

مطالعه نظری ساختار هندسی و الکترونی مشق‌های ۴,۱- بیس (دی فنیل آمینو) بنزن و بررسی کارآمدی این ترکیب‌ها به عنوان ماده انتقال حفره در دیودهای نورگسیل آلی (OLED)

رضا امیدیان*⁺، غلامحسین عظیمی، مریم عباسی

دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: تلاش مبنی بر افزایش بهره تابشی چشمه های نورگسیل آلی از زمینه های مهم پژوهشی روز به شمار می‌رود. ظرافت، دقت و شرایط بسیار ویژه لایه نشانی، در کنار ماندگاری و بهره تابشی از چالش های مهم فناوری یاد شده محسوب می‌شود. از سویی توسعه روش های نوین مکانیک کوانتومی همچون نظریه تابعی چگالی (DFT) و دیگر روش های نوین امروزی، امکان شبیه سازی و غربالگری را برای بسیاری از مواد دارای کاربرد صنعتی فراهم کرده است. در این پژوهش با استفاده از روش تابعی چگالی DFT، کارآمدی دسته ای از مشق‌ها ۴,۱- بیس (دی فنیل آمینو) بنزن به عنوان یک الگوی شیمی- فیزیکی برای کاربرد در سامانه های نورگسیل آلی موسوم به OLED ارائه شد. همچنین، محاسبه- های مربوط به بازآرایی الکترون - حفره، انرژی یونش و الکترون خواهی در کنار سایر ویژگی های فوتولتایی افزون بر تأیید کارآمدی این سامانه ها، اثر کلیدی استخلاف در ویژگی های این ترکیب‌ها به عنوان لایه انتقال حفره در دیودهای نورگسیل آلی را پیش بینی می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: دیودهای نورگسیل آلی؛ نظریه تابعی چگالی؛ لایه نورگسیل؛ لایه انتقال حفره.

KEYWORDS: OLED; DFT; Emitting layer; Hole transfer Layer.

مقدمه

در دنیای امروز موضوع تولید، مصرف و ذخیره‌ی انرژی از مهم‌ترین موضوع‌های پژوهشی در عرصه‌های گوناگون علمی، صنعتی، اقتصادی و حتی مبحث‌های زیست محیطی به‌شمار می‌رود [۱، ۳]. از مهم‌ترین منابع انرژی، انرژی الکتریکی است و کاهش مصرف آن نیازمند سرمایه‌گذاری است. به دلیل بهبود سطح زندگی، رفاه و نیز توسعه صنعتی و تجاری، شاهد افزایش بی‌رویه مصرف انرژی الکتریکی هستیم. در قرن اخیر، تلاش‌های زیادی در جهت تولید چشمه‌های نوری مانند لامپ‌های گازی فلورسانسی کاتدی و نیز دیودهای

گسیلنده نور انجام شده است. با این وجود، پژوهش نشان داده است که چشمه‌های نوری متداول مانند لامپ‌های فلورسانسی، التهابی و حتی دیودهای نورگسیل (LED) دارای ظرفیت بالاتری برای بهبود کیفیت یا قابلیت نیستند [۳-۵]. این واقعیت که راهکار اساسی باید در جهت تولید انرژی الکتریکی جستجو شود، توسط مراکزهای پژوهشی بزرگ دنیا و کشورهای پیشرفته به روشنی پذیرفته شده است. ساخت دیودهای نورگسیل آلی (OLED) یکی از این روش‌های ارزشمند به‌شمار می‌رود و در حال حاضر به عنوان یک صنعت،

*E-mail: r.omidyan@sci.ui.ac.ir ; reza.omidyan@u-psud.fr

*عهده دار مکاتبات

ساختار دیودهای نورگسیل آلی

اساس ساختار دیودهای نورگسیل آلی شامل لایه‌های نازک از مواد آلی است که بین دو الکتروود قرار گرفته‌اند. ماده آلی استفاده شده خاصیت الکترولومینسانسی دارد که از پلیمرها یا سامانه‌های کوچک مولکول برای تولید این دیودها استفاده می‌کنند. الکترولومینسانس یکی از شیوه‌های نشر نور است که در آن ماده با گذر جریان برق و یا در اثر میدان الکتریکی برانگیخته می‌شود و هنگام گذار به ترازهای پایین نور منتشر می‌کند. این مواد به طور عموم عایق و دارای سامانه π مزدوج هستند. در سال ۱۹۷۹ میلادی، تانگ^(۱) در پژوهش‌هایی بر روی سلول‌های خورشیدی موفق به کشف پدیده الکترولومینسانس^(۲) شد. او پس از مطالعه‌های گسترده بر روی مواد آلی گوناگون و بررسی سازوکار نشر نور توانست اولین دیود نورگسیل آلی را بر پایه ای از ترکیب‌های نازک آلی ارایه دهد [۹]. این دیود دارای ساختار دو لایه ای از ماده گسیلنده Alq₃^(۳) با بازدهی حدود ۱٪ بود. پس از آن در سال ۱۹۹۰ میلادی پدیده الکترولومینسانس در پلیمرها کشف شد و بلافاصله دیود آلی بر پایه‌ی پلیمرها طراحی و ساخته شد. اولین دیود نورگسیل آلی در سال ۱۹۶۰ میلادی با استفاده از ماده آلی آنتراسن ساخته شد و دارای بازده کمی بود، اما با شناخت دقیق‌تر نیم هادی‌های آلی - که در واقع بخش اصلی عملکرد و سازوکار نوردهی در دیودهای نورگسیل آلی هستند - با بازده بالاتر و روش ساخت ساده‌تر وارد عرصه تولید شدند. سپس برای افزایش بازده و کارایی این سامانه‌ها از لایه‌های بیش‌تر استفاده شد که به OLEDهای متناوب معروفند. این لایه‌ها شامل لایه‌ی انتقال الکترون (ETL)^(۴)، لایه‌ی قفل‌کننده حفره (HBL)^(۵)، لایه‌ی منتشرکننده‌ی نور (EML)^(۶)، لایه‌ی انتقال حفره (HTL)^(۷) و لایه‌ی تزریق حفره (HIL)^(۸) هستند. بازده لومینسانس و ولتاژ به‌دست‌آمده به طور خطی با تعداد واحدهای متصل مرتبط هستند [۱۲ - ۱۰].

ترکیب‌های مورد استفاده در این پژوهش در لایه‌ی انتقال حفره و یا به عبارتی به عنوان ترکیب‌های مهمان کاربرد دارند. ترکیب‌های لایه‌ی انتقال الکترون که به ترکیب‌های میزبان معروف هستند،

سرمایه‌گذاری بزرگی را به خود جلب کرده است [۶، ۲] از آنجاکه پیدایش دیودهای نورگسیل آلی کاهش هزینه‌های مربوط به انرژی را به همراه داشته و نیز باعث رشد چشمگیری در کاهش هزینه‌های اقتصادی در آینده خواهد شد، وجود این قطعه‌ها را به عنوان یک انقلاب بزرگ در صنعت الکترونیک می‌توان قلمداد کرد. قطعه‌های نورگسیل آلی به عنوان منابع تابش‌گر با بهره‌ی بالا و مصرف اندک از گزینه‌های مهم در فرایند نشر محسوب می‌شوند. این قطعات نوری از لایه‌های گوناگونی تشکیل شده‌اند و مطالعه‌ی هر کدام از لایه‌های مربوطه در بهبود ویژگی‌های OLED می‌تواند بسیار مؤثر باشد [۸، ۷]. یکی از لایه‌های اصلی این سامانه‌ها لایه‌ی انتقال حفره است. در این لایه بر روی بستری از مواد آلی میزبان ترکیب‌هایی از جنس مواد آلی دیگر یا کمپلکس‌های معدنی در بازه‌ی کم‌تر از ۱۰٪ اضافه (داپ) می‌شوند که مهمان نامیده می‌شوند و به طور عمده در فرایند انتقال حفره نقش دارند. از آنجا که لایه نشانی و الگوهای طراحی سامانه‌های نورگسیل آلی نیازمند فناوری و دستگاه‌وری مدرنی است و به یقین از جنبه‌های اقتصادی نیز این امر مشمول هزینه بالایی خواهد بود در نتیجه مطالعه‌های نظری در زمینه غربالگری مواد کارآمد پیش از لایه نشانی می‌تواند بسیار مؤثر باشد. این مطالعه‌ها به ویژه با توسعه DFT در سال‌های اخیر نقش پررنگ تری از خود در زمینه‌های صنعتی نشان داده اند. مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد افزون بر ترکیب‌های فلزی ترکیب‌های ساده‌تری نیز می‌توانند برای این لایه استفاده شوند و کارایی خوبی داشته باشند. در این پژوهش یک مدل نظری ساده برای مطالعه کارآمدی لایه‌های انتقال حفره بر پایه DFT ارایه و کاربرد آن در زمینه یکی از ترکیب‌های آلی معرفی می‌شود. بنابراین در تنظیم این مقاله ترتیب زیر رعایت شده است:

نخست دیودهای نورگسیل آلی و برخی ویژگی‌های فیزیکی مربوط به آن‌ها معرفی می‌شود، سپس مروری بر مطالعات انجام شده، مبانی نظری این مطالعه، ارایه می‌شود. در ادامه براساس ویژگی‌های فیزیکی مورد نظر و معرفی پارامتر هامت، نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش ارایه و با نتیجه‌های به دست آمده از ترکیب‌های پیشین مقایسه خواهد شد.

(۱) Tang

(۲) Electroluminescence

(۳) Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

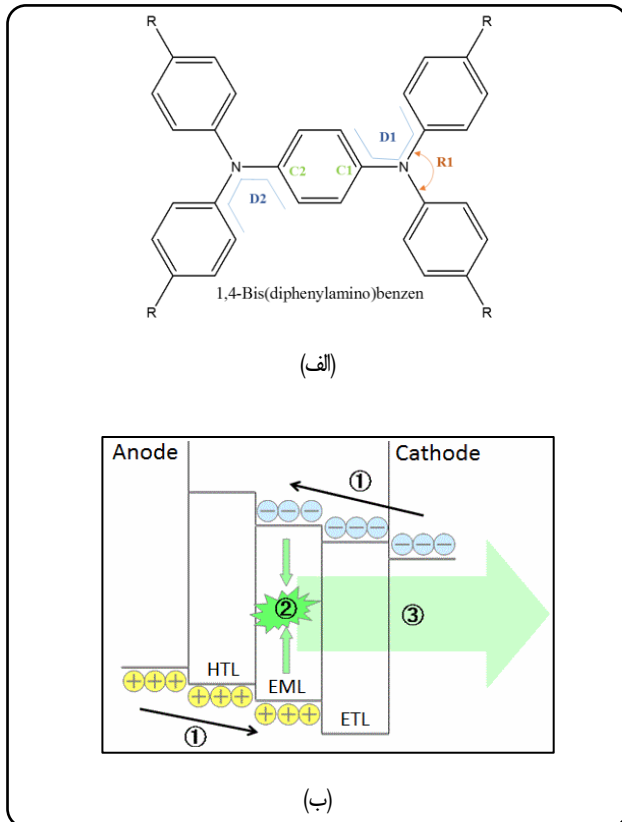
(۴) Electron transfer layer

(۵) Hole blocking layer

(۶) Emitting layer

(۷) Hole transfer layer

(۸) Hole injection layer



شکل ۱- الف- اسکلت ساختاری ترکیب‌های مطالعه شده در این پژوهش. استخلاف R شامل گروه‌های زیر است.

در ساده‌ترین دیود نور گسیل آلی چندلایه، افزون بر کاتد و آند سه لایه اصلی و مهم وجود دارد: لایه‌ی انتقال حفره، لایه‌ی نشر نور و لایه‌ی انتقال الکترون. لایه‌ی انتقال حفره و لایه‌ی انتقال الکترون همان‌گونه که از نامشان مشخص است، وظیفه انتقال حفره و انتقال الکترون را برعهده دارند که به ترتیب در نزدیکی آند و کاتد قرار می‌گیرند. یکی از نکته‌های مهم برای کارآمد بودن سامانه الکترومینیسانس مورد نظر موانعی است که برای تزریق حفره و الکترون وجود دارد. اگر نبود تناسب انرژی بین سطح HOMO لایه‌های داخلی و تابع کار آند (Φ_a) و همچنین LUMO لایه‌های داخلی و تابع کار کاتد (Φ_c) وجود داشته باشد بازدهی و کارایی سامانه OLED بسیار کاهش می‌یابد. برای جلوگیری از این امر باید مواد لایه انتقال حفره و انتقال الکترون به گونه‌ای انتخاب شوند که

به طور عموم موادی مانند OXD-7^(۱)، mCP^(۲)، BCP^(۳) و Alq₃^(۴) هستند. این ترکیب‌ها در ساخت دیودهای نورگسیل آلی و همچنین پژوهش‌های انجام‌شده رایج و پرکاربرد هستند. همان‌گونه که اشاره شد در این سامانه‌ها دو الکترون مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ آند خاصیت گذردهی نور در ناحیه مرئی از خود دارد و باید تابع کار بالا (حدود 10 eV) داشته باشد تا باعث تزریق حفره به بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده (HOMO)^(۵) ماده آلی شود. از این رو آند به طور عموم از جنس قلع‌ایندیم اکسید^(۶) است. از مواد دیگری مانند پلیمر PEDOT:PSS^(۷) نیز استفاده می‌شود که سطح HOMO آن بین تابع کار قلع‌ایندیم اکسید HOMO ماده آلی است که این امر باعث کاهش فاصله انرژی بین آند و ماده آلی برای تزریق حفره می‌شود [۱۳، ۱۴]. همچنین این ترکیب پایداری اکسایشی خوبی دارد و به خوبی می‌توان از آن یک فیلم نازک برای ساخت دیود نورگسیل آلی استفاده کرد. دسته‌ای دیگر از آندهای شفاف نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند که بر پایه صفحه‌های گرافن هستند [۱۵].

R= H, OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, F, I, Cl, Br, COOH, CN, NO₂

(ب) سازوکار الکترومینیسانس در دیودهای نور گسیل آلی،

(۱) الکترون و حفره توسط الکترودها به لایه نشر تزریق می‌شوند

(۲) جفت حفره - الکترون (اکسایتون) تشکیل می‌شود،

(۳) بازآرایی جفت حفره - الکترون منجر به تولید فوتون و نشر نور می‌شود.

کاتد و ویژگی انعکاسی دارد و باید تابع کار آن پایین باشد تا تزریق الکترون به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده (LUMO)^(۸) لایه‌های دیگر راحت‌تر صورت گیرد. به همین دلیل از فلزهایی مانند آلومینیوم، کلسیم و منیزیم استفاده می‌شود، ولی این فلزها به رطوبت حساس هستند. از این رو برای پایداری بیش‌تر کاتد از آلیاژ منیزیم - نقره یا ترکیب آلومینیوم با ترکیب فلزهای قلیایی استفاده می‌شود. به عنوان نمونه از ترکیب آلومینیوم با Al₂O₃، CSF، MgO، NaCl، به عنوان کاتد و به منظور افزایش تزریق الکترون استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷]. ضخامت لایه آلی در این سامانه‌ها بسیار نازک و در حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر است. بازآرایی حفره و الکترون که در الکترودها صورت می‌گیرد منجر به تولید نور می‌شود.

(۱) Highest occupied molecular orbital

(۲) Indium tin oxide

(۳) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

(۴) Lowest unoccupied molecular orbital

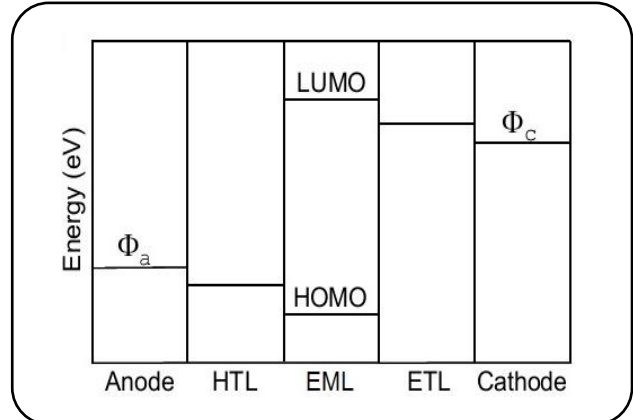
(۵) 1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl] benzene

(۶) 1,3-Bis(N-carbazolyl) benzene

(۷) 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

(۸) Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum

هستند، دانشمندان توانستند OLEDهای پربازده‌تر تولید کنند. همان‌گونه که اشاره شد نشر رنگ آبی در این سامانه‌ها به یک گاف انرژی بزرگ نیاز دارد که نیازمند صرف انرژی بیش‌تر برای نشر این رنگ است و به طو ذاتی طول عمر کم و بازده پایینی دارند. بهبود بازده و طول عمر رنگ آبی یک مساله مهم برای جایگزینی قطعی دیودهای نورگسیل است. کمپلکس فلزهای واسطه مانند اوسمیوم، رودیوم، رنیوم، پلاتین و ایریدیوم به‌خاطر کاربردهای فوتوفیزیکی، فوتوشیمیایی و توانایی‌های کاربردی‌شان برای دیودهای نورگسیل آلی بسیار مورد توجه بوده‌اند. از بین این فلزها ایریدیوم به‌خاطر پایداری گرمایی بالا و شکافتگی بزرگ اوربیتال d در مقایسه با دیگر فلزهای سنگین برای مطالعه‌های افزایش بازده دیودهای نورگسیل آلی مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۲]. از جمله این مطالعه‌ها استفاده از لیگاند کربازول به منظور افزایش الکترون‌دهندگی و جابه‌جایی قرمز برای اتصال به ایریدیوم است. همچنین افزودن بخش‌هایی مثل تری فلورومتیل و متوکسی منجر به جابه‌جایی نشر نور از سبز به قرمز در این پژوهش شده‌اند [۲۳]. در سال ۲۰۱۲ میلادی از لیگاندهای سه دندان‌های شامل بای‌پیریدین و فنول برای اتصال به فلز ایریدیوم استفاده شد و با توجه به طول پیوند ایریدیوم - کربن افزایش بازده نور آبی به دست آمد [۲۴]. در سال ۲۰۱۳ میلادی کورکولوس^(۳) و همکاران گزارشی از ساخت کمپلکس‌های پلاتین و ویژگی‌های فوتوفیزیکی و کاربردهای آن به عنوان نشردهنده در دیودهای نورگسیل آلی ارائه دادند که باعث تغییر رنگ نشر از آبی - سبز به قرمز می‌شود. این پژوهش نشان می‌دهد که می‌توان با کم‌ترین تغییر در ساختار کمپلکس‌ها و لیگاندهای به کار رفته در آن باعث افزایش کارایی و بازده OLEDها شد [۱]. علاوه‌براین ترکیب‌های دیگری از ایریدیوم به همراه لیگاند پیکولینات مانند FIrpic و (ppy)₂Irpic^(۴) مورد پژوهش و بررسی قرار گرفتند که نتیجه‌های بسیارخوبی به همراه داشت و بازده نشر فسفرسانس در آن‌ها بالا بود [۲۵]. مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۱۴ میلادی بر روی کمپلکس‌های پلاتین با استفاده از روش DFT نشان داد که افزودن گروه‌های π پذیر مانند دی مسیتیل بوریل^(۵) و گروه‌های الکترون‌دهنده مانند دی فنیل آمین به عنوان ترکیب‌های میهمان و میزبان باعث افزایش کارایی دیودهای نور گسیل آلی می‌شوند [۲۶].



شکل ۲- نمودار سطح‌های انرژی یک دیود چند لایه نور گسیل آلی [۱۹].

سطح انرژی آن‌ها متناسب و نزدیک به الکترودها باشد. به این ترتیب بازده سامانه افزایش چشمگیری خواهد داشت [۱۸]. در حال حاضر فن‌آوری تولید دیودهای نور گسیل آلی از دو جنبه چشمه‌های نوری و نیز نمایشگرها مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته‌اند. از زمانی که شرکت کداک^(۱) برای اولین بار پژوهش‌های ویژه‌ای برای وسایل دیودهای نورگسیل آلی اختصاص داد تاکنون پژوهش بسیاری در جهت توسعه این صنعت صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۹ میلادی دیود نور سفید با بازدهی قابل رقابت با لامپ‌های التهابی توسط این شرکت تولید شد. از شرکت‌های دیگری که در این زمینه سرمایه‌گذاری کردند شرکت LG بود که در سال ۲۰۱۲ میلادی تولید انبوه لامپ روشنایی بر پایه‌ی دیودهای نورگسیل آلی را به شکل تجاری اعلام کرد.

مرور مطالعه‌های انجام شده

در سال ۱۹۷۹ میلادی تانگ^(۲) طی پژوهش‌هایی بر روی سلول‌های خورشیدی موفق به مشاهده‌ی تابشی آبی رنگ از مواد آلی شد و در سال ۱۹۸۷ میلادی موفق به بناگذاری اولین دیود نورگسیل آلی بر پایه‌ی ساختاری از لایه‌های نازک آلی شد [۲۰] که دارای ساختاری دولایه متشکل از یک لایه‌ی گسیلنده از ماده‌ی گسیلنده Alq₃ و بازدهی حدود ۱٪ بود. سپس در سال ۱۹۹۰ میلادی پدیده‌ی الکترولومینسانسی در پلیمرها کشف شد و بی‌درنگ پس از آن دیود آلی بر پایه‌ی پلیمرها نیز ساخته شد [۲۱]. با شناخت دقیق‌تر نیم‌رساناهای آلی که هسته‌ی اصلی سازوکار نوردهی در OLEDها

(۱) Kodak

(۲) Tang

(۳) Kourkoulos

(۴) Bis(2-phenylpyridinato-*N,C*) iridium (picolinate)

(۵) Dimesitylboryl, B(MeS)₂

سامانه دهنده انرژی خود را به پذیرنده منتقل می‌کند و خود آسایش می‌یابد و هر دو الکترون آن در یک تراز قرار می‌گیرند. طبق قانون بقای اسپین سامانه‌ی دهنده و پذیرنده قبل و بعد از انتقال انرژی حالت یکتایی دارند.

برخلاف روش فورستر که در آن هیچ باری جابه‌جا نمی‌شود، در روش دکستر انتقال انرژی با انتقال حفره و الکترون همراه است. این انتقال با همپوشانی اوربیتال‌های مولکولی متناسب است. به علت پایستگی اسپین، انتقال انرژی از حالت یک‌تایی به یک‌تایی و سه‌تایی به سه‌تایی محدود می‌شود. انتقال دکستر در صورتی انجام می‌شود که همپوشانی کافی بین اوربیتال‌ها وجود داشته باشد تا تعویض الکترون بین مولکول‌ها با نرخ مناسب و همراه با همپوشانی اوربیتالی مولکول‌های دهنده و پذیرنده رخ دهد. از آنجا که در انرژی انتقال دکستر تنها اسپین کلی باید ثابت باشد، برخلاف انرژی فورستر، هر دو نوع انتقال یک‌تایی به یک‌تایی و سه‌تایی به سه‌تایی ممکن است [۲۷].

امتیاز دیوده‌های نور گسیل آلی

دیوده‌های نورگسیل آلی نسبت به دیوده‌های نور گسیل معدنی^(۱) و صفحه‌های کریستال مایع برتری‌های بسیاری دارند:

- در این سامانه‌ها جنس ماده آلی می‌تواند از پلاستیک باشد که باعث ضخامت کم‌تر، روشنایی، وضوح و انعطاف بیش‌تر شود. انعطاف پذیر بودن در این سامانه‌ها منجر به ساخت صفحه‌هایی به شکل خمیده و منحنی می‌شود.
- OLEDها نسبت به LEDها روشنایی و وضوح بهتری دارند. علت آن است که لایه‌های نشر و رسانش در دیوده‌های نورگسیل آلی بسیار نازک‌تر از لایه‌ی معدنی در LEDها هستند.
- صفحه‌های بلورمایع برای تولید نور نیاز به نور زمینه دارند و به صورت انتخابی نور زمینه را برای ایجاد تصویر مسدود می‌کنند در حالی که دیوده‌های نورگسیل آلی خود تولید نور می‌کنند و نیاز به نور زمینه ندارند، همین امر موجب می‌شود تا این سامانه‌ها مصرف انرژی بسیار کمتری داشته باشند. این مسأله برای کارکرد باتری‌ها مانند باتری گوشی تلفن همراه مهم است.
- ساخت OLEDها ساده‌تر و در اندازه‌های بزرگ‌تر امکان‌پذیر است.

• به دلیل تولید نور توسط خود سامانه و نیاز نداشتن به نور زمینه این سامانه‌ها زاویه دید بسیار گسترده در حدود ۱۷۰ درجه دارند.

امروزه در همه عرصه‌های پژوهشی و صنعتی، مطالعه‌های نظری و استفاده از ابزارهای محاسباتی در پیش‌بینی ویژگی‌ها و طراحی بسیاری از سامانه‌های فیزیکی و مهندسی جایگاه ارزشمندی پیدا کرده‌اند. از آنجا که بسیاری از ویژگی‌ها و پتانسیل‌های ذاتی ترکیب‌ها از طریق این مطالعه‌ها قابل بررسی و پیش‌بینی است در نتیجه پیش از صرف هزینه، زمان و انرژی بر روی ساخت و تهیه بسیاری از ترکیب‌ها، می‌توان از میزان کارآمدی و قابلیت آن‌ها با مطالعه‌های نظری مطلع شد. به این ترتیب بسیاری گزینه‌های ناخواسته از چرخه‌ی فعالیت‌های تجربی مانند سنتز و شناسایی حذف می‌شوند و صرفه‌جویی به نسبت چشمگیری در هزینه‌ی مواد و زمان صورت می‌گیرد.

انرژی دکستر – فورستر^(۱)

پس از تحریک ترکیب میزبان از حالت پایه به حالت برانگیخته تحت تأثیر تابش یا اختلاف پتانسیل، وقوع فرایند آسایش ترکیب ممکن است از مسیرهای تابشی مثل فلوروسانس صورت گیرد و یا آن که پیش از این فرایند برخورد این ترکیب با سایر مولکول‌ها به روش‌های آسایش غیرتابشی منجر شود. در سامانه‌های تحت مطالعه در حالت جامد، وجود ناخالصی‌های بسیار (که گاهی مهمان نامیده می‌شوند)، ممکن است منجر به فرایندهایی مانند انتقال انرژی یا انتقال بار الکتریکی گردد. این فرایند باعث ایجاد حالت تحریک‌شده یکتایی یا سه‌تایی در ترکیب مهمان خواهد شد. سازوکار فرایند انتقال انرژی بین دو سامانه مهمان و میزبان با مدل دکستر – فورستر قابل توصیف است که این مدل توصیف‌کننده‌ی مناسبی برای فرایند انتقال بار (انتقال الکترون) بین دو سامانه‌ی دهنده و پذیرنده نیز محسوب می‌شود.

الف) انتقال انرژی فورستر یک‌تایی – یک‌تایی،

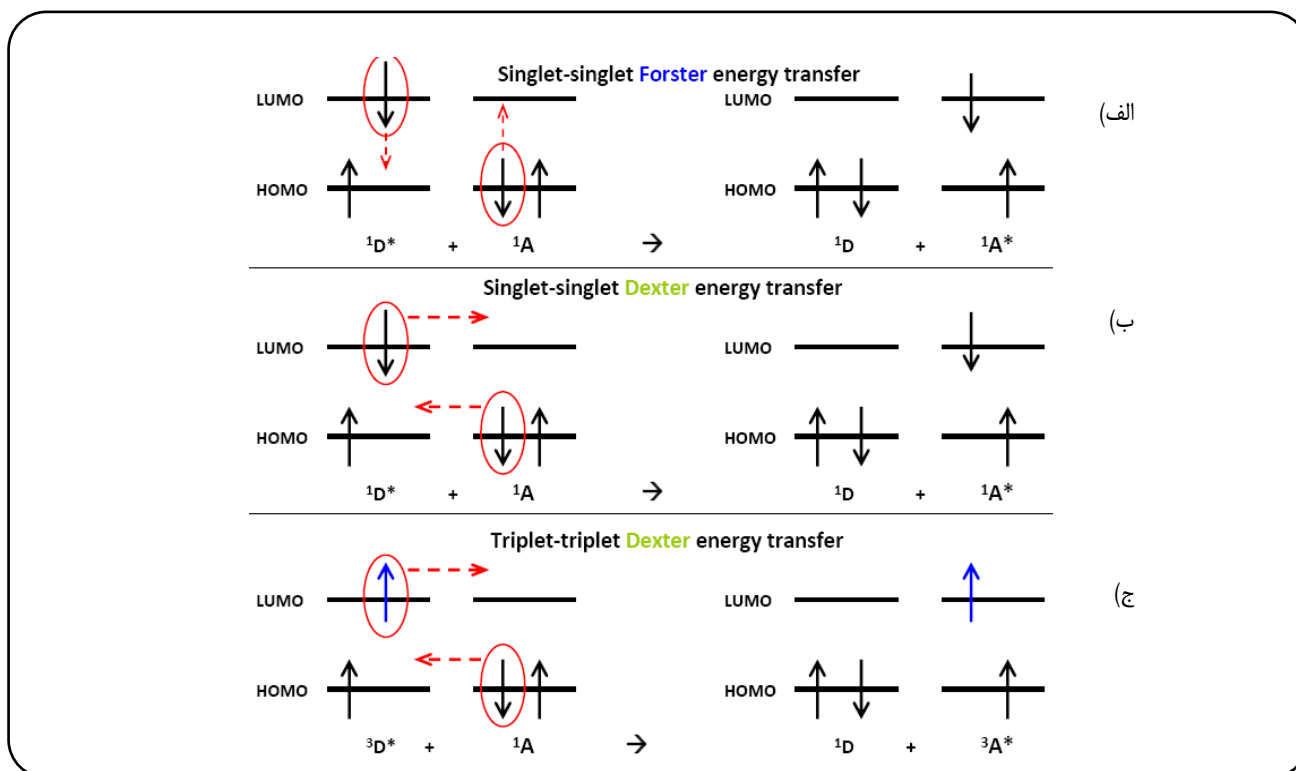
ب) انتقال انرژی دکستر یکتایی – یکتایی

ج) انتقال انرژی دکستر سه‌تایی – سه‌تایی

سازوکار فرایند انتقال الکترون در مدل دکستر – فورستر در شکل ۳ نشان داده شده‌است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در هر سه حالت سامانه‌ی دهنده در حالت تحریک‌شده است و سامانه‌ی پذیرنده در حالت پایه. وقوع فرایند انتقال بار و انتقال انرژی منجر به جابه‌جا شدن وضعیت این دوسامانه می‌شود. به عبارت دیگر سامانه‌ی دهنده به حالت پایه آسایش می‌یابد و پذیرنده به حالت تحریک‌شده می‌رود. در روش فورستر تنها انتقال انرژی صورت می‌گیرد و

(۱) Dexter-Forster

(۲) LED



شکل ۳- انتقال انرژی و انتقال بار در مدل دکستر- فورستر. D دهنده و A پذیرنده انرژی یا بار هستند.

کارایی و نشر دیودهای نورگسیل آلی گردآوری شده و برای برخی ترکیب‌هایی که پیش‌تر با روش‌های دیگر مطالعه شده‌اند آزموده شود. در این پژوهش مدل مورد نظر برای مطالعه و بررسی کارایی و بازدهی یک ترکیب آلی در لایه‌ی انتقال حفره دیود نورگسیل آلی استفاده می‌شود (شکل ۱ و ۴).

روش انجام محاسبات

محاسبات‌های این پژوهش با استفاده از برنامه توربومول نسخه ۶/۲ انجام شده‌است. در انجام محاسبات‌ها برای محاسبه‌ی انتگرال دافعه‌ی الکترونی، تقریب تشخیص همانی^(۱) در نظر گرفته شده است [۳۱ - ۲۹]. ساختار هندسی حالت پایه‌ی اولین حالت برانگیخته یک‌تایی و پایین‌ترین حالت برانگیخته سه‌تایی (T_1) همگی با تابعی B3LYP از روش نظریه تابعی چگالی و چگالی وابسته به زمان و مجموعه پایه‌ی cc-pVDZ استفاده شده‌است [۳۲، ۳۳].

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه‌های کتابخانه‌ای نشان داده‌است که مشتق‌های

(۱) Resolution of Identity

• زمان پاسخگویی کمتر از $1\mu s$ است. (پاسخ زمانی توانایی تغییر رنگ از سیاه به سفید است و هرچه کم‌تر باشد دلخواه‌تر است) [۲۸، ۱۰].

بخش نظری

همان‌گونه که پیش‌تر نیز اشاره شد، به دلیل اهمیت موضوع انرژی، دیودهای نورگسیل آلی از جنبه‌های گوناگونی مورد توجه هستند. ساخت چنین قطعه‌هایی به یک کار پیچیده نیاز دارد و روشن است که انجام آن مستلزم پیشنهاد مواد با کیفیت دلخواه برای لایه‌های گوناگون، سپس سنتز، لایه‌نشانی و مرحله‌های دیگر است. باتوجه به این‌که امروزه روش‌های محاسبه‌هایی در همه زمینه‌های دانش از جنبه‌های گوناگون همچون پیش‌بینی یا کمک به تحلیل و تفسیر رویدادها نقش مهمی بازی می‌کنند، در زمینه طراحی لایه‌های گوناگون دیودهای نورگسیل آلی نیز می‌تواند بسیار مؤثر باشند. بنابراین در این پژوهش نخست تلاش شد مدل نظری مناسبی با مطالعه‌ی کتابخانه‌ای و جستجوی مقاله‌ها و متن‌های علمی برای انجام محاسبه‌های مربوط به

جانشینی‌های انتخاب‌شده تعدادی از گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده هستند که در بخش پیشین اشاره شد. نخست هندسه ترکیب‌های مورد نظر در حالت خنثی و کاتیونی محاسبه شد و براساس هندسه بهینه‌شده، انرژی و شکل اوربیتال‌های مرزی نیز با همین روش به دست آمد. در گام بعدی، انرژی سطوح برای دست‌یابی به دو کمیت مهم برای ماده انتقال حفره، یعنی انرژی یونش و انرژی بازآرایی استفاده شد. ارتباط بین این دو کمیت و تحلیل تمایل برای تغییر در مقدارشان برای مشتق‌های DPA این امکان را فراهم می‌سازد که بتوان ویژگی‌های ماده‌ی انتقال حفره را، درجایی که مهندسی سامانه‌های نورگسیل آلی مدنظر است، پیش‌بینی کرد. در حقیقت این کمیت‌ها به طور مستقیم با کمیت‌های مربوط به سامانه‌های نورگسیل آلی مثل بازده و طول عمر حالت تحریک‌شده در ارتباط هستند. در همین راستا به منظور بررسی اثرهای استخلاف‌ها در مشتق‌های DPA، از رسم نمودار کمیت‌های گوناگون نسبت به σ و سرانجام تحلیل آن‌ها استفاده شد.

هندسه‌ی بهینه‌شده

در اولین قدم هندسه‌ی بهینه‌شده‌ی ترکیب‌ها در حالت پایه محاسبه شد. افزون بر آن هندسه‌ی بهینه‌شده برای حالت کاتیونی ترکیب‌های نیز محاسبه شد. ترکیب DPA دارای ۵ حلقه بنزنی است. حلقه مرکزی روی صفحه قرار گرفته و سایر حلقه‌ها در زاویه‌های گوناگون در صفحه چرخش داشته‌اند. دو اتم نیتروژن به کربن‌های حلقه‌ی مرکزی متصل هستند. از آنجا که این دو پیوند در مرکز ترکیب قرار گرفته و اثرهای یکسانی توسط حلقه‌های فنیلی اطراف و جانشینی‌ها بر آن‌ها اعمال می‌شود برای بررسی و مطالعه انتخاب شدند. طول هر دو پیوند در ترکیب‌های خنثی با جانشینی‌های متفاوت در اکثر موارد کاهش پیدا کرده و یا ثابت مانده است. تنها در مورد ترکیب‌های با استخلاف I, COOH, CN, NO₂ طول پیوندهای N1-C1 و N2-C2 افزایش داشته‌اند. کم‌ترین و بیش‌ترین طول پیوند در حالت خنثی به ترتیب متعلق به ترکیب با استخلاف OCH₃ با ۱/۴۱۷ و انگستروم و ترکیب با استخلاف NO₂ با طول ۱/۴۲۷ انگستروم است. در مورد حالت کاتیونی می‌توان گفت پیوند N1-C1 و N2-C2 در تمام ترکیب‌ها نسبت به حالت بدون جانشینی افزایش داشته‌اند. بیش‌ترین افزایش مربوط به ترکیب

۴,۱ - بیس(دی‌فنیل‌آمینو)بنزن به عنوان ترکیب مهمان (ماده‌ی انتقال حفره) که یکی از لایه‌های اصلی در سامانه‌های نورگسیل آلی است، ترکیبی مناسب و کاربردی است. با توجه به الگوی ساختاری همانند ترکیب ۴,۱ - بیس(دی‌فنیل‌آمینو)بنزن^(۱) به ترکیب‌های تری‌فنیل‌آمین، در این پژوهش کارآمدی این ترکیب در نقش ماده‌ی انتقال حفره و همچنین اثر استخلاف بر آن مورد مطالعه قرار گرفت. گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده‌ای که برای اتصال به ترکیب انتخاب شدند شامل گروه‌های زیر هستند که اسکلت اصلی ساختار مورد نظر و محل جایگزینی در شکل ۴ نشان داده شده است:

OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, F, Cl, Br, I, COOH, CN, NO₂,

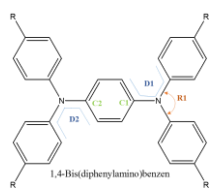
برای این دسته از ترکیب‌ها کمیت‌هایی مانند هندسه بهینه‌شده، سطوح انرژی HOMO و LUMO، انرژی پتانسیل یونش، انرژی بازآرایی برای انتقال حفره ($\lambda+$)، شکل اوربیتال‌های مرزی توسط محاسبه‌های آغازین محاسبه شده‌است. همچنین ارتباط بین این کمیت‌ها و پارامتر هامت (σ) نمایش داده شده و در مورد آن نیز بحث شده‌است. معادله‌ی هامت که پارامتر هامت از آن به دست می‌آید رابطه‌ای در شیمی آلی است که سرعت واکنش و ثابت تعادل را در واکنش‌هایی که مشتق‌های گوناگون دارند به یکدیگر مرتبط می‌کند. گروه‌های عاملی آلی برای تأثیر در چگالی الکترونی در حلقه‌ی فنیلی، توسط σ توصیف می‌شود. معادله‌ی هامت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (1-3)$$

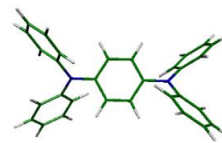
K ثابت سرعت واکنش سامانه استخلاف دار و K_0 مربوط به سامانه بدون جانشینی (H) است. σ ثابت جانشینی است که به نوع جانشینی بستگی دارد و ρ نیز ثابت واکنش است که به نوع محیط واکنش و دما بستگی دارد. بسته به این که گروه جانشینی در موقعیت پارا یا متا قرار گیرد، مقدار σ تغییر می‌کند. اثر هامت برای جانشینی‌های الکترون‌پذیرنده، مثبت و برای جانشینی‌های الکترون‌دهنده، منفی است [۳۴، ۳۵]. هدف از دخالت دادن σ در این پژوهش آن است که نشان داده شود بین ویژگی‌های فیزیکی مربوط به OLED مثل انرژی بازآرایی، انرژی یونش و غیره با σ و پیرو اثر جانشینی همبستگی وجود دارد.

برای سادگی در نوشتار، ترکیب مورد نظر به طور اختصاری DPA نامیده می‌شود. همان‌گونه که گفته شد، این ترکیب می‌تواند به عنوان ماده انتقال حفره در سامانه‌های نورگسیل آلی عمل کند.

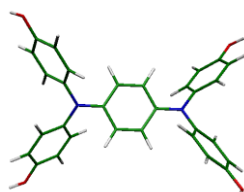
(۱) 1,4-bis(diphenylamino)benzene



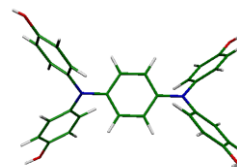
R: H, OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, F, I, Cl, Br, COOH, CN, NO₂



هندسه بهینه‌شده‌ی ترکیب DPA دارای اتم H



هندسه بهینه‌شده‌ی ترکیب DPA با استخلاف OH در حالت کاتیونی



هندسه بهینه‌شده‌ی ترکیب DPA با استخلاف OH

شکل ۴ - ساختار بهینه‌شده در حالت خنثی و کاتیونی دو نمونه از ترکیب‌های ۴،۱ - بیس (دی فنیل آمینو) بنزن. R موقعیت جایگزینی گروه‌های مورد مطالعه را در اولین شکل سمت چپ نشان می‌دهد.

۳/۴ آنگستروم مربوط به تغییر زاویه از حالت خنثی به کاتیونی ترکیب دارای گروه NO₂ است.

از بین زاویه‌های دوجوهری^(۱) ترکیب مورد مطالعه، دو زاویه‌ی D1 و D2 برای بررسی تغییرها در اثر جایگزینی جانشینی‌ها انتخاب شدند. این دوزاویه در شکل ۴ مشخص شده است. درحالی که ترکیب خنثی است، این دو زاویه در همه ترکیب‌ها با جانشینی الکترون‌دهنده نسبت به حالت بدون جانشینی کاهش مقدار داشته است و در مورد اکثر ترکیب‌ها با گروه‌های الکترون‌پذیرنده مقدار این زاویه‌های دوجوهری افزایش پیدا کرده است. همچنین با گذر از حالت خنثی به حالت کاتیونی کاهش زاویه‌ی چشمگیری دیده می‌شود. این تغییر در مورد هر دو زاویه دوجوهری برای ترکیب دارای جانشینی NO₂ بیش‌ترین میزان کاهش را داشته است (۲۳° کاهش). همچنین در حالت کاتیونی ترکیب‌ها، در بیش‌تر آن‌ها هر دو زاویه D1 و D2 نسبت به ترکیب اولیه افزایش مقدار داشته‌اند و تعدادی نیز مانند ترکیب دارای گروه COOH کاهش یافته است.

همبستگی تغییرها زاویه‌ی دوجوهری در اثر کاتیونی شدن نسبت به

پارامتر هامت

همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، σ برای گروه‌های الکترون‌دهنده منفی و برای گروه‌های الکترون‌پذیرنده مثبت و برای ترکیب بدون جانشینی یعنی با جانشینی هیدروژن صفر است. با رسم تغییرهای

با استخلاف I است و طول پیوند آن ۱/۳۸۴ آنگستروم است. با مقایسه‌ی طول پیوندهای موردنظر در حالت خنثی و کاتیونی دیده می‌شود که طول این پیوندها در حالت کاتیونی نسبت به حالت خنثی کاهش پیدا کرده است. همچنین در جدول ۱ قابل دیدن است که مقدارهای عددی پیوندهای N1-C1 و N2-C2 چه در حالت خنثی و چه در حالت کاتیونی در اکثر ترکیب‌ها باهم برابرند که خود دلیلی بر متقارن بودن ترکیب‌ها است. زوایای گوناگونی برای بررسی تغییرهای آن‌ها در حین تغییر استخلاف وجود دارد ولی به علت ازدیاد و همچنین شباهت مقدارها، از ذکر و بررسی آن‌ها خودداری شد و تنها به بررسی یک زاویه (R1) پرداخته شد (شکل ۴). به‌طور کلی تغییرهای این زاویه در دو حالت خنثی و حالت کاتیونی با جایگزینی استخلاف‌ها، تغییر چندانی نکرده است. ولی با این حال در حالت خنثی، ترکیب‌ها شامل گروه‌های OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, F, Cl, Br, که بیش‌ترین کاهش مربوط به ترکیب با استخلاف OCH₃ با ۰/۸ آنگستروم بوده است و ترکیب‌ها دارای گروه I, COOH, CN و NO₂ نسبت به حالت بدون جانشینی افزایش زاویه داشته‌اند و در بین آن‌ها CN و NO₂ نسبت به سایرین افزایش بیش‌تری پیدا کرده‌اند. مقایسه زاویه R1 بین حالت خنثی و حالت کاتیونی ما را به این نتیجه رساند که مقدار این زاویه در حالت کاتیونی کاهش می‌یابد. بازه‌ی این کاهش بین ۱/۴ تا ۳/۴ آنگستروم است که بیش‌ترین میزان تغییر یعنی

(۱) Dihedral

جدول ۱- پارامترهای هندسی منتخب از ساختارهای پهنه شده تحت مطالعه در حالت خنثی و کاتیونی.

استخلاف	طول پیوند				زاویه		زاویه دوجهی			
	خنثی	کاتیون	خنثی	کاتیون	خنثی	کاتیون	خنثی	کاتیون	خنثی	کاتیون
	N-C1	N-C1	N-C2	N-C2	R1	R1	D1	D1	D2	D2
H	1.421	1.378	1.421	1.379	120.3	117.5	-44.30	-24.50	-43.50	۲۴,۵۰
OH	1.419	1.385	1.419	1.385	119.6	117.9	-38.10	-27.20	-38.50	-۲۶,۸۰
OCH ₃	1.417	1.385	1.417	1.386	119.5	117.9	-37.50	-27.00	-39.50	-۲۷,۵۰
CH ₃	1.420	1.380	1.420	1.380	120.1	117.5	-42.60	-24.40	-43.50	-۲۴,۵۰
C ₂ H ₅	1.420	1.380	1.420	1.381	120.1	117.5	-42.80	-24.50	-43.00	-۲۴,۹۰
F	1.419	1.383	1.419	1.383	119.7	118.3	-42.50	-28.80	-42.80	-۲۸,۹۰
I	1.422	1.384	1.422	1.384	120.3	117.8	-44.40	-25.90	-44.20	-۲۵,۵۰
Cl	1.421	1.382	1.421	1.382	120.1	117.7	-43.70	-25.40	-43.70	-۲۵,۴۰
Br	1.421	1.383	1.421	1.383	120.2	117.7	-43.90	-25.50	-43.60	-۲۵,۵۰
COOH	1.425	1.380	1.424	1.380	120.5	117.3	-45.20	-22.30	-46.40	۲۴,۴۰
CN	1.426	1.383	1.426	1.383	120.8	117.8	-47.30	-26.40	-47.30	-۲۶,۴۰
NO ₂	1.427	1.380	1.427	1.380	120.8	117.4	-47.20	-23.90	-47.30	-۲۳,۸۰

ویژگی‌های انتقال حفره

الف- انرژی بازآرایی

یکی از کمیت‌هایی که با استفاده از آن می‌توان به میزان نشر و کارایی سامانه‌های نورگسیل آلی پی برد، انرژی بازآرایی است و به‌منظور ارزیابی سرعت انتقال بار و تعادل بین تزیق حفره و الکترون محاسبه می‌شود. این کمیت با استفاده از رابطه‌ی زیر براساس قاعده کلاسیکی مارکوس^(۱) در فرایند انتقال الکترون به دست می‌آید:

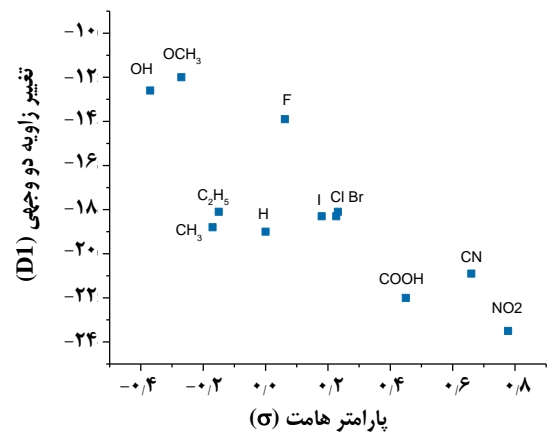
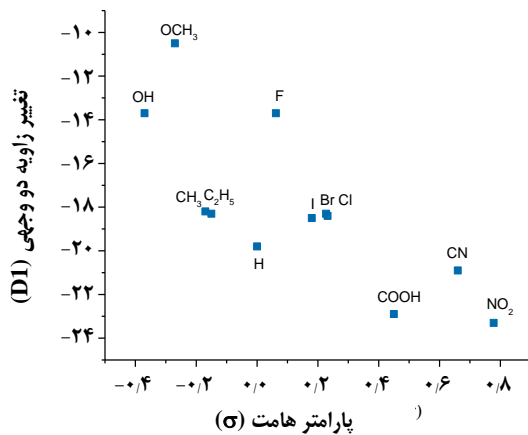
$$\lambda_{hole} = \lambda_1 + \lambda_2 = [E^+(M) - E(M)] - [E(M^+) - E^+(M^+)] \quad (۲)$$

انرژی بازآرایی λ_1 در یک فرایند یونش، به صورت تفاوت بین انرژی پتانسیل یونش عمودی و انرژی پتانسیل یونش بی‌دررو^(۲) تعریف می‌شود. به عبارت دیگر λ_1 انرژی پایدار شدن بوسیله آسایش هندسی در حالت کاتیونی ترکیب است. انرژی بازآرایی λ_2

زاویه‌ی دوجهی در اثر کاتیونی شدن در برابر (σ) شکل ۵ به دست می‌آید. نمودار الف مربوط به تغییرهای زاویه دوجهی D1 و نمودار ب مربوط به تغییرهای زاویه دوجهی D2 است. دیده می‌شود که در هر دو نمودار ترکیب‌ها با جانشینی الکترون‌دهنده متحمل تغییرهای ساختاری بیش‌تری شده‌اند و در اثر کاتیونی شدن زاویه‌ی دوجهی آن‌ها تغییرهای بیش‌تری پیدا کرده‌است. در برابر هندسه‌ی ترکیب‌ها با جانشینی الکترون‌پذیرنده، در اثر کاتیونی شدن تغییرهای کم‌تری داشته‌اند. در هر دو زاویه‌ی دوجهی D1 و D2 بیش‌ترین میزان تغییرها بر اثر کاتیونی شدن مربوط به ترکیب با جانشینی OCH₃ و کم‌ترین آن مربوط به ترکیب با جانشینی NO₂ است. نتیجه آن که افزون بر حساس بودن σ به جانشینی، هندسه‌ی پهنه‌شده نیز به جایگزین‌ها حساسیت نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان انتظار داشت ویژگی‌های فیزیکی وابسته به آن نیز به خوبی تغییر کند.

(۱) Adiabatic

(۲) Marcus



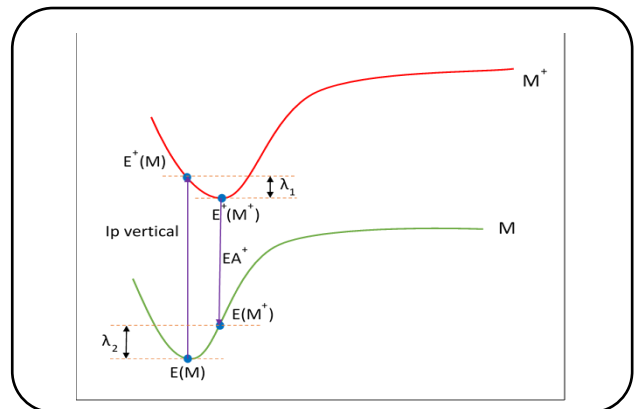
شکل ۵ - ارتباط بین تغییرهای هندسی بر اثر یونش و σ در مشتق‌های DPA (الف) مربوط به زاویه دووجهی D1 (ب) مربوط به زاویه دووجهی D2

گروه‌های الکترون‌دهنده بر مقدارهای عددی λ_+ به این صورت است: $\text{OCH}_3 <$

$\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3$ در واقع بزرگ‌ترین مقدار انرژی بازآرایی حفره متعلق به ترکیب دارای گروه OH است. به همین صورت ترتیب مقدارهای λ_+ برای گروه‌های الکترون‌پذیرنده به صورت زیر استخراج شد:



اطلاعات جدول پیوست حاکی از آن است که حساسیت λ_+ نسبت به گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده به تقریب به یک میزان است. برای درک بهتر این موضوع انرژی بازآرایی هردو گروه در برابر σ رسم شد و در شکل ۵ نمایش داده شد. در شکل نیز دیده می‌شود که تغییرهای انرژی بازآرایی هردو گروه الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده نسبت به σ به تقریب یکسان است. به منظور یافتن وابستگی λ_+ به هندسه، تغییرهای این کمیت در برابر تغییرهای هندسه ترکیب‌ها در حین یونش در نظر گرفته شد. از آنجا که انرژی بازآرایی، تفاوت بین انرژی‌های پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی در حالت عمودی و بی‌دررو است و در اثر یونش و الکترون‌خواهی هندسه‌ی ترکیب‌ها تغییر می‌کند، مشخص شد که مقدار انرژی بازآرایی با چرخش حلقه‌ی فنیل مرکزی و تغییر صفحه‌ی آن در اثر کاتیونی شدن ترکیب‌ها ارتباط دارد. رفتارهای دیده شده، به طور اساسی بازتابی از تفاوت‌های فرایند آسایش هندسی در حین یونش، در این سامانه‌ها است. هرچه تغییرهای هندسی بیش‌تر باشد مقدار انرژی بازآرایی حفره نیز بیش‌تر خواهد بود و برعکس. در شکل‌های تغییرهای هر دو زاویه‌ی دووجهی

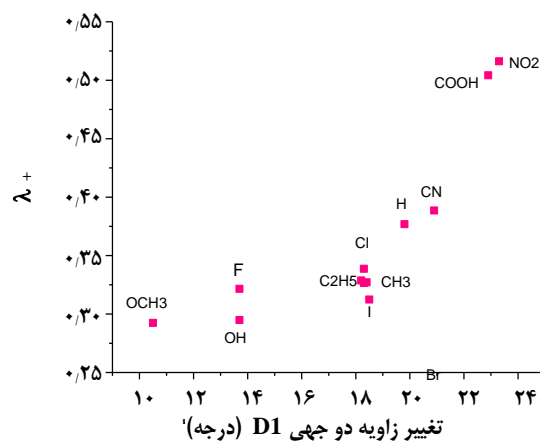
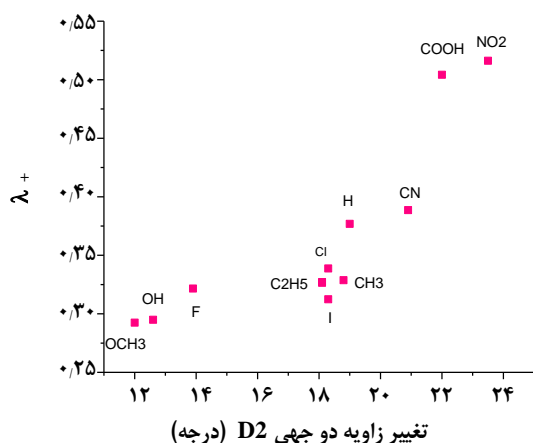


شکل ۶ - جزئیات انرژی بازآرایی برای انتقال حفره محاسبه شده در این پژوهش بر مبنای نظریه ماکوس: Ip vertical انرژی پتانسیل یونش عمودی مولکول خنثی، EA^+ انرژی الکترون‌خواهی عمودی رادیکال کاتیون، λ_1 انرژی بازآرایی رادیکال کاتیون، λ_2 انرژی بازآرایی مولکول خنثی، E^+ و E انرژی مولکول در حالت خنثی و کاتیونی، و M^+ هندسه مولکول در حالت خنثی و کاتیونی.

در یک فرایند الکترون‌خواهی به صورت تفاوت انرژی بین انرژی الکترون‌خواهی عمودی و انرژی الکترون‌خواهی بی‌دررو از حالت کاتیونی تعریف می‌شود. انرژی بازآرایی حفره در فرایند انتقال حفره مجموع λ_1 و λ_2 است. این توضیح‌ها در شکل ۶ نشان داده شده‌است. بررسی اطلاعات جدول ۲ نشان می‌دهد که انرژی بازآرایی حفره بیش‌تر مشتق‌های DPA برای هر دو گروه استخلاف الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده کاهش پیدا کرده است و در موردی‌های مانند ترکیب‌های دارای گروه CN ، COOH و NO_2 این مقدار نسبت به حالت بدون جانشینی افزایش داشته‌است. تأثیر

جدول ۲- انرژی بازآرایی محاسبه‌شده مشتق‌های دی‌فنیل‌آمینوبنزن برای انتقال حفره (مجموع λ_1 و λ_2) بر حسب الکترون‌ولت.

استخلاف	λ_1/eV	λ_2/eV	λ_{tot}/eV
H	0.187	0.189	0.377
OH	0.139	0.155	0.294
OCH ₃	0.151	0.141	0.292
CH ₃	0.160	0.168	0.329
C ₂ H ₅	0.163	0.163	0.327
F	0.179	0.143	0.322
I	0.147	0.166	0.312
Cl	0.164	0.174	0.339
Br	0.154	0.173	0.327
COOH	0.218	0.286	0.504
CN	0.183	0.205	0.389
NO ₂	0.228	0.288	0.516



شکل ۷- ارتباط بین انرژی بازآرایی (بر حسب eV) و تغییرهای پارامتر منتخب هندسی: الف و ب به ترتیب مربوط به زاویه دووجهی D2 و D1.

ترکیب‌های دیگر بزرگ‌تر است. در مورد ترکیب‌ها با استخلاف CN و COOH ، NO_2 تغییر زاویه دووجهی در اثر کاتیونی شدن بیش‌تر از ۲۰ درجه است و متناسب با آن انرژی بازآرایی حفره نیز مقدارهای بزرگی دارد. سایر گروه‌های الکترون‌پذیرنده و گروه‌های الکترون‌دهنده تغییرهای هندسی کم‌تری داشته‌اند و این تغییرهای کم‌تر از ۲۰ درجه بوده است. کم‌ترین تغییرهای هندسی مربوط به گروه‌های الکترون‌دهنده قوی مانند OH و

در برابر انرژی بازآرایی رسم شده است و دیده می‌شود که هرچه ترکیب‌های مورد مطالعه بر اثر تبدیل به حالت کاتیونی تغییرهای بزرگ‌تری داشته باشند، انرژی بازآرایی آن‌ها نیز بزرگ‌تر است. همان‌گونه که گفته شد گروه‌های الکترون‌پذیرنده قوی یعنی NO_2 ، COOH و CN انرژی بازآرایی بزرگ‌تری نسبت به سایر ترکیب‌ها دارند و همچنین در شکل دیده می‌شود که تغییرهای زاویه دووجهی آن‌ها نیز نسبت به

جدول ۳ - انرژی محاسبه شده‌ی اوربیتال های HOMO، LUMO و انرژی یونش بر حسب الکترون ولت برای مشتق‌های DPA.

استخلاف	انرژی HOMO	انرژی LUMO	تفاوت انرژی HOMO و LUMO	انرژی یونش	پارامتر هامت (σ)
H	-4.871	-0.844	-4.027	6.024	0
OH	-3.809	-1.687	-2.122	5.714	-0.37
OCH ₃	-4.408	-0.707	-3.701	5.496	-0.27
CH ₃	-4.653	-0.735	-3.918	5.741	-0.17
C ₂ H ₅	-4.653	-0.735	-3.918	5.741	-0.15
F	-5.115	-1.252	-3.864	6.258	0.062
I	-5.306	-1.361	-3.945	6.313	0.18
Cl	-5.252	-1.333	-3.918	6.367	0.227
Br	-5.279	-1.369	-3.910	6.340	0.232
COOH	-5.986	-2.313	-3.673	7.075	0.45
CN	-6.095	-2.286	-3.809	7.156	0.66
NO ₂	-6.367	-3.184	-3.184	7.428	0.778

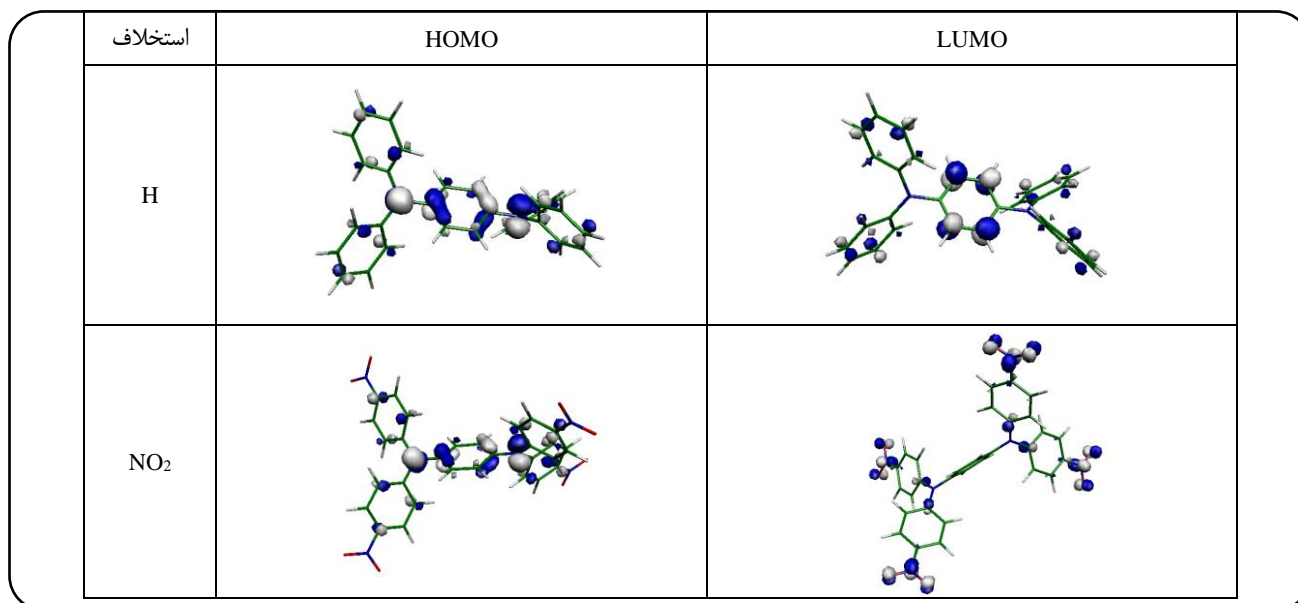
الکترون دهنده به مولکول اصلی، زیاد می‌شود و با افزودن گروه‌های الکترون کشنده این چگالی کاهش می‌یابد. این افزایش و کاهش چگالی بر انرژی سطح‌های مرزی اثر می‌گذارد. همین روند برای LUMO نیز قابل دیدن است. گروه‌های الکترون دهنده به استثنای OH سطح LUMO را افزایش و گروه‌های الکترون پذیرنده این سطح را کاهش داده‌اند. همچنین دیده می‌شود که مقدار تغییرهای HOMO و LUMO وابسته به استخلاف جایگزین شده است. تغییرهایی که استخلاف‌ها در HOMO ایجاد کرده‌اند چشم‌گیرتر از این تغییرها در LUMO هستند. با وجود این تفاوت‌ها در تغییرهای سطح HOMO و LUMO توسط جانشینی‌های گوناگون، فاصله‌ی بین سطوح HOMO و LUMO با افزودن جانشینی کاهش پیدا می‌کند. وابستگی روشنی بین این کاهش انرژی و گروه‌های الکترون دهنده و پذیرنده وجود ندارد. تنها می‌توان گفت که تأثیر گروه‌های قوی‌تر، بیش‌تر از بقیه بوده است.

همان‌گونه که گفته شد، در جدول ۳ انرژی یونش ترکیب‌ها نیز دیده می‌شود که گویای این مسأله است که ترکیب‌ها با گروه‌های الکترون دهنده همراه با کاهش انرژی یونش و ترکیب‌ها با گروه‌های الکترون پذیرنده همراه با افزایش انرژی یونش بوده‌است. به‌منظور ارزیابی و مقایسه (σ) بر انرژی یونش در شکل ۱۰ انرژی یونش

OCH₃ است که کم‌تر از ۱۲ درجه تغییر داشته‌اند در نتیجه مقدار انرژی بازآرایی آن‌ها نیز کوچک‌تر از سایر گروه‌ها است.

سطح‌های انرژی الکترونی

تأثیر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون پذیرنده بر انرژی اوربیتال‌های مرزی یعنی HOMO و LUMO و همچنین انرژی یونش آن‌ها بررسی شد. اطلاعات این بخش در جدول ۳ و در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده‌است. همان‌گونه که از اطلاعات جدول و شکل مشخص است، گروه‌های الکترون دهنده باعث افزایش سطح HOMO ترکیب‌های مورد مطالعه نسبت به حالت بدون جانشینی شده‌است. این دسته از جانشینی‌ها باعث ناپایداری سطح HOMO ترکیب‌ها می‌شود. روشن است که با افزایش سطح HOMO، انرژی یونش این دسته از ترکیب‌ها کاهش می‌یابد. از سویی دیگر گروه‌های الکترون کشنده سبب کاهش سطح انرژی HOMO ترکیب‌ها، نسبت به حالت بدون جانشینی می‌شود و این به‌معنای پایدارتر شدن HOMO ترکیب‌ها است. با پایدارتر شدن سطح HOMO ترکیب‌ها، انرژی یونش آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. این رفتارها با تغییر چگالی الکترون‌های π حلقه‌ی فنیل مولکول DPA قابل توضیح است. چگالی الکترونی π حلقه‌ی فنیل با افزوده شدن گروه‌های



شکل ۸ - اوربیتال‌های مولکولی انتخاب‌شده برای دو مورد از ترکیب‌های مورد مطالعه در این پژوهش.

انرژی ترکیب‌های مورد مطالعه باید گفت ترکیب‌ها دارای استخلاف انرژی H, OCH₃, CH₃ سد انرژی کم‌تری نسبت به سایر ترکیب‌ها دارند. در نتیجه در این مدل ارایه شده تزریق حفره در آن‌ها بیش‌تر و آسان‌تر صورت می‌گیرد. در سایر ترکیب‌ها تفاوت سطح انرژی HOMO شده در آنها و تابع کار آند بیش‌تر است و تزریق حفره کم‌تر صورت می‌گیرد و همچنین انرژی بیش‌تری برای تزریق حفره باید صرف شود. نکته‌ی دیگری که باید در سامانه‌ی نورگسیل آلی مورد توجه قرار گیرد توانایی مسدود کردن انتقال الکترون به لایه‌ی انتقال حفره است. این خاصیت به سد انرژی بین لایه‌ی انتقال حفره و لایه‌ی نشر مربوط می‌شود. این سد انرژی باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا از انتقال الکترون از لایه نشر به لایه‌ی انتقال حفره جلوگیری کند. چنانچه این سد انرژی کوچک باشد و الکترون از لایه نشر انتقال پیدا کند، بازده سامانه‌ی نور گسیل آلی کاهش می‌یابد. سه ترکیب ذکر شده یعنی ترکیب‌ها دارای استخلاف H و OCH₃, CH₃ خاصیت اول را برای انتخاب شدن به عنوان ماده‌ی انتقال حفره دارا بودند، خاصیت مطرح‌شده‌ی اخیر را نیز دارا هستند. درواقع این ترکیب‌ها هم سد انرژی بین تابع کار آند و HOMO ترکیب‌ها را به‌طور مطلوب دارند و هم سد انرژی بین لایه‌ی نشر و LUMO ترکیب‌های مورد مطالعه در آن‌ها زیاد است. ویژگی دیگری که در این سامانه‌ها اهمیت دارد، کوچک بودن سد انرژی بین HOMO ترکیب‌های مورد مطالعه یعنی مواد انتقال حفره و ترکیب لایه نشر است.

در برابر σ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بین این دو کمیت رابطه‌ی مستقیمی وجود دارد. هرچه σ بزرگ‌تر باشد، انرژی یونش نیز بزرگ‌تر خواهد بود.

طراحی نظری دیود نورگسیل آلی

اطلاعات و داده‌های نظری که تاکنون از آنها سخن گفته شد، می‌توانند به عنوان مدل برای طراحی یک دیود نورگسیل آلی با ویژگی‌های مطلوب استفاده شوند. شکل ۸ سطوح انرژی مربوط به چنین سامانه‌ای را نشان می‌دهد. برای یک سامانه‌ی نور گسیل آلی ساده که در آن ایندیم-قلع اکسید به عنوان آند، آلومینیوم ۸-هیدروکسی کوبینولینات (Alq₃) به عنوان لایه‌ی نور گسیل، ترکیب منیزیم و نقره به عنوان کاتد و ترکیب‌های مورد مطالعه در این پژوهش در نقش لایه‌ی انتقال حفره هستند. به‌منظور جلوگیری از اختلاط و تراکم در شکل تعدادی از ترکیب‌ها حذف شده‌اند. به منظور بررسی کارآمد بودن دیود نورگسیل آلی، لایه‌های آن مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. اولین مسأله که باید مورد توجه قرار گیرد، تزریق حفره از آند به لایه‌ی انتقال حفره یعنی ترکیب‌های مورد مطالعه است. کارایی این فرآیند به سد انرژی بین تابع کار آند و HOMO ترکیب‌های انتقال حفره بستگی دارد. هرچه این سد انرژی کوچک‌تر باشد بازده تزریق حفره بیشتر خواهد بود و میزان انرژی مصرفی برای کارکردن سامانه کم‌تر خواهد بود. تابع کار ایندیم اکسید - قلع ۴/۷ الکترون‌ولت است و در مقایسه با سطح‌های

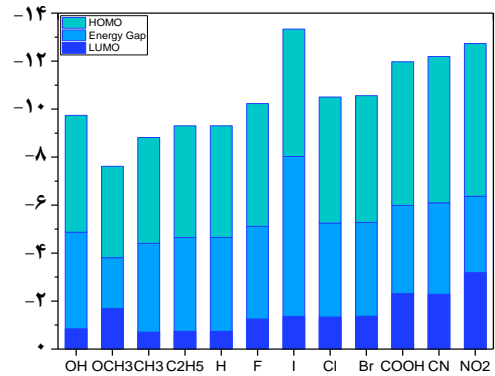
هرچه این سد انرژی کوچکتر باشد، بازده دیود نورگسیل آلی بیش تر خواهد بود. به عبارت دیگر سطح انرژی HOMO ترکیب‌های انتقال حفره و ترکیب لایه‌ی نشر باید نزدیک به یکدیگر باشند تا انتقال حفره به لایه‌ی نشر به سادگی انجام پذیرد. ترکیب‌ها دارای گروه CH_3 , OCH_3 , H افزون بر دو ویژگی پیشین این ویژگی را نیز دارا هستند و فاصله‌ی بین HOMO آن‌ها و ترکیب لایه‌ی نشر، به یکدیگر نزدیک است. با انتقال حفره و الکترون به لایه‌ی نشر، نخست جفت حفره - الکترون تولید می‌شود و سپس با بازآرایی جفت حفره - الکترون نور تولید شده و نور از لایه‌ی نشر منتشر می‌شود (شکل های ۹ تا ۱۱).

به‌طور کلی از بین همه کمیت‌ها و ویژگی‌های ذکر شده در این پژوهش، می‌توان گفت حرکت حفره در لایه‌ی انتقال حفره به‌منظور انتقال حفره باید زیاد باشد، زیرا باعث کاهش انرژی بازآرایی حفره می‌شود که به نفع بازده یک دیود نور گسیل آلی است. همچنین گفته می‌شود طول عمر یک سامانه نورگسیل آلی به انرژی یونش ترکیب انتقال حفره‌ی آن بستگی دارد که خود وابسته به سطح انرژی HOMO آن ترکیب است. هرچه سطح HOMO ترکیب بالاتر باشد، انرژی یونش کم‌تر خواهد بود و طول عمر سامانه‌ی نورگسیل آلی بیش‌تر خواهد بود [۳۶].

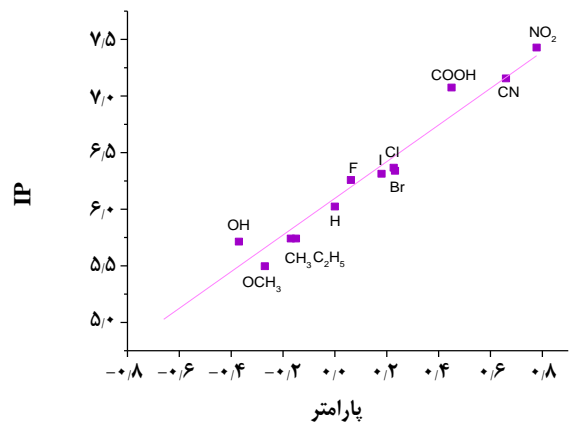
با این تفسیر از بین ترکیب‌های مورد مطالعه در این پژوهش و با توجه به ویژگی‌های ذکر شده در بخش‌های پیشین ترکیب با استخلاف OCH_3 و CH_3 نسبت به سایر ترکیب‌های دلخواه‌تر بوده و گزینه‌های مناسب‌تری برای طراحی یک سامانه‌ی نورگسیل آلی هستند. شایان ذکر است در مطالعه‌های انجام شده برای توسعه و بهبود لایه انتقال حفره در دیود های نورگسیل آلی بیش‌تر ترکیب‌های ارگانومتال همچون کمپلکس های پلاتین و ایریدیوم مورد توجه بوده اند [۳۱، ۳]. این ترکیب‌ها افزون بر پیچیدگی های ساختاری از هزینه بسیار بالایی برخوردار و فرایند سنتز و لایه نشانی آن‌ها به مراتب از ترکیب‌های مورد مطالعه در این پژوهش پیچیده تر است. نتیجه‌های پژوهش حاضر نشان داده است که مشتق‌های آلی دی - فنیل - آمینوبنزن از نظر بهره کوانتومی نشر فسفرسانس و سایر ویژگی‌های اپتو ولتاییک برای استفاده در لایه انتقال حفره OLED با ترکیب‌های پلاتین و ایریدیوم قابل رقابت است.

نتیجه‌گیری

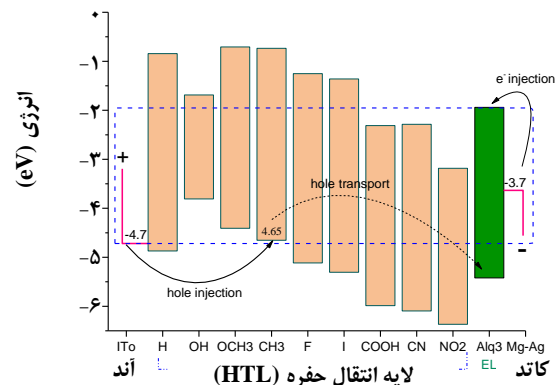
ترکیب ۱، ۴ - بیس (دی فنیل آمینو) بنزن یک ترکیب مناسب برای لایه‌ی انتقال حفره در دیودهای نورگسیل آلی است.



شکل ۹ - انرژی اوربیتال‌های HOMO, LUMO و فاصله انرژی بین این سطح‌ها. ترکیب‌های به ترتیب افزایش σ از چپ به راست چیده شده‌اند.



شکل ۱۰ - انرژی یونش (IP) محاسبه‌شده‌ی ترکیب‌های مورد نظر در برابر σ .



شکل ۱۱ - سطح‌های انرژی مرزی ترکیب‌های یک دیود نورگسیل آلی دولایه. ایندیوم - قلع اکسید (ITO) آند، آلومینیوم ۸ - هیدروکسی کوینولینات (Alq3) لایه‌ی نشر، آلیاژ منبزمیم - نقره کاتد، ترکیب‌های مورد مطالعه لایه‌ی انتقال حفره (HTL)

یونش را به دنبال دارند. در طراحی یک دیود نورگسیل آلی دولایه با کارایی و بازده مناسب باید نکاتی مورد توجه قرار گیرد: سد انرژی بین تابع کار آند و HOMO ترکیب‌های مورد مطالعه باید کم باشد تا بازده تزریق حفره بالا باشد. همچنین سد انرژی بین لایه‌ی نشر و LUMO لایه‌ی انتقال حفره باید زیاد باشد تا از انتقال الکترون به لایه‌ی انتقال حفره جلوگیری کند. افزون بر این، سد انرژی HOMO ترکیب‌های مورد مطالعه و HOMO ترکیب لایه‌ی نشر باید کوچک باشد تا انتقال حفره به لایه‌ی نشر آسان‌تر صورت گیرد. از بین ترکیب‌های این پژوهش ترکیب با استخلاف H , OCH_3 , CH_3 دارای این سه خاصیت هستند.

این ترکیب برای انجام این پژوهش و بررسی لایه انتقال حفره انتخاب شد. با افزودن گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده به این ترکیب تعدادی از ویژگی‌های فیزیکی مربوط به لایه‌ی انتقال حفره محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفتند. محاسبه‌ها با روش DFT و با مجموعه پایه‌ی TZVP برای همه اتم‌ها انجام شده است. هندسه‌ی بهینه‌شده‌ی ترکیب‌ها در حالت خنثی و کاتیونی به‌دست‌آورده شد و با استفاده از آن میزان تغییرهای زاویه‌ی دووجهی در اثر کاتیونی شدن در برابر σ رسم شد. با محاسبه‌ی انرژی بازآرایی ترکیب‌ها مشخص شد این مشخصه در بیش‌تر ترکیب‌ها با جانشینی نسبت به حالت بدون جانشینی کاهش مقدار داشته‌اند و این نتیجه‌ی مطلوبی است. محاسبه‌ی سطوح انرژی مرزی و همچنین انرژی یونش نشان داد گروه‌های الکترون‌دهنده باعث افزایش سطح HOMO ترکیب‌ها و کاهش انرژی یونش می‌شوند و گروه‌های الکترون‌پذیرنده با پایدارتر کردن HOMO افزایش انرژی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۳۰

مراجع

- [1] Kourkoulos D., Karakus C., Hertel D., Alle R., Schmeding S., Hummel J., Risch N., Holder E., Meerholz K., [Photophysical Properties and OLED Performance of Light-Emitting Platinum\(Ii\) Complexes](#), *Dalton Trans.*, **42(37)**: 13612-13621 (2013).
- [2] Melzer C., [Characterization of Organic Semiconductors and Optoelectronic Elements](#), Ph.D. Thesis, University of Groningen, The Netherlands. (2004).
- [3] Qu X., Liu Y., Si Y., Wu X., Wu Z., [A Theoretical Study on Supramolecularly-Caged Positively Charged Iridium\(iii\) 2-Pyridyl Azolate Derivatives as Blue Emitters for Light-Emitting Electrochemical Cells](#), *Dalton Trans.*, **43(2)**: 1246-1260 (2014).
- [4] Koch W., Holthausen M.C., "A chemist's Guide to Density Functional Theory", John Wiley & Sons, Inc. (2015).
- [5] Srivastava R., [The Effect of Substituted Moiety on the Optoelectronic and Photophysical Properties of Tris \(Phenylbenzimidazolinato\) Ir \(III\) Carbene Complexes and the OLED Performance: A Theoretical Study](#), *Mol. Phys.*, **113(12)**: 1451-1464 (2015).
- [6] Li S.H., Wu S.F., Wang Y.K., Liang J.J., Sun Q., Huang C.C., Wu J.C., Liao L.S., Fung M.K., [Management of Excitons for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with Reduced Triplet Exciton Quenching: Synergistic Effects of Exciplex and Quantum Well Structure](#), *J. Mater. Chem. C.*, **6(2)**: 342-349 (2018).

- [7] Jou J.H., Yu H.H., Tung F.C., Chiang C.H., He Z.K., Wei M.K., [A Replacement for Incandescent Bulbs: High-Efficiency Blue-Hazard Free Organic Light-Emitting Diodes](#), *J. Mater. Chem. C.*, **5(1)**: 176-182 (2017).
- [8] Zhang T., Shi C., Zhao C., Wu Z., Sun N., Chen J., Xie Z., Ma D., [High-Efficiency Phosphorescent White Organic Light-Emitting Diodes With Low Efficiency Roll-Off Achieved by Strategic Exciton Management Based on Simple Ultrathin Emitting Layer Structures](#), *J. Mater. Chem. C.*, **5(48)**: 12833-12838 (2017).
- [9] Tang C.W., VanSlyke S.A., [Organic Electroluminescent Diodes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **51(12)**: 913-915 (1987).
- [10] Geffroy B., Le Roy P., Prat C., [Organic Light-Emitting Diode \(OLED\) Technology: Materials Devices And Display Technologies](#), *Polym. Int.*, **55(6)**: 572-582 (2006).
- [11] Jonaghani M.Z., Zali-Boeini H., Taheri R., Rudbari H.A., Askari B., [Naphthothiazole-Based Highly Selective and Sensitive Fluorescent and Colorimetric Chemosensor for Detection of Pollutant Metal Ions](#), *RSC Adv.*, **6(41)**: 34940-34945 (2016).
- [12] Lewars E.G., "Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", Springer (2016).
- [13] Carter S.A., Angelopoulos M., Karg S., Brock P.J., Scott J.C., [Polymeric Anodes for Improved Polymer Light-Emitting Diode Performance](#), *Appl. Phys. Lett.*, **70(16)**: 2067-2069 (1997).
- [14] Shi C., Sun N., Wu Z., Chen J., Ma D., [High-Performance Hybrid Tandem White Organic Light-Emitting Diodes by Using a Novel Intermediate Connector](#), *J. Mater. Chem. C.*, **6(4)**: 767-772 (2018).
- [15] Wu J., et al., [Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes](#), *ACS Nano*, **4(1)**: 43-48 (2009).
- [16] Wu J., Agrawal M., Becerril H.A., Bao Z., Liu Z., Chen Y., Peumans P., [Mechanisms of Injection Enhancement in Organic Light-Emitting Diodes Through an Al/LiF Electrode](#), *J. Appl. Phys.*, **89(1)**: 420-424 (2001).
- [17] Jabbour G.E., Kippelen B., Armstrong N.R., Peyghambarian N., [Aluminum Based Cathode Structure for Enhanced Electron Injection in Electroluminescent Organic Devices](#), *Appl. Phys. Lett.*, **73(9)**: 1185-1187 (1998).
- [18] Kulkarni A.P., Tonzola C.J., Babel A., Jenekhe S.A., [Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes](#), *Chem. Mater.*, **16(23)**: 4556-4573 (2004).
- [19] Karzazi Y., [Organic Light-Emitting Diodes: Devices and Applications](#), *J. Mater. Environ. Sci.*, **5(1)**: 1-12 (2014).
- [20] Tang C.W., VanSlyke S.A., [Organic Electroluminescent Diodes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **51(12)**: 913-915 (1987).

- [21] Burroughes J.H., Bradley D.D., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., [Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers](#), *Nature*, **347(6293)**: 539-541 (1990).
- [22] Li X.N., Wu Z.J., Si Z.J., Zhang H.J., Zhou L., Liu X.J., [Injection, Transport, Absorption and Phosphorescence Properties of a Series of Blue-Emitting Ir \(III\) Emitters in OLEDs: A DFT and Time-Dependent DFT Study](#), *Inorg. Chem.*, **48(16)**: 7740-7749 (2009).
- [23] Tavasli M., Moore T.N., Zheng Y., Bryce M.R., Fox M.A., Griffiths G.C., Jankus V., Al-Attar H.A., Monkman A.P., [Colour Tuning From Green to Red by Substituent Effects in Phosphorescent Tris-Cyclometalated Iridium\(III\) Complexes of Carbazole-Based Ligands: Synthetic, Photophysical, Computational and High-Efficiency OLED Studies](#), *J. Mat. Chem.*, **22(13)**: 6419-6428 (2012).
- [24] Bai F.Q., Wang J., Xia B.H., Pan Q.J., Zhang H.X., [DFT and TD-DFT Study on the Electronic Structures and Phosphorescent Properties of 6-Phenyl-2, 2'-Bipyridine Tridentate Iridium \(III\) Complexes and Their Isomer](#), *Dalton Trans.*, **41(27)**: 8441-8446 (2012).
- [25] Adachi C., Kwong R.C., Djurovich P., Adamovich V., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., [Endothermic Energy Transfer: a Mechanism for Generating Very Efficient High-Energy Phosphorescent Emission in Organic Materials](#), *Appl. Phys. Lett.*, **79(13)**: 2082-2084 (2001).
- [26] Zhang L., Tian L., Li M., He R., Shen W., [A Theoretical Study on Tuning the Electronic Structures and Photophysical Properties of Newly Designed Platinum \(II\) Complexes by Adding Substituents on Functionalized Ligands as Highly Efficient OLED Emitters](#), *Dalton Trans.*, **43(17)**: 6500-6512 (2014).
- [27] Dexter D.L., [A Theory of Sensitized Luminescence in Solids](#), *J. Chem. Phys.*, **21(5)**: 836-850 (1953).
- [28] Burrows P.E., Gu G., Bulovic V., Shen Z., Forrest S.R., Thompson M.E., [Achieving Full-Color Organic Light-Emitting Devices for Lightweight, Flat-Panel Displays](#), *IEEE Trans. Electron Devices*, **44(8)**: 1188-1203 (1997).
- [29] Ahlrichs R., [Efficient Evaluation of Three-Center Two-Electron Integrals over Gaussian Functions](#), *PCCP*, **6(22)**: 5119-5121 (2004).
- [30] Ahlrichs R., Bär M., Baron H., Bauernschmitt R., Böcker S., Ehrig M., Eichkorn K., Elliott S., Furche F., Haase F., TURBOMOLE V6. 2 2010, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007. TURBOMOLE GmbH, (2007).
- [31] Ahlrichs R., Bär M., Häser M., Horn H., Kölmel C., [Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: the Program System Turbomole](#), *Chem. Phys. Lett.*, **162(3)**: 165-169 (1989).
- [32] Becke A.D., [Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior](#), *Phys. Rev. A*, **38(6)**: 3098 (1988).

- [33] Becke A.D., Becke's Three Parameter Hybrid Method Using The LYP Correlation Functional, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648-5652 (1993).
- [34] Brown H.C., Okamoto Y., [Electrophilic Substituent Constants](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **80(18)**: 4979-4987 (1958).
- [35] Hammett L.P., [The Effect of Structure Upon The Reactions of Organic Compounds](#), Benzene Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **59(1)**: 96-103. (1937).
- [36] Adachi C., Nagai K., Tamoto N., [Molecular Design of Hole Transport Materials for Obtaining High Durability in Organic Electroluminescent Diodes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **66(20)**: 2679-2681 (1995).