Ją patvirtinti leidžia solvatochromizmo efektas.
 - Chromoforų sujungimas standžiu etiniltelteliu (taip pat karbazolilfragmento sujungimas su molekulinio branduoliu per C-3 padėtį) lemia konjuguotųjų elektronų sistemos padidėjimą molekulėse, kurį patvirtinti leidžia didesnės oscilatoriaus stiprio, fluorescencijos kvantinio našumo vertės ir trumpesnės fluorescencijos gyvavimo trukmės. C–N ryšio buvimas molekulėje lemia 0,3 eV didesnę tripletinės energijos vertę, palyginti su analogiška C–C ryšį turinčio junginio charakteristika.
 - Junginiai, turintys C–C ir C–N ryšius tarp chromoforų, išbandyti kaip emiteriai organiniuose šviesos dioduose, paruoštuose liejimo būdu. Prietaisas, kuriame panaudotas C–C ryšį turintis emiteris,

- pasižymi žalia elektroliuminescencija, kurios didžiausias skaitis 1342 cd/m^2 , o prietaisas, kuriame panaudotas C–N ryšį turintis emiteris, – mėlyna elektroliuminescencija, kurios didžiausias skaitis 1221 cd/m^2 . Didžiausias srovės efektyvumas prietaisuose siekia $0,1\text{--}0,55 \text{ cd/A}$.
2. Susintetinti, apibūdinti ir ištirti du izomeriniai triazino ir karbazolo dariniai, besiskiriantys chromoforų sujungimo topologija. Nustatyta, kad:
 - 2.1. *Para*-izomerui būdingas didesnis oscilatoriaus stipris ir didesnė fluorescencijos kvantinė išeiga.
 - 2.2. *Meta*-izomeras pasižymi stipresne intramolekuline krūvio pernaša, didesne tripletine energija ir mažesniu singletinės ir tripletinės energijų skirtumu.
 - 2.3. Abu izomerai pasižymi termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija, tačiau *meta*-izomeras pasižymi intensyvesne uždelstąja fluorescencija ir trumpesne jos gyvavimo trukme.
 - 2.4. Organinio šviesos diodo, kuriame kaip mėlynai šviečiantis emiteris panaudotas *meta*-izomeras, išorinis kvantinis našumas siekia 9,5.
 3. Susintetinti, apibūdinti ir ištirti penki bipoliniai karbazolo ir benznitrilo dariniai su skirtinga chromoforų sujungimo topologija. Nustatyta, kad:
 - 3.1. Papildomų fenilgrupių inkorporavimas į molekules lemia junginių terminio stabilumo ir stiklėjimo temperatūros padidėjimą; junginių, turinčių papildomą fenilgrupę, 5 % masės nuostolių temperatūra svyruoja nuo 299 iki 373 °C, o jų stiklėjimo temperatūra viršija 87 °C.
 - 3.2. Susintetinti karbazolo ir benznitrilo dariniai pasižymi grįžtamąja oksidacija ir redukcija.
 - 3.3. Junginiams būdinga bipolinė krūvininkų pernaša. Nustatyta, kad didžiausiais krūvininkų judriais pasižymi 3'-(3,6-di-*tret*-butil-9H-karbazol-9-il)-[1,1'-bifenil]-4-karbonitrilas ($7,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ skylių ir $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektronų esant didelėms elektros lauko stiprio vertėms).
 4. Susintetinti ir ištirti trys nauji izomeriniai akridino ir benznitrilo dariniai. Nustatyta, kad:
 - 4.1. *Orto*-izomeras gali būti transformuojamas į stikliškąją būseną, šio junginio stiklėjimo temperatūra yra 97 °C. Junginių sublimacijos temperatūros išsidėsto intervale 241–252 °C.
 - 4.2. Junginiai pasižymi mažais singletinių ir tripletinių energijų skirtumais ($<100 \text{ meV}$) ir mėlyna termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija. *Orto*-izomeras pasižymi didžiausia tripletų formavimo išeigos verte (0,88) ir efektyviausia termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija.

5. Susintetintas ir ištirtas naujas linijinis donorinis-akceptorinis benztiadiazolo darinys. Nustatyta, kad:
 - 5.1. Junginys pasižymi plačiu UV/Vis sugerties spektru, kurio kraštas siekia 700 nm, ir siauru energijos lygmenų tarpu (1,57 eV).
 - 5.2. Šio junginio jonizacijos potencialo ir elektroninio giminingumo vertės atitinkamai yra 5,11 eV ir 3,59 eV.
 - 5.3. Junginys išbandytas kaip absorberis organinio saulės elemento struktūroje. Prietaiso energijos konversijos efektyvumas siekė 2,4 %.

LITERATŪRA

1. Current World Population. [žiūrėta 2017-05-10]. Prieiga per internetą: <http://www.worldometers.info/world-population/>
2. TRINKAUS, E. Early Modern Humans. *Annual Review of Anthropology*. 2005, vol. 34, 207–230. Prieiga per internetą: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.anthro.34.030905.154913>
3. ANTÓN, S. C., SWISHER, III, C. C. Early Dispersals of Homo from Africa. *Annual Review of Anthropology*. 2004, vol. 33, 271–296. Prieiga per internetą: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.anthro.33.070203.144024>
4. KREMER, M. Population Growth and Technological Change: One Million B.C. to 1990. *Quarterly Journal of Economics*. 1993, vol. 108, 681–716. Prieiga per internetą: <http://faculty.econ.ucdavis.edu/faculty/gclark/210a/readings/kremer1993.pdf>
5. DAHLMAN, C. Technology, globalization, and international competitiveness: Challenges for developing countries. 2007. [žiūrėta 2017-05-14]. Prieiga per internetą: http://www.un.org/esa/sustdev/publications/industrial_development/1_2.pdf
6. Urban population growth. *WHO*. 2015. [žiūrėta 2017-07-12]. Prieiga per internetą: http://www.who.int/gho/urban_health/situation_trends/urban_population_growth_text/en/
7. All Volvo cars to be electric or hybrid from 2019 | The Guardian. [žiūrėta 2017-08-20]. Prieiga per internetą: <https://www.theguardian.com/business/2017/jul/05/volvo-cars-electric-hybrid-2019>
8. Tesla Model 3. Prieiga per internetą: <https://twitter.com/elonmusk/status/881751358407299072?lang=en>
9. World Power consumption | Electricity consumption | Enerdata. [žiūrėta 2017-08-20]. Prieiga per internetą: <https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumption-data.html>
10. WEBBER, E. R. Photovoltaics moving into the terawatt age. *Plenary*

- Presentation for SPIE Optics + Photonics*. 2017. Prieiga per internetą: <http://spie.org/spietv?video=5547205153001&SSO=1>
11. OLED Lighting Opportunities 2017–2027: Forecasts, Technologies, Players: IDTechEx. [žiūrėta 2017-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.idtechex.com/research/reports/oled-lighting-opportunities-2017-2027-forecasts-technologies-players-000526.asp>
12. TSUJIMURA, T. *OLED display fundamentals and applications*. 2017. 312 p. ISBN 1119187311.
13. GHOSH, A. P., GERENSER, L. J., JARMAN, C. M., FORNALIK, J. E. Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*. 2005, vol. 86, 223503. Prieiga per internetą: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1929867>
14. MARTIN, R. L. Natural transition orbitals. *The Journal of Chemical Physics*. 2003, vol. 118, 4775–4777. Prieiga per internetą: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1558471>
15. HUANG, S. et al. Computational Prediction for Singlet- and Triplet-Transition Energies of Charge-Transfer Compounds. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013, vol. 9, 3872–3877. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct400415r>
16. TAO, Y.-M. et al. Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties. *Synthetic Metals*. 2011, vol. 161, 718–723. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.01.020>
17. REGHU, R. R. et al. Glass forming donor-substituted s-triazines: Photophysical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*. 2013, vol. 97, 412–422. Prieiga per internetą: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720813000211>
18. DATA, P. et al. Unusual properties of electropolymerized 2,7- and 3,6-carbazole derivatives. *Electrochimica Acta*. 2014, vol. 128, 430–438. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.108>
19. LUKEŠ, V., RAPTA, P., IDZIK, K. R., BECKERT, R., DUNSCH, L. Charged States of 1,3,5-Triazine Molecules as Models for Star-shaped Molecular Architecture: A DFT and Spectroelectrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011, vol. 115, 3344–3353. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp111297y>
20. BRÉDAS, J.-L. Organic Electronics: Does a Plot of the HOMO–LUMO Wave Functions Provide Useful Information? *Chemistry of Materials*. 2017, vol. 29, 477–478. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.6b04947>
21. KUKHTA, N. A., SILVA FILHO, D. A. DA, VOLYNIUK, D., GRAZULEVICIUS, J. V., SINI, G. Can Fluorenone-Based Compounds Emit in the Blue Region? Impact of the Conjugation Length and the Ground-State

- Aggregation. *Chemistry of Materials*. 2017, vol. 29, 1695–1707. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.6b05158>
22. LIANG, K. et al. Theoretical investigation of the singlet–triplet splittings for carbazole-based thermally activated delayed fluorescence emitters. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, vol. 18, 26623–26629. Prieiga per internetą: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP04545F>
23. ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2004, vol. 108, 6908–6918. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp048147q>
24. GALINDO, J. F. et al. Dynamics of Energy Transfer in a Conjugated Dendrimer Driven by Ultrafast Localization of Excitations. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, vol. 137, 11637–11644. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b04075>
25. DIAS, F. B., PENFOLD, T. J., MONKMAN, A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and Applications in Fluorescence*. 2017, vol. 5, 12001. Prieiga per internetą: <http://stacks.iop.org/2050-6120/5/i=1/a=012001?key=crossref.38b31f1c4db7cb92259d9cded9377b3d>
26. VALEUR, B. *Molecular Fluorescence*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 402 p. ISBN 352729919X.
27. WRACKMEYER, M. S., HUMMERT, M., HARTMANN, H., RIEDE, M. K., LEO, K. Structure–property relationship of acceptor-substituted oligothiophenes. *Tetrahedron*. 2010, vol. 66, 8729–8733. Prieiga per internetą: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402010013293>
28. FITZNER, R. et al. Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum-Processed Small Molecule Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2011, vol. 21, 897–910. Prieiga per internetą: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201001639>

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai:

1. **T. Matulaitis**, P. Imbrasas, N. A. Kukhta, P. Baronas, T. Bučiūnas, D. Banevičius, K. Kazlauskas, J. V. Gražulevičius, S. Juršėnas. Impact of Donor Substitution Pattern on the TADF Properties in the Carbazolyl-Substituted Triazine Derivatives // *Journal of Physical Chemistry C*. 2017, vol. 121 (42), p. 23618–23625.
2. L. Fang, F. Holzmueller, **T. Matulaitis**, A. Baasner, C. Hauenstein, J. Benduhn, M. Schwarze, A. Petrich, F. Piersimoni, R. Scholz, O. Zeika,

- C. Koerner, D. Neher, K. Vandewal, K. Leo. Fluorine-containing low-energy-gap organic dyes with low voltage losses for organic solar cells // *Synthetic Metals*. 2016, vol. 222, p. 232–239.
3. **T. Matulaitis**, N. Kostiv, J. V. Gražulevičius, L. Peciulyte, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, B. Luszczynska, J. Ulanski. Synthesis and properties of bipolar derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole // *Dyes and Pigments*. 2016, vol. 127, p. 45–58.

Patentas:

1. **T. Matulaitis**, L. Fang, O. Zeika, C. Körner, K. Leo, F. Holz Müller, K. Vandewal. "Organische Donor-Akzeptor-Farbstoffe für die Verwendung in elektronischen und optoelektronischen Bauteilen" (Organic donor-acceptor dyes for use in electric and optoelectronic devices). DE 10 2014 217 817 A1, German Patent and Trade Mark Office. Date: 2016.03.24.

PRANEŠIMŲ TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE ŠARAŠAS

1. **T. Matulaitis**, P. Baronas, J. V. Gražulevičius, S. Juršėnas. Isomeric derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole as effective blue emitters // 12th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Semiconductors, 2017 m. birželio 19–23 d., Kvebekas, Kanada. **Stendinis pranešimas.**
2. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius, D. Volyniuk. Structure-property relationship of bipolar organic semiconductors // 60th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2017", 2017 m. kovo 14–17 d., Vilnius, Lietuva. **Stendinis pranešimas.**
3. **Tomas Matulaitis**, Juozas V. Gražulevičius, Laura Pečiulytė, Andrew P. Monkman. Carbazole-Benzonitrile Hybrid Materials: a Consistent Study of Optical, Photophysical, Thermal and Electrochemical Properties // *Organic semiconductors*, 2016 m. rugsėjo 22–25 d., Dubrovnikas, Kroatija. **Stendinis pranešimas.**
4. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius, D. Volyniuk. Synthesis and semiconducting properties of new bipolar carbazole and benzonitrile derivatives // ICEPOM-10, 2016 m. gegužės 23–27 d., Ternopilis, Ukraina. **Žodinis pranešimas.**
5. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius. Effect of the spacer on the thermal properties of bipolar molecular materials // Baltic Polymer Symposium 2015, rugsėjo 16–18 d., Sigulda, Latvija. **Žodinis pranešimas.**
6. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius, J. A. Reina. Synthesis and liquid crystalline behavior of the novel star-shaped triazine and carbazole hybrid

- compound // Baltic polymer symposium 2014, rugsėjo 24–26 d., Laulasmaa, Estija. **Stendinis pranešimas.**
7. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius. Synthesis and comparative study of the properties of conjugated dendritic triphenylamine end-capped derivatives // Stability, Reliability and Promises of Organic Systems, 2014 m. rugpjūčio 18–22 d., Sonderborg, Danija. **Žodinis ir stendinis pranešimai.**
 8. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius. From D-D-D to D-A-D in the conjugated star-shaped systems: synthesis and comparative study of the properties of star-shaped triphenylamine end-capped derivatives // Balticum Organicum Syntheticum 2014, 2014 m. liepos 6–9 d., Vilnius, Lietuva. **Stendinis pranešimas.**
 9. **T. Matulaitis**, J. V. Gražulevičius. Glass-forming dendritic derivatives of triphenylamine // Baltic Polymer Symposium 2013, 2013 m. rugsėjo 18–21 d., Trakai, Lietuva. **Žodinis pranešimas.**

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas, pavardė	Tomas Matulaitis
Gimimo data	1988 04 26
El. paštas	tomas.matulaitis@gmail.com

Išsilavinimas:

2013–2017	Medžiagų inžinerijos doktorantūros studijos, Kauno technologijos universitetas
2011–2013	Cheminės inžinerijos magistro diplomas, Kauno technologijos universitetas
2007–2011	Chemijos bakalauro diplomas, Kauno technologijos universitetas

Darbo patirtis:

2017 04–dabar	Projekto PP29/174 jaunesnysis mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universitetas
2016 03–2016 10	Projekto T478 jaunesnysis mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universitetas
2016 05–2016 11	Projekto PP35/165 jaunesnysis mokslo darbuotojas,

Kauno technologijos universitetas

- 2015 11–2015 12 Projekto T485 jaunesnysis mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universitetas
- 2015 04–2015 09 Projekto TAPLLT1/13 jaunesnysis mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universitetas
- 2013 04–2013 12 Projekto inžinierius, Kauno technologijos universitetas

PADEKA

Nuoširdžiai dėkoju darbo vadovui ir visiems kolegoms, su kuriais teko garbė dirbti.

RÉSUMÉ

OLEDs represent an ambitious type of advanced technology, which eventually is going to substitute the most of common light manipulating sources, including light bulbs, car lights, building illumination sources, monitors, TV sets, screens of most of electronic devices [11]. The abilities to convert all electric charges to light, low operating voltage, wide viewing angle, high brightness, color purity, light weight, flexibility, ability to produce large area panels, no use of noble metals, make OLEDs the most attractive type of devices to be applied [12].

However, the issues of lifetime and instability of blue-emitting OLEDs are not yet solved [12]. Encapsulation of the device can improve the stability [13], however, organic materials used in OLEDs are extremely sensitive to water and oxygen, thus there is a need to develop more oxygen and water tolerant materials. The issue of unstable blue emitters for OLEDs is known for many years and still not yet solved [12]. This issue comes from the fundamental origin of blue light. The energy of blue light is of the highest values, as compared to those of green or red light. In a device, upon electrical excitation an organic emitter tends to decompose under the action of high energy. Therefore, there is need to develop new, stable organic emitters, which would emit in blue and would meet a set of other criteria, including thermal, electrochemical stability, color purity, efficient exciton harvesting.

The aim of this work was development of new stable materials for the use in state-of-the-art organic optoelectronic devices. In order to achieve the aim of the thesis, the following objectives were raised:

- Synthesis, characterization and study of the properties and applicability in OLEDs of star-shaped triazine derivatives.

- Investigation of meta-conjugated derivative of 1,3,5-triazine and carbazole as potential TADF emitter.

- Synthesis, characterization and investigation of structure-property relationship of carbazole and benzonitrile derivatives.

- Synthesis and comparative study of the properties of isomeric derivatives of 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine and benzonitrile.

- Synthesis, characterization and investigation of photovoltaic properties of new derivative of benzothiadiazole having both donor and acceptor substituents.

Novelty of the work:

- Three new bipolar star-shaped derivatives of carbazole and 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine were designed, synthesized and characterized. It was established that introduction of C-N bond into the molecules, as compared with C-C bond, results in higher triplet energy by 0.3 eV.

- New derivative of carbazole and 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine was synthesized and characterized. Meta-linkage pattern of the chromophores was found to be responsible for the higher charge separation in the excited state, thus making more pronounced CT state and more efficient TADF, as compared to those of para-analogue.

- Three new blue-emitting isomeric derivatives of 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine and benzonitrile were prepared and characterized. It was found that ortho-linkage is responsible for the high lying triplet state, as well as the least polarity sensitive ICT state among the isomers, resulting in the most efficient TADF.

- New donor-acceptor benzothiadiazole derivative was synthesized and characterized. It was established that extension of electron accepting benzothiadiazole part by means of tetrafluorobenzonitrile resulted in wide range of UV/Vis absorption of the final molecule, reaching 700 nm.

Conclusions

1. Three star-shaped derivatives of triazine and carbazole with a different linking topology of the chromophores and differently substituted peripheral carbazolyl moieties were synthesized, and their properties were studied.
 - 1.1. The compounds demonstrated high thermal stability with 5% weight loss temperatures exceeding 460 °C; they exhibited ability to form glasses with glass transition temperatures exceeding 97 °C.
 - 1.2. A combination of three carbazole donor moieties and a strong electron accepting triphenyltriazine core resulted in a strong intramolecular charge transfer confirmed by solvatochromism study of emission.

- 1.3. Linkage of chromophores via a rigid ethynyl bridge (as well as connection of the carbazole moiety through the C-3 position to the core) results in the extension of conjugation through the molecules, which is evidenced by the increased oscillator strength, photoluminescence quantum yield and short fluorescence lifetime. The introduction of a C-N bond to the molecules compared with a C-C bond results in 0.3 eV higher triplet energy.
- 1.4. Compounds bearing C-C and C-N bonds between the chromophores were tested as emitters in OLEDs prepared by wet processing. The usage of the triazine derivative with a C-C bond as an emitter gave rise to green electroluminescence with the maximum brightness of 1342 cd/m², whereas the exploitation of the emitter with a C-N bond resulted in a blue emitting OLED with the maximum brightness of 1221 cd/m² observed at 18 V for both devices, with the maxima of the current efficiency in the range of 0.1–0.55 cd/A.
2. Two isomeric triazine and carbazole derivatives with a different linking pattern of the chromophores were synthesized, characterized and investigated as TADF emitters.
 - 2.1. The para-linkage pattern provides a higher oscillator strength, as well as fluorescence quantum yield, compared to the values of the compound featuring meta-linkage.
 - 2.2. The compound with meta-linkage exhibits stronger charge transfer behavior, a higher triplet energy and smaller singlet-triplet energy splitting compared to those of the compound with para-linkage.
 - 2.3. Both isomers show thermally activated delayed fluorescence; however, the meta-isomer is characterized by more intense delayed emission with a shorter lifetime and lower activation energy.
 - 2.4. The triazine derivative with meta-linkage shows good performance as a blue TADF emitter in OLED with the maximum external quantum efficiency of 9.5%.
3. Five bipolar derivatives of carbazole and benzonitrile with different linking patterns and conjugation lengths were prepared and characterized.
 - 3.1. The introduction of an additional phenylene unit resulted in the increase of the 5% weight loss temperatures (299–373 °C) and glass transition temperatures (87–94 °C). The use of the *para*-linking pattern also resulted in the enhancement of these characteristics.
 - 3.2. All the synthesized derivatives of carbazole and benzonitrile exhibited both reversible oxidation and reduction in cyclic voltammetry experiments. Compounds containing an extra phenyl ring exhibited lower values of the ionization potential (5.66–5.68 eV) compared to the compounds with the direct linkage of the donor and the acceptor (5.77–5.79 eV).

- 3.3. All the compounds exhibited bipolar charge transport with the highest charge mobilities characteristic of 3'-(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (7.71×10^{-5} cm²/Vs for holes and 1.26×10^{-4} cm²/Vs for electrons at an electric field of $6.4 \cdot 10^5$ V/cm).
4. Three isomeric derivatives of acridine and benzonitrile differing in terms of the donor/acceptor linking pattern were prepared and studied.
 - 4.1. The compound with the *ortho*-linkage between chromophores possesses glass-forming ability with a glass transition temperature of 97 °C. The sublimation temperatures of the compounds were discovered to be within the temperature range of 241–252 °C.
 - 4.2. The compounds possess small singlet-triplet energy splitting gaps (<100 meV) and exhibit blue thermally activated delayed fluorescence. The compound with the *ortho*- linkage between the donor and the acceptor moieties exhibits the highest triplet formation yield of 0.88, which makes it the most efficient blue TADF emitter within the series.
5. A new linear donor-acceptor benzothiadiazole derivative was synthesized and characterized.
 - 5.1. The compound demonstrated a wide range of UV/Vis absorption reaching 700 nm, and a narrow optical gap of 1.57 eV.
 - 5.2. The usage of the perfluorinated benzonitrile moiety improved the thermal stability of the synthesized compound with the sublimation yield values exceeding 25%.
 - 5.3. Estimated values of the ionization potential and the electron affinity are 5.11 eV and 3.59 eV, respectively.
 - 5.4. The compound was tested as an absorber in an organic solar cell, which demonstrated its power conversion efficiency of 2.4%.

UDK 547-3 + 621.315.59 + 621.383.52](043.3)

SL344. 2018-02-01, 2,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas