

Química Computacional al servicio de la innovación y el desarrollo sostenible

Investigando nuevos mecanismos de emisión de luz con aplicaciones en OLEDs

Javier Sanz-Rodrigo y Juan Carlos Sancho-García

Resumen: Con el constante aumento del uso de dispositivos electrónicos equipados con pantallas, la sostenibilidad y el consumo energético adquieren una mayor importancia. Así, los dispositivos OLED (diodos orgánicos emisores de luz) basados en la fluorescencia retardada térmicamente activada (TADF) permiten la producción de avanzados dispositivos de emisión de luz con bajo consumo energético y libre de metales pesados. Entre las posibles moléculas emisoras, los nanotriángulos heterodopados ofrecen una prometedora alternativa, siempre que la diferencia energética entre sus estados excitados singlete y triplete sea lo suficientemente baja. Esta propiedad se puede estudiar de forma precisa con sofisticados métodos químico-cuánticos como CASSCF, NEVPT2 o SCS-CC2, en lugar de TD-DFT, para los sistemas aquí abordados.

Palabras clave: OLEDs, TADF, radicales orgánicos, TD-DFT, CASSCF, NEVPT2.

Abstract: With the increasing trend in the use of electronic devices equipped with screens, the sustainability and power consumption become more important. Thus, OLED (Organic Light-Emitting Diodes) devices based on Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) allow the production of advanced light emission devices with low energy consumption and (heavy) metal-free. Among the possible emitting molecules, heterodoped nanotriangles offer a promising alternative, provided the energy difference between their singlet and triplet excited states is low enough. This property can be accurately studied with sophisticated quantum-chemical methods such as CASSCF, NEVPT2 or SCS-CC2, instead of TD-DFT, for the systems tackled here.

Keywords: OLEDs, TADF, organic radicals, TD-DFT, CASSCF, NEVPT2.

INTRODUCCIÓN

En un teléfono móvil, quizás la referencia más actual de la industria electrónica como bien de consumo masivo, se encuentran presentes entre 30 y 60 elementos químicos, entre todos sus diferentes componentes y con su número final variando según el fabricante. Lógicamente, la extracción, transporte, almacenamiento, procesamiento, purificación, manufactura, gestión de residuos, etc., de dichos elementos puede generar un coste medioambiental inasumible a medio y largo plazo si la abundancia de



J. Sanz-Rodrigo

J. C. Sancho-García

Departamento de Química Física
Universidad de Alicante
Ctra. Alicante – San Vicente S/N
E-03080, Alicante

C-e: jc.sancho@ua.es

Recibido: 11/12/2020. Aceptado: 23/12/2020.

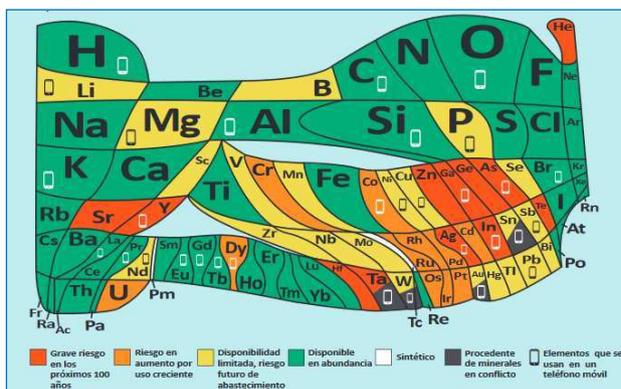


Figura 1. Tabla periódica de los elementos creada por EuChemS (<https://www.euchems.eu/>) donde se muestra la abundancia relativa de los elementos químicos naturales y su riesgo de desaparición

parte de esos elementos es cada vez menor (véase Figura 1). A modo de ejemplo, solo en la UE se renuevan cada mes unos diez millones de teléfonos móviles. Si ampliamos estas cifras a escala global, el resultado es un consumo de energía, no solo para su fabricación sino durante su tiempo de vida útil, y un impacto ambiental que no podemos ignorar como investigadores al servicio de una sociedad más sostenible e igualitaria.

Además, el uso residencial en España del consumo energético (en ktep, o tonelada equivalente de petróleo, según la información disponible mas reciente extraída

de <https://www.idae.es/estudios-informes-y-estadisticas>) asciende a 14.867 ktep (el 17.1% del consumo total). Como el 55.2% de la población española posee un teléfono inteligente, consumiendo anualmente de media cada uno 8,40 kWh, la cifra de consumo total se sitúa aproximadamente en 217.651.392 kWh. Si 11.630.000 kWh = 1 ktep, anualmente destinamos 18,7 ktep a la telefonía inteligente, un 0,13% del total de consumo energético nacional. Sin embargo, un televisor LCD de 37" consume de media entre 150 y 200 Wh, mientras que uno de 50" consume de media entre 175 a 250 Wh. Un televisor LED ya consume un 40% menos que un LCD convencional. En términos generales, el consumo medio anual se sitúa en 263 kWh, para un total de 18.3 millones de hogares con uno o más aparatos de televisión, lo que supone 413,8 ktep, o un ratio como mínimo entre 22-35 veces el consumo energético de telefonía móvil. El objetivo de reducir este consumo sería, sin duda, beneficioso, tanto a nivel individual como colectivo.

Por tanto, conseguir la máxima eficiencia, resolución y menor consumo energético en dispositivos como teléfonos móviles, TVs, relojes inteligentes, tabletas, o cualquier otro dispositivo futuro equipado con pantallas, es uno de los retos científicos y tecnológicos del momento, tanto a nivel académico como para las principales compañías que operan en el mercado. Nótese que alcanzar el objetivo de una mayor eficiencia energética, a través de la innovación tecnológica, forma parte de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) como el ODS7: "Energía asequible y no contaminante", ODS9: "Industria, innovación e infraestructura" y ODS13: "Acción por el clima", de ahí la presente investigación.

OLEDs: BÚSQUEDA DE NUEVOS MECANISMOS DE EMISIÓN DE LUZ MÁS EFICIENTES

Los OLEDs^[1] (acrónimo de "Organic Light-Emitting Diode") suponen una clara ventaja frente a sus homólogos LEDs, que forman los píxeles de las pantallas de los principales dispositivos electrónicos y cuyos componentes son elementos químicos inorgánicos. Sustituir los actuales LEDs por sus análogos orgánicos supone no depender de elementos con disponibilidad limitada en el futuro (véase Figura 1) a la vez que conlleva toda una serie de prestaciones mecánicas de interés (p. ej., ligereza, espesor y flexibilidad de las pantallas). Pero, sin duda, la propiedad que resulta más atractiva desde el punto de vista conceptual es poder aumentar el límite teórico de la eficiencia (cuántica) del proceso de emisión de luz subyacente, basado en la interacción materia-radiación y gobernado por consiguiente por los principios de la mecánica cuántica. Dicha eficiencia se entiende como la relación entre el número de electrones que llegarían a la pantalla, procedentes de la batería, y el número de fotones (o partículas de luz visibles) que emite ésta. Si la eficiencia de un dispositivo es cercana al 100% las ventajas son claramente competitivas: (i) un consumo

mucho más bajo y aumento considerable del tiempo de vida y del número de horas en funcionamiento de la batería, ya que la pantalla supone una buena parte de ese consumo; y (ii) una calidad superior en la imagen mostrada, porque el número/densidad de píxeles de la pantalla aumentaría a la vez que mejorará su brillo y resolución. Lógicamente, la sustitución progresiva de LEDs por OLEDs en todo tipo de pantallas supondría una reducción considerable de los kWh consumidos anualmente por la sociedad. Las ventajas parecen ser más que evidentes, por consiguiente.

La Figura 2 muestra esquemáticamente el proceso de emisión de luz (electroluminiscencia) que gobierna el funcionamiento de un OLED moderno: la inyección de partículas llamadas huecos (h^+) y electrones (e^-) desde los respectivos electrodos tiene por objeto lograr su recombinación ($h^+ : e^-$) en la capa emisora, debiendo obtenerse además los colores primarios en cada subpíxel de los que esté formado dicho OLED. La capa emisora suele ser una fina lámina constituida por moléculas orgánicas, capaces de emitir en esas regiones particulares del espectro UV-Vis, p. ej., la luz azul necesita una longitud de onda entre 380-500 nm, que cumplan además con toda una serie de criterios energéticos para minimizar la disipación de energía en todas las fases del proceso (p. ej., difusión e interfaces entre capas). A diferencia de los LEDs, los píxeles basados en estos OLEDs no necesitan de ningún sistema de retroiluminación, al producirse la emisión de luz del color deseado de forma natural en el seno del dispositivo, es decir, en dicha capa activa. En otras palabras, son las propias moléculas orgánicas las que emiten la luz de la longitud de onda deseada; a partir de esta ventaja, la densidad de píxeles por pulgada puede aumentar significativamente, a la vez que se reduce el consumo energético del dispositivo, convirtiéndose su mecanismo de operación en un círculo virtuoso de eficacia energética *vs.* eficiencia cuántica.

A nivel nanoscópico, recordemos que 1 nanómetro (nm) equivale a 10^{-9} m, las moléculas orgánicas que forman parte de esa capa emisora, de 50-100 nm de espesor, tras recibir el estímulo energético proveniente del par $h^+ : e^-$ formado *in situ*, pasan a un estado superior de energía

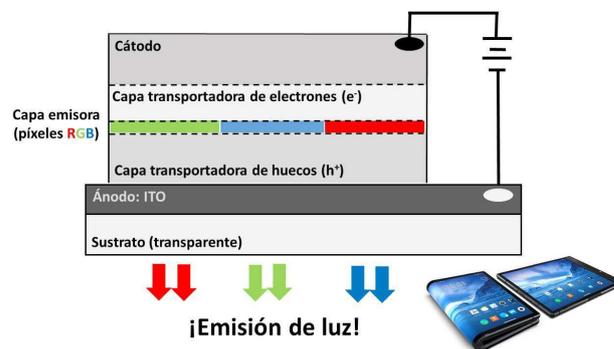


Figura 2. Esquema de los componentes y la disposición en forma de capas de un OLED moderno

llamado estado excitado, en contraposición con el estado fundamental (S_0) o aquel de todos de más baja energía. Ese estado excitado puede ser de la misma (S_1) o de distinta (T_1) multiplicidad que la del estado fundamental, según se produzca la correspondiente recombinación de los números cuánticos de espín del par de electrones involucrados. Sin embargo, por las particularidades de la mecánica cuántica, ambas posibilidades no son igualmente probables, dado que el estado de multiplicidad T_1 (o triplete excitado, con valores para sus números cuánticos $S = 1$ y $M_s = -1, 0, +1$) resulta favorecido en una relación 3:1 frente al estado de multiplicidad S_1 (o singulete excitado, ahora con $S = 0$ y por tanto un único valor posible $M_s = 0$).

Si ambos estados fueran capaces de emitir en forma de luz ese exceso de energía, no existiría mayor discusión pero, desafortunadamente, esto no es así: la emisión desde el estado T_1 está prohibida por las reglas de selección que rigen la interacción materia-radiación ($\Delta S = 0$, lo que no se cumple en este caso al ser $S = 1$ para el estado T_1 de partida y $S = 0$ para el estado S_0 de llegada). Así, el rendimiento cuántico en la primera generación de OLEDs estaba limitado a un escaso 25% proveniente de la emisión únicamente permitida desde el estado S_1 . Aprovechar el restante 75% ha sido objeto de constante investigación en el sector durante un tiempo considerable, incorporándose como solución compuestos organometálicos (Ru, Ir, Os, Pt...) a la capa activa, por ejemplo, de manera que la interacción espín-órbita aumentará el rendimiento máximo posible por encima de ese límite teórico del 25%. La Figura 3 muestra la competición existente entre dichos procesos de fluorescencia (o emisión de luz desde el estado S_1) y fosforescencia (o emisión de luz desde el estado T_1) y la diferencia energética entre dichos estados (ΔE_{ST}) que resultará clave para entender el nuevo mecanismo de emisión de luz investigado. Esta diferencia energética es del orden de 0.5 – 1.0 eV en la mayoría de moléculas orgánicas conjugadas y oligómeros,^[2] lo que dificulta cualquier proceso de conversión entre ambos estados y de ahí que la emisión desde uno u otro fuera mutuamente excluyente hasta ahora.

Llegados a este punto, es momento de describir con mayor detalle el proceso denominado “Thermally Activated

Delayed Fluorescence” (o TADF),^[3-6] redescubierto y explotado desde 2009 pero conocido históricamente como E-fluorescencia retardada, y por el que la industria está apostando decididamente para la siguiente generación de dispositivos OLEDs (p. ej., compañías sumamente innovadoras como Kyulux, Cynora, LG Display, Novaled, Wisechip, Idemitsu Kosan, Toray Industries, UDC, Noctiluca, etc). En principio, este mecanismo permitiría alcanzar teóricamente ese 100% deseado de eficiencia cuántica, aunque siempre haya que asumir ciertas pérdidas por factores intrínsecos (p. ej., mecánicos/geométricos) al diseño de los OLEDs, sin renunciar a ninguna de las prestaciones anteriormente señaladas.

Puesto que la relación entre las poblaciones de los estados S_1 y T_1 , es decir $[T_1]/[S_1]$, es proporcional al factor $\exp(-\Delta E_{ST}/k_B T)$, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura de trabajo, se puede imaginar un aprovechamiento de ese 75% que reside en el estado excitado T_1 siempre que esa diferencia energética ΔE_{ST} fuera lo suficientemente pequeña (p. ej., del orden de 0.1 – 0.2 eV) para que haya un intercambio de estados casi instantáneo, lo que en la práctica supone:^[7] (i) investigar los efectos físicos que originan y dominan el valor de ΔE_{ST} a nivel molecular, así como la razón de las diferencias conocidas entre familias de moléculas orgánicas; y (ii) ser capaces de diseñar moléculas que combinen la emisión de luz en la región del espectro UV-Vis seleccionada, por fuerza a las coordenadas del diagrama ternario del color correspondientes a los colores primarios, a la vez que muestren un valor de ΔE_{ST} pequeño y una fuerza del oscilador grande (magnitud relacionada con la intensidad de la emisión) para que la calidad de la imagen sea la mejor posible. La Figura 4 subraya ahora la importancia del mecanismo TADF como medio de aprovechamiento energético máximo a temperatura ambiente y/o de operación del dispositivo. Nótese ahora el valor mucho más reducido que debería poseer ΔE_{ST} , para que se produzca la cuasi-resonancia energética entre esos estados S_1 y T_1 . Nótese asimismo que el efecto de la temperatura es aumentar la población del estado S_1 , sin que tenga nada que ver con otros fenómenos como disipación de calor, la necesidad de incrementar la temperatura del dispositivo electrónico, etc.

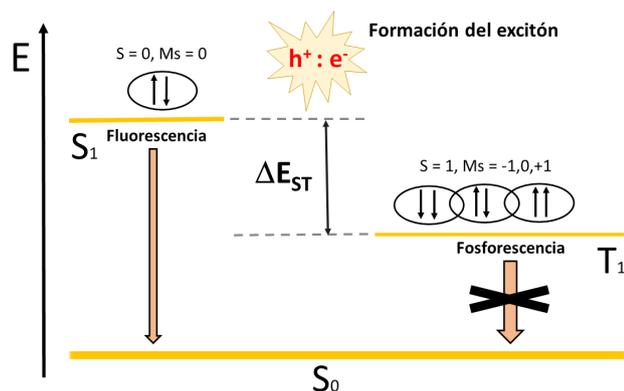


Figura 3. Esquema (I) de los principales procesos que tienen lugar, a nivel molecular, en un OLED, destacando la emisión en forma de fluorescencia (desde el estado excitado S_1 , permitida) y la fosforescencia (desde el estado excitado T_1 , prohibida)

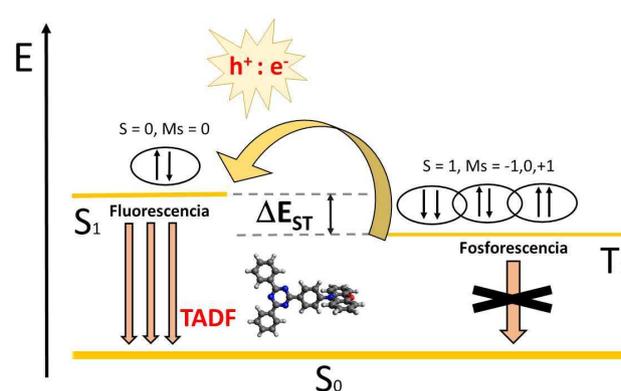


Figura 4. Esquema (II) de los principales procesos que tienen lugar, a nivel molecular, en un OLED, destacando ahora el mecanismo de emisión conocido como TADF desde el estado S_1

¿QUÉ CARACTERÍSTICAS DEBEN POSEER LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS A EMPLEAR EN OLEDs GOBERNADOS POR ESE MECANISMO TADF?

Partiendo de un modelo simplificado, pero lo suficientemente ilustrativo para la discusión aquí iniciada, que desprecia la correlación electrónica y asume que el estado excitado S_1 o T_1 se forma casi exclusivamente con la promoción de un electrón del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) al orbital molecular virtual de más baja energía (LUMO), se puede demostrar que la diferencia de energía buscada es igual a $\Delta E_{ST} = 2K$, con K la llamada integral de intercambio cuya expresión explícita en función de dichos orbitales (ϕ) es: $\int \int \phi_{HOMO}^*(r) \phi_{LUMO}(r) |r-r'|^{-1} \phi_{HOMO}(r') \phi_{LUMO}^*(r') dr dr'$. Es fácil observar, por tanto, que el valor de K se reducirá conforme lo haga el producto $\phi_{HOMO}(r) \phi_{LUMO}(r)$, es decir, el solapamiento espacial entre dichos orbitales moleculares. De ahí que se utilicen profusamente moléculas orgánicas con grupos (o sustituyentes) claramente diferenciados capaces de donar (D) y aceptar (A) densidad electrónica, para que la excitación tenga cierto, pero no excesivo, carácter de transferencia de carga intramolecular (véase Figura 5).

Como grupos donantes de densidad electrónica más comunes tenemos las aminas y sus derivados, en concreto los grupos carbazol, fenoxazina o acridina, mientras que entre los grupos aceptores más reconocidos están las cetonas o las triazinas. En el caso seleccionado en la Figura 5 a modo de ilustración, la distancia entre los baricentros de los orbitales HOMO y LUMO mostrados llega a ser de 5 Å, cada uno centrado además en los grupos D o A, respectivamente, lo que da idea de la mínima separación necesaria para que exista una excitación de transferencia de carga intramolecular que minimice el valor de ΔE_{ST} . Introducir una mayor torsión entre ambos grupos D y A, y/o incluir sustituyentes voluminosos, ayuda a conseguir esa separación, o en otras palabras, a que haya tan solo una ligera comunicación electrónica entre esos grupos D y A.

Sin embargo, al mismo tiempo, se conoce también que el coeficiente de absorción molar o la fuerza del os-

cilador, f , otra magnitud molecular a no descuidar para que el proceso TADF sea totalmente operativo, depende del momento dipolar de transición, el cual no debe anularse ya que en ese caso no habría emisión visible: $\int \Psi(S_1) \mu \Psi(S_0) dr > 0$, con $\Psi(S_0)$ y $\Psi(S_1)$ las funciones de onda del estado fundamental y excitado, respectivamente. Lograr un compromiso entre minimizar ΔE_{ST} (p. ej., < 0.1 eV) y maximizar f (p. ej., $> 10^3$) no es tarea fácil, al tratarse de efectos casi antagonistas por su propia definición.^[8-10]

Más recientemente (2016) se han explorado experimentalmente un conjunto de moléculas sumamente prometedoras^[11-13] para que la tecnología TADF pueda definitivamente consolidarse y alcanzar así el mercado de la electrónica de consumo. En concreto, se trata de compuestos (también llamados quizás algo abusivamente nanografenos) con forma cuasi-triangular dopados con heteroátomos (p. ej., B y/o N) capaces de emitir de forma intensa en la región azul del espectro UV-Vis, lográndose así cubrir también esa región más energética y, por tanto, más sensible a procesos de degradación que resultarían en un efecto “burn-in” del subpíxel correspondiente. De nuevo, emplear un mecanismo TADF para generar el color azul, prescindiendo de altos voltajes, sería ventajoso frente a la tecnología (O)LED actual y reduciría la mayor degradación que sufren estos subpíxeles frente a los rojos o verdes. La Figura 6 presenta un par de ejemplos prototípicos de este tipo de compuestos, llamados “multi-resonantes” ya que la transferencia de carga intramolecular no se produce ahora entre regiones espaciales separadas por grandes distancias, sino entre entornos locales afectados por la alternancia entre átomos de C y de B/N en su composición.^[14]

Modificar de forma controlada este tipo de compuestos “multi-resonantes”, en una búsqueda de aún una mayor eficiencia, puede claramente partir de una aproximación teórico-conceptual en primer lugar. Nótese que los nanografenos triangulares puros, o triangulenos, es decir, constituidos por átomos de C e H únicamente, son conocidos por su carácter radicaloide, y resultan ser por tanto altamente reactivos, lo que prácticamente imposibilitaba su síntesis química hasta el momento. Sin

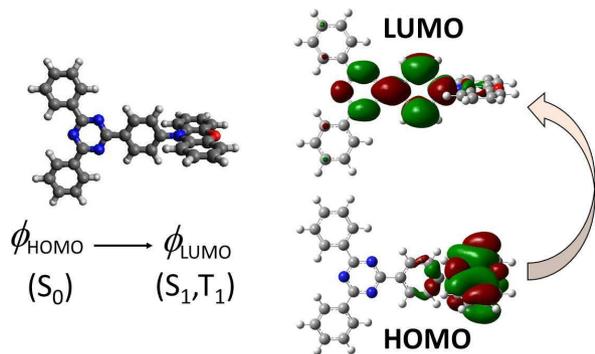


Figura 5. Estructura del compuesto 2-fenoxazina-4,6-difenil-1,3,5-triazina (PXZ-TRZ) tomado como ejemplo, mostrándose la distribución espacial (en forma de isovalores) de sus orbitales HOMO y LUMO

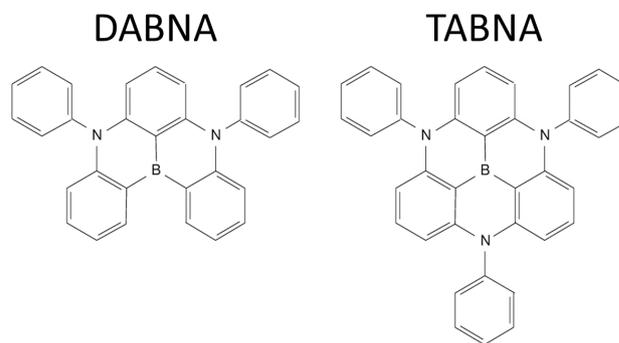


Figura 6. Estructura de los compuestos DABNA y TABNA, tomados como ejemplos de moléculas “multi-resonantes” de última generación empleadas para la emisión por TADF

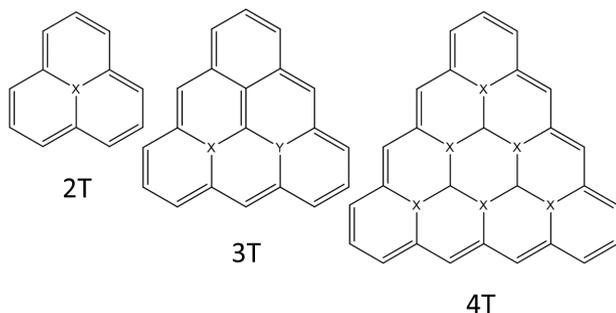


Figura 7. Estructura de los compuestos estudiados (nT , con n el número de anillos de benceno por lado) indicando X/Y la posición de la posible heterosustitución con átomos de B y/o N. En el caso de las sustituciones, éstas se indicarán como $nT-XB$ o $nT-XN$, respectivamente, con X indicando el número de heteroátomos introducidos

embargo, este tipo de compuestos han sido sintetizados recientemente, en un proceso asistido por microscopías STM/AFM y sobre superficies metálicas generalmente, lo que constituye un hito en sí mismo además de abrir las posibilidades de funcionalización de dichos sistemas y, en definitiva, de disponer de un amplio abanico de compuestos para optimizar su diseño molecular asistido por la Química Computacional.

Convertir en virtud esas características tan peculiares de este tipo de sistemas radicaloides es lo que hemos intentado últimamente en nuestra investigación, con patrones de diseño como: (i) preservar los bordes de tipo “zig-zag” en los triangulenos modificados, que se conoce que inducen ese necesario carácter radicaloide; (ii) introducir de manera controlada un cierto número (X) de átomos de B y/o N en la parte central de la estructura, $X = n - 1$, con X el número de heteroátomos a introducir y n el número de anillos de benceno que forman su lado y definen por consiguiente el tamaño de la molécula; y (iii) evitar, por el momento, introducir otro tipo de sustituyente periférico para conservar la rigidez de la molécula, aun reconociendo la poca solubilidad de este tipo de compuestos para su procesado en ausencia de dichos grupos funcionales. Con estas premisas se han diseñado y estudiado computacionalmente un amplio conjunto de moléculas presentadas en la Figura 7, realizando las comparaciones oportunas con compuestos como DABNA y TABNA para entender sus similitudes y diferencias.

¿CÓMO PERMITE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL GUIAR ESTE DISEÑO MOLECULAR Y CON QUÉ MÉTODOS?

En principio, toda una serie de métodos de cálculo químico-cuántico podrían aplicarse para obtener la energía de los estados electrónicos implicados (es decir, la energía del estado fundamental S_0 y de los estados excitados S_1 y T_1) así como la correspondiente diferencia energética entre dichos estados excitados S_1 y T_1 , o simplemente en lo sucesivo ΔE_{ST} . Sin embargo, la precisión actual de los métodos más usados para el cálculo de los estados excitados (S_1 y T_1) dista de ser la misma que la del esta-

do fundamental (S_0), lo que sin duda puede repercutir en un error no asumible (es decir, mayor de ± 0.1 eV) para la magnitud ΔE_{ST} de interés.^[15] Además, a esto se une la dificultad de los métodos basados en un único determinante de Slater, o en su correspondiente densidad electrónica, dada la (cuasi-)degeneración de los orbitales moleculares típica del carácter radicaloide de estos sistemas: Imaginemos que el orbital molecular de mayor energía se encuentra doblemente degenerado, como ocurriría en el trianguleno sin dopar, con una configuración electrónica por tanto del tipo $\dots\phi_k(\alpha)\phi_l(\alpha)$, es decir, con esos orbitales k y l degenerados albergando dos electrones desapareados (p. ej., de espín α) dando lugar a un estado triplete ($S = 1$, T_0) como estado fundamental. Introducir un heteroátomo equivale a una perturbación que rompe la degeneración de ϕ_k y ϕ_l , provocando ahora que la multiplicidad del estado pase a ser $S = 0$ (S_0) pero, al mismo tiempo, dado el carácter débil de dicha perturbación, manteniendo cercanos en energía los orbitales moleculares ϕ_k y ϕ_l . Si esta hipótesis de partida es cierta, la interrelación entre el tamaño del trianguleno y la sustitución heteroaromática daría lugar a una familia de compuestos en los que variaría, al menos, de forma sistemática: (i) la energía de las excitaciones $S_0 \leftarrow S_1$ y $S_0 \leftarrow T_1$; (ii) la magnitud de su energía relativa ΔE_{ST} ; y (iii) la fuerza del oscilador f para la transición $S_0 \leftarrow S_1$. Nótese que se han calculado siempre las energías verticales, y no adiabáticas, de excitación, sin que se hayan previsto diferencias notables entre ambas energías dada la rigidez estructural de este conjunto de moléculas.

La comprobación de esta hipótesis partiría, en primer lugar, de estudiar si la reducción del carácter radical puro de los triangulenos sin sustituir, pasando a ser radicaloides tras la sustitución, responde de forma sistemática a la sustitución heteroaromática efectuada. En la Tabla 1 se presenta el valor del número de electrones fuertemente correlacionados (N_U) que, como se puede ver, se encuentra en todos los casos estudiados intermedio entre el valor $N_U = 0$ (ausencia total de carácter radicaloide) y $N_U = m$ ($m = 1, 2, 3$ para 2T, 3T o 4T, respectivamente, si se tratara de un mono-, bi- o tri-radical puro). El método aplicado, en este caso, ha sido la variante FT-DFT (“Finite-Temperature Density-Functional Theory”) que permite la ocupación fraccionaria de orbitales moleculares,^[16] contrariamente a la versión más estándar del método DFT, pero inaplicable a esta situación. Realmente, el número mostrado corresponde al valor que resultaría de integrar la densidad electrónica construida a partir de los aquellos orbitales (φ) con ocupación fraccionaria, es decir con valores propios $0 < n_i < 1$, por analogía con la integración de la densidad electrónica completa, que daría como valor el número total de electrones N . Por tanto, $N_U = \int |\varphi_i(r)|^2 dr$.

Lógicamente, para el estado T_1 los valores de N_U aumentan en todos los casos, al forzarse el desacoplamiento de los espines. En el caso de los compuestos derivados del 4T, existen diferentes posibilidades para la sustitución al existir varios sitios posibles, ver la Figura 7, de ahí que se

Tabla 1. Estimación del carácter radicaloide para los compuestos estudiados, situado entre los límites de $N_U = 0$ (no radical) y $N_U = 1$ (monoradical puro, caso del 2T), $N_U = 2$ (biradical puro, caso del 3T) y $N_U = 3$ (triradical puro, caso del 4T)

Compuesto	$N_U (S_0)$	$N_U (T_1)$
2T-1N / 2T-1B	0.75 / 0.87	--
3T-2N / 3T-2B	0.95 / 1.08	2.10 / 2.14
4T-3N	1.39 – 1.77	2.29 – 2.37
4T-3B	1.64 – 1.99	2.34 – 2.59
DABNA / TABNA	0.35 / 0.40	--

indique un rango de valores para 4T-3N y 4T-3B en lugar de un único valor. En cualquier caso, si se normalizara el valor de N_U por el tamaño del sistema se obtienen valores muy similares para los sistemas 2T-4T estudiados, lo que demuestra cierta homogeneidad en el comportamiento de los compuestos. Nótese que los compuestos nT tienen un mayor carácter radicalario que los compuestos DABNA/TABNA usados como referencia, lo que podría traducirse, dadas las condiciones particulares que rodean a la estructura electrónica de estos sistemas, en que $\Delta E_{ST}(nT) < \Delta E_{ST}(DABNA/TABNA)$.

De hecho, el valor de N_U se podría ajustar empíricamente a una expresión que dependiera únicamente del número de átomos de B y/o N introducidos (sustitución) y del valor de n (tamaño del compuesto), para observar así que la introducción de átomos de B en la estructura química supone siempre un aumento del carácter radicaloide, comparado con el análogo resultante de la sustitución con N. En cuanto a la distribución espacial de N_U , la Figura 8 muestra que, de nuevo de acuerdo con las hipótesis planteadas, los orbitales con ocupación fraccionaria se encuentran agrupados principalmente en los bordes zig-zag, al igual que ocurre en los triangulenos originales sin sustituir, pero de forma atenuada.

Como hemos dicho anteriormente, para calcular la energía de las transiciones $S_0 \leftarrow S_1$ y $S_0 \leftarrow T_1$ existirían varios métodos para ello, siendo posiblemente el conocido como TD-DFT (“Time-Dependent Density Functional Theory”) el más empleado por su excelente compromiso entre precisión y coste computacional,^[17] además de encontrarse implementado en una gran variedad de programas de cálculo. Sin embargo, este método puede no resultar conveniente en estos compuestos al adolecer de las mismas limitaciones que su versión independiente del tiempo, es decir, el método DFT: en el caso de enfrentarnos a estados excitados formados por transiciones multi-electrónicas, es decir que los estados S_1 o T_1 no sólo se formen por transiciones mono-electrónicas ($\phi_{HOMO} \rightarrow \phi_{LUMO}$) sino que impliquen excitaciones bielectrónicas, el método es deficiente por su propia naturaleza en su implementación más extendida.

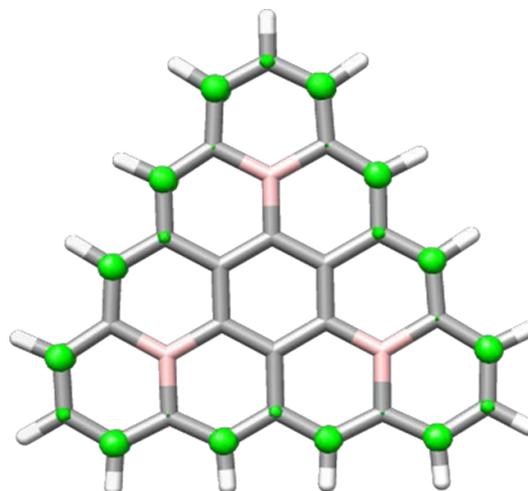


Figura 8. Distribución espacial de la densidad (en forma de isovalores) asociada al valor de N_U para uno de los casos posibles del 4T-3B elegido como ejemplo. Se muestra la densidad construida a partir de aquellos orbitales moleculares con ocupación fraccionaria, que dan lugar al valor de N_U por integración espacial

Así, se han obtenido resultados aplicando otros métodos más sofisticados como el CASSCF (“Complete Active Space Self-Consistent Field”) y el NEVPT2^[18] (“N-Electron Valence Perturbation Theory at 2nd. order”) que parten de una función de onda multiconfiguracional, es decir, superando la descripción del sistema por un único determinante de Slater y las transiciones mono-electrónicas que se darían en él desde los orbitales moleculares ocupados a los virtuales para originar los estados excitados. Este tipo de métodos presentan un claro desafío para la Química Computacional, al depender de toda una serie de factores técnicos a controlar, p. ej., espacio activo, a la vez que de una convergencia más lenta de los resultados con respecto a las funciones de base usadas. La aplicación a una muestra (modesta pero representativa) de compuestos, para los que existen resultados experimentales^[19-21] a modo de comparación, se realiza en la Tabla 2. En ella se puede observar como el método TD-DFT con el funcional PBE0 usado comúnmente, y abreviado aquí como TD-PBE0, sobreestima sistemáticamente los valores experimentales. En cambio, CASSCF y NEVPT2 conducen a valores 0.3 – 0.5 eV menores que TD-PBE0 y más en línea con la tendencia experimental.

Tabla 2. Comparación entre diferentes métodos de cálculo para la magnitud ΔE_{ST} (eV) con las funciones de base def2-TZVP

Compuesto	TD-PBE0	NEVPT2	Experimental
2T-1N	0.22	-0.15	0.04
2T-4N	0.33	-0.05	< 0.1
DABNA	0.56	0.09	0.14
TABNA	0.57	0.18	0.21

A continuación, para discernir el origen de la sobreestimación hallada para los valores de ΔE_{ST} con el método TD-PBE0 respecto al NEVPT2, se representan en la Figura 9 la correlación entre las energías de excitación calculadas con ambos métodos. Es fácil observar que la sobreestimación es sistemática y parece provenir de las energías de excitación $S_0 \leftarrow S_1$ más que de las $S_0 \leftarrow T_1$; mientras que para las primeras se obtiene un aumento promedio de 0.32 eV, éste se reduce para las segundas de ellas a 0.09 eV. Dicha sobreestimación se traslada lógicamente a los valores de ΔE_{ST} , aunque con ciertas diferencias entre compuestos, con una sobreestimación comprendida entre 0.21 y 0.45 eV para las familias de compuestos 2T, 3T y 4T estudiados. Por último, se ha utilizado asimismo el método SCS-CC2^[22] (“Spin-Component-Scaled 2nd-order Coupled-Cluster”) para comprobar qué tendencia, TD-PBE0 o NEVPT2, era más adecuada, ayudando a discernir entre ambos métodos a favor de este último: La diferencia entre los resultados SCS-CC2 y NEVPT2 es, aproximadamente, de tan sólo 0.05 eV lo que permite garantizar la calidad y robustez de los mismos.

El valor de ΔE_{ST} calculado con el método NEVPT2 para los compuestos 2T-1N, 2T-1B, 3T-2N y 3T-2B oscila entre -0.3 y 0.2 eV, mientras que para los compuestos 4T-3N oscila entre -0.3 y 0.3 eV y para el caso de 4T-3B entre -0.3 y 0.4 eV. Es decir, se puede observar que para todos los grupos de moléculas existe la posibilidad no solo de lograr valores bajo de ΔE_{ST} , sino incluso revertir (teóricamente) el orden de los estados S_1 y T_1 para que finalmente $\Delta E_{ST} < 0$. Si bien para las moléculas 2T-1N y 2T-1B la fuerza del oscilador sería $f = 0.000$, por tanto no

emisivas, para los sistemas 3T-2N y 3T-2B se encuentran valores de $f = 0.069$ y 0.033 , respectivamente, algo bajos pero al menos no nulos. En el caso de los compuestos 4T-3N, la fuerza del oscilador oscila entre $f = 0.000$ y $f = 0.146$, o para los 4T-3B entre $f = 0.000$ y $f = 0.202$, lo que constituye ya valores apreciables y prometedores que permiten vislumbrar la posibilidad de diseñar moléculas de alto rendimiento cuántico.

Igualmente, se podría utilizar este conocimiento sobre el comportamiento molecular para diseñar moléculas que emitieran en el rango de color deseado. Por ejemplo, si la luz azul se encuentra comprendida entre los valores de $\lambda = 380 - 500$ nm, eso significa que la energía $S_0 \leftarrow S_1$ para la transición debe situarse entre 2.48 - 3.26 eV. Admitiendo un valor deseado de $\Delta E_{ST} \leq 0.1$ eV, la energía de la transición $S_0 \leftarrow T_1$ debe ser del orden de 2.38 - 3.16 eV. Como la relación encontrada entre esta última energía de transición y el valor $\ln(N_U)$ admite una correlación razonable ($r^2 = 0.75 - 1.00$, dependiendo de si se tratan por separado o conjuntamente las familias 2T, 3T y 4T), se obtiene que para la familia 2T se necesitaría partir de un valor $N_U = 0.19 - 0.36$, relativamente bajo, lo que se podría conseguir introduciendo heteroátomos no sólo en el interior sino en los bordes zig-zag del trianguleno. Nótese que estos valores son cercanos a los de las moléculas DABNA/TABNA, ambas emisoras de color azul.

Finalmente, sólo quedaría analizar el origen físico de las diferencias entre los métodos utilizados, para lo que se ha estudiado el número y tipo de excitaciones que dan lugar a cada uno de los estados electrónicos involu-

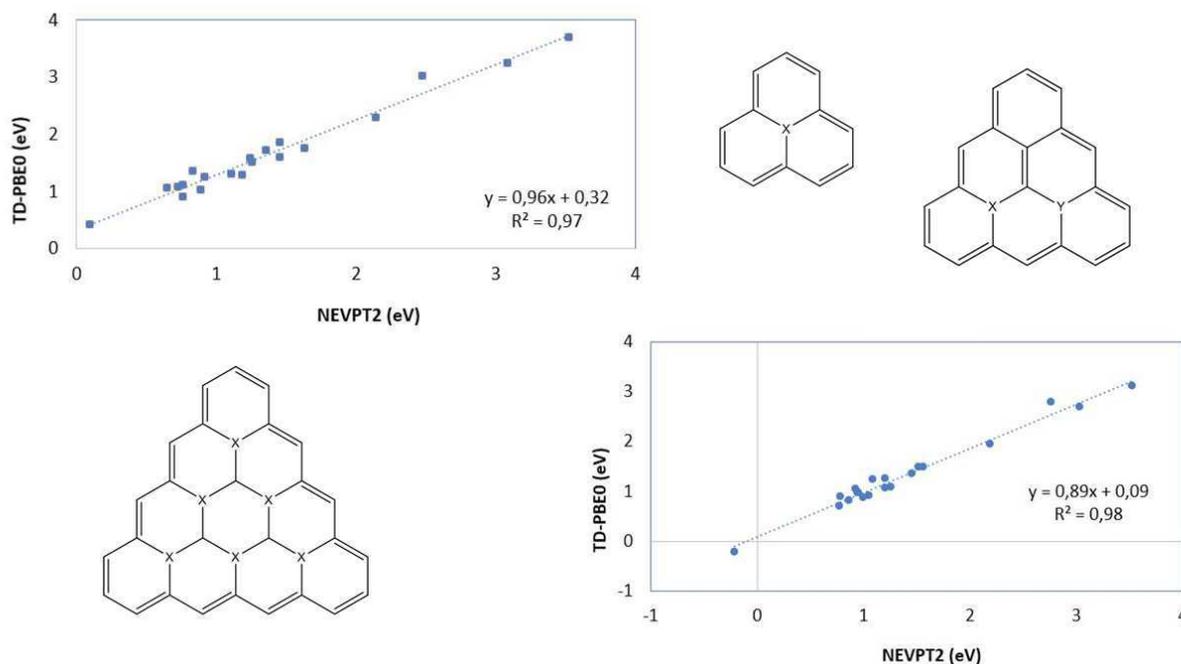


Figura 9. Correlación existente entre las energías de excitación $S_0 \leftarrow S_1$ (arriba, izqda.) y $S_0 \leftarrow T_1$ (abajo, dcha.) calculadas con los métodos TD-PBE0 y NEVPT2 para los compuestos nT estudiados

crados. O, dicho de otro modo, discernir si el estado S_1 o T_1 se forma casi exclusivamente por la monoexcitación $\phi_{\text{HOMO}} \rightarrow \phi_{\text{LUMO}}$, o por biexcitaciones, p. ej. $(\phi_{\text{HOMO}-1}, \phi_{\text{HOMO}}) \rightarrow (\phi_{\text{LUMO}}, \phi_{\text{LUMO}+1})$, triexcitaciones, etc. Nótese que el método TD-DFT, en su versión más extendida e implementada, sólo maneja las primeras de ellas. Se ha encontrado, analizando la composición de la función de onda CAS, que para las moléculas 2T o 3T, el porcentaje de biexcitaciones está entre el 5-15%, para todos los estados implicados; es decir, un valor claramente superior al de las moléculas orgánicas más utilizadas como cromóforos en OLEDs. En el caso del conjunto de moléculas 4T llegamos a encontrar porcentajes mínimos del 7% y máximos del 25%, lo que se relaciona claramente con la dificultad del método TD-PBE0 para describir esos estados. Asimismo, esos efectos tan marcados en algunas moléculas se relacionan con la facilidad de tener un valor $\Delta E_{\text{ST}} < 0$, un efecto claramente relacionado con la energía de correlación electrónica e imposible de introducir por otro tipo de métodos que no sean similares a los considerados en este estudio.^[23-26]

CONCLUSIONES

Se ha pretendido ilustrar, a través de un ejemplo cotidiano como el de la telefonía móvil o dispositivos similares, como la Química Computacional es capaz de aplicarse a innovaciones tecnológicas de gran relevancia e interés para la sociedad actual. Su capacidad intrínseca de predecir cualquier propiedad de la materia, o de la interacción materia-radiación, la sitúa como una disciplina en auge y puesta en valor por cualquier segmento del sector químico (industrial, petroquímico, farmacológico, catálisis, plásticos y polímeros, materiales ópticos o semiconductores, metales y aleaciones, materiales de altas prestaciones, etc.) El amplio abanico de métodos disponibles, junto con la vasta capacidad de los grupos de investigación consolidados en España, véase a modo de ejemplo los integrantes del Grupo Especializado de Química y Computación de la RSEQ (<https://quimcomp.wordpress.com/>), permite explorar aplicaciones no rutinarias, en sectores emergentes, y para los que la aproximación experimental requeriría de tiempos de trabajo y costes mayores. Por ello, integrarla en el currículo académico de Graduados/as en Química es cada vez más interesante, a la vez que atractivo para el mercado de trabajo.

En este caso, el proyecto trataba de diseñar moléculas capaces de conducir a una emisión de luz por electroluminiscencia con una mayor eficiencia que la actual, partiendo de ejemplos de moléculas empleadas en OLEDs como DABNA y TABNA. El aumento de la eficiencia se traduciría en un consumo menor, que a su vez puede significar un ahorro de energía a nivel colectivo. El mecanismo a explotar, llamado TADF, o emisión por fluorescencia retardada térmicamente activada, consiste en la recuperación de la energía del estado T_1 , desde cuya emisión está prohibida y sin embargo su formación se

encuentra favorecida en una relación 3:1 frente al estado S_1 , siempre que la diferencia de energía entre ellos (ΔE_{ST}) fuera lo suficientemente baja. Diseñando moléculas con cierto carácter radicaloide, de manera que dichos estados S_1 y T_1 estuvieran cercanos en energía entre sí o incluso invertidos, se ha podido demostrar, como prueba de concepto, que dicho objetivo es posible estudiando cuidadosamente los efectos que dan lugar a esas propiedades. Para ello, no es preciso conformarse con aplicar un único método de cálculo (p. ej., TD-DFT) sino que es necesario explorar otros métodos más sofisticados como CASSCF, NEVPT2 y SCS-CC2, capaces de introducir efectos de correlación electrónica significativos y que dominan finalmente los resultados.

AGRADECIMIENTOS

J. C. S. G. agradece el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto PID2019-106114GB-I00, así como a la Universidad de Alicante la ayuda concedida a J. S. R. en la modalidad de “Ayuda para Estudios de Master Oficial e Iniciación a la Investigación”. Se agradece, asimismo, el fructífero y agradable trabajo a lo largo de los años con los colaboradores y colegas a la doctora M. Moral (Universidad de Castilla-La Mancha), R. Ortiz (Universidad de Alicante), al doctor J. Fernández-Rossier (INL, Portugal), al doctor D. Beljonne (Universidad de Mons, Bélgica) y, especialmente, al doctor L. Muccioli (Universidad de Bologna, Italia) y al doctor Y. Olivier (Universidad de Namur, Bélgica), con los que el trabajo computacional sobre TADF y OLEDs comenzó su andadura en 2013, así como al doctor A. J. Pérez-Jiménez (Universidad de Alicante) y al doctor E. San-Fabián (Universidad de Alicante), compañeros del grupo de investigación local.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Endo, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 2011-2014.
- [2] Köhler, A.; Beljonne, D. The singlet-triplet exchange energy in conjugated polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 11-18.
- [3] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- [4] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [5] Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020.
- [6] Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016.

- [7] Olivier, Y.; Sancho-García, J. C.; Muccioli, L.; D'Avino, G.; Beljonne, D. Computational design of thermally activated delayed fluorescence materials: The challenges ahead. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6149-6163.
- [8] Moral, M.; Muccioli, L.; Son, W. J.; Olivier, Y.; Sancho-García, J. C. Theoretical rationalization of the singlet-triplet gap in OLEDs materials: Impact of charge-transfer character. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 168-177.
- [9] Olivier, Y.; Yurash, B.; Muccioli, L.; D'Avino, G.; Mikhnenko, O.; Sancho-García, J. C.; Adachi, C.; Nguyen, T.-Q.; Beljonne, D. Nature of the singlet and triplet excitations mediating thermally activated delayed fluorescence. *Phys. Rev. Mater.* **2017**, *1*, 075602.
- [10] Olivier, Y.; Moral, M.; Muccioli, L.; Sancho-García, J.-C. Dynamic nature of excited states of donor-acceptor TADF materials for OLEDs: How theory can reveal structure-property relationships. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5718-5729.
- [11] Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: Efficient HOMO-LUMO separation by the multiple resonance effect. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777-2781.
- [12] Nakatsuka, S.; Gotoh, H.; Kinoshita, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. Divergent synthesis of heteroatom-centered 4,8,12-triazatriangulenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5087-5090.
- [13] Matsui, K.; Oda, S.; Yoshiura, K.; Nakajima, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. One-shot multiple borylation toward BN-doped nanographenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1195-1198.
- [14] Pershin, A.; Hall, D.; Lemaire, V.; Sancho-García, J.C.; Muccioli, L.; Zysman-Colman, E.; Beljonne, D.; Olivier, Y. Highly emissive excitons with reduced exchange energy in thermally activated delayed fluorescent molecules. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 597.
- [15] Kümmel, S. Charge-transfer excitations: A challenge for Time-Dependent Density Functional Theory that has been met. *Adv. Ener. Mater.* **2017**, *7*, 1700440.
- [16] Grimme, S.; Hansen, A. A practicable real-space measure and visualization of static electron-correlation effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12308-12313.
- [17] Adamo, C.; Jacquemin, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845-856.
- [18] Angeli, C.; Pastore, M.; Cimraglia, R. New perspectives in multireference perturbation theory: The n-electron valence state approach. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 743-754.
- [19] Leupin, W.; Wirz, J. Low-lying electronically excited states of cycl[3.3.3]azine, a bridged 12π -perimeter. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6068-6075.
- [20] Leupin, W.; Magde, D.; Persy, G.; Wirz, J. 1,4,7-triazacycl[3.3.3]azine: basicity, photoelectron spectrum, photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 17-22.
- [21] Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: Efficient HOMO-LUMO separation by the multiple resonance effect. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777-2781.
- [22] Hellweg, A.; Grün, S. A.; Hättig, C. Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4119-4127.
- [23] Sanz-Rodrigo, J.; Olivier, Y.; Sancho-García, J. C. Computational studies of molecular materials for unconventional energy conversion: The challenge of light emission by Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Molecules* **2020**, *25*, 1006.
- [24] de Silva, P. Inverted Singlet-Triplet Gaps and Their Relevance to Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5674-5679.
- [25] Das, A.; Müller, T.; Plasser, F.; Lischka, H. Polyradical Character of Triangular Non-Kekulé Structures, Zethrenes, p-Quinodimethane-Linked Bisphenalenyl, and the Clar Goblet in Comparison: An Extended Multireference Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1625-1636.
- [26] Sandoval-Salinas, M. E.; Carreras, A.; Casanova, D. Triangular graphene nanofragments: open-shell character and doping. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9069-9076.