

Теоретические исследования фосфоресценции комплексов иридия

Выполнила: студентка группы Т10-77в

Санникова Н. А.

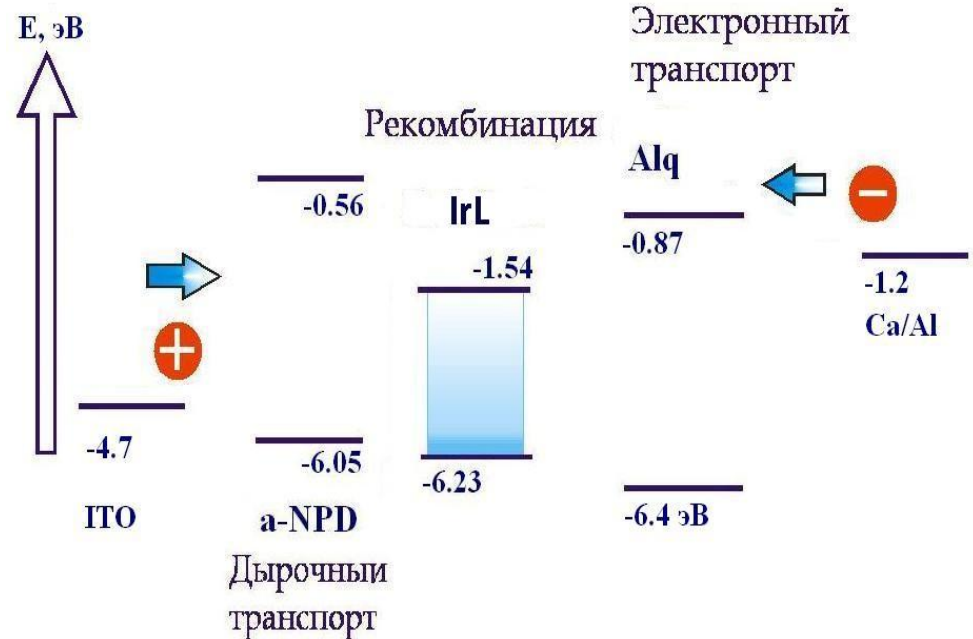
Научный руководитель:

проф., д.х.н. Багатурьянц А.А.,

Консультант: Владимирова К. Г.

OLED

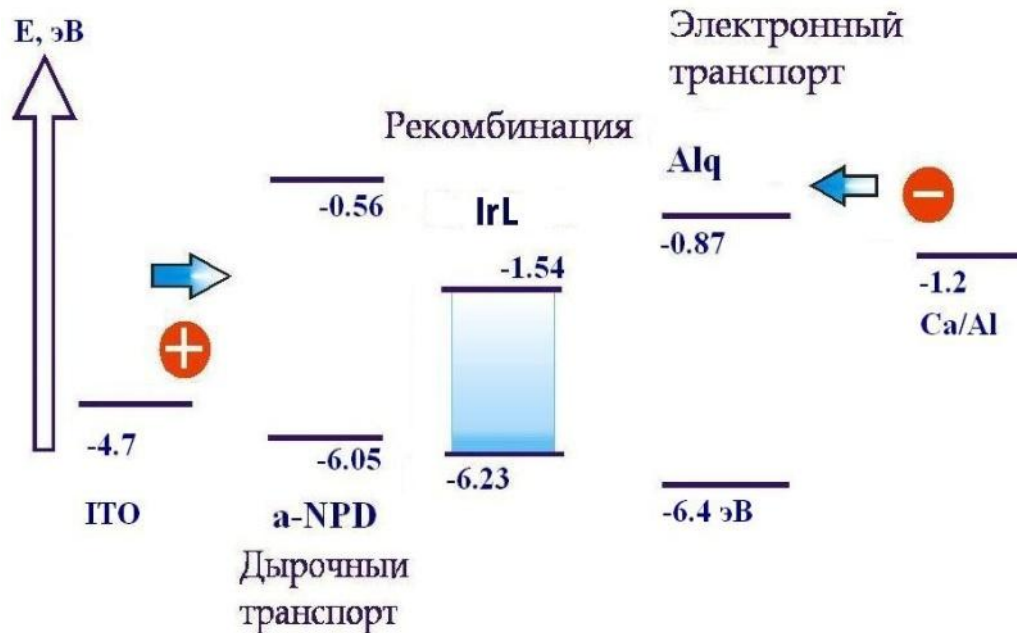
(Organic Light-Emitting Device, органическое светоизлучающее устройство) - многослойное устройство, основанное на органических полупроводниковых плёнках с чередующимися слоями между электродами.



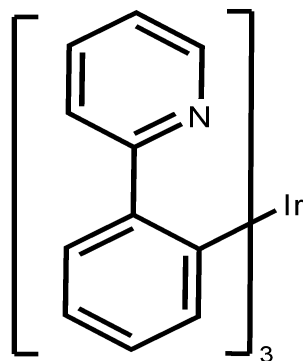
- Инжекция электронов от катода (Ca, Al, Ba и др.)
- Инжекция дырок от анода (Indium/tin oxide, PANi, PEDOT)
- Транспорт носителей заряда внутри и между слоями

Проблемы эффективности OLED

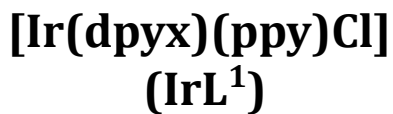
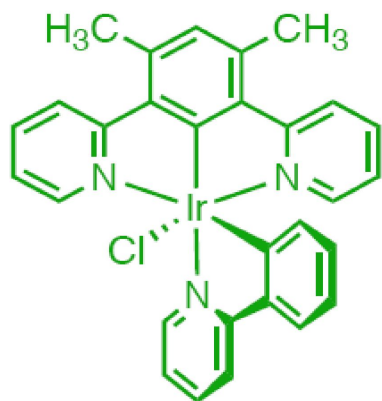
- Сбалансированные e^- и h^+ токи
- Внутренний квантовый выход, приближающийся к 90-100% (фосфоресцентные излучатели)
- Сложенные OLED (SOLED) с улучшенным внешним квантовым выходом h_{EL}
- Допанты, которые улучшают выход по энергии h_{Power}



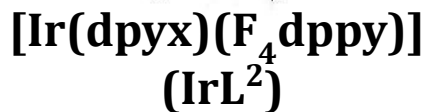
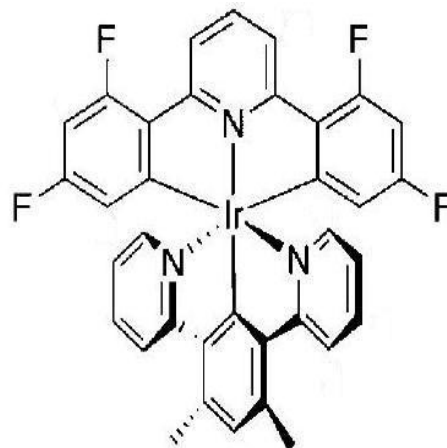
Иридиевые комплексы с органическими лигандами



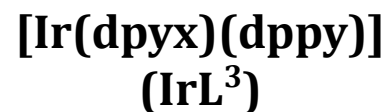
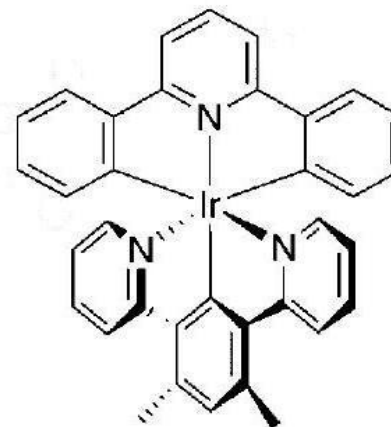
$\Phi_{\text{KB}} = 0.40$



$\Phi_{\text{KB}} = 0.76$



$\Phi_{\text{KB}} = 0.41$



$\Phi_{\text{KB}} = 0.21$

Цель работы

Определить влияние лигандов на энергию переходов и квантовый выход фосфоресценции комплексов:

- Моделирование спектров поглощения и фосфоресценции исследуемых комплексов
- Оценка эффективности фосфоресценции комплексов иридия (III) путем расчета матричных элементов спин-орбитального взаимодействия S_1-T_n и T_1-S_0 состояний. Объяснение экспериментально наблюдающегося тушения фосфоресценции комплекса IrL^3 .

Актуальность работы

Результаты квантово-химических расчетов могут быть использованы для подбора сочетаний металл/лиганды наиболее перспективных электролюминесцентных материалов 5

Методика расчёта

- Поиск оптимальной геометрии основного состояния методом DFT с функционалом PBE0
 - Расчёт спектра поглощения методом TD DFT с функционалом PBE0
 - Поиск оптимальной геометрии минимума низшего триплетного состояния методом DFT/PBE0
 - Оценка радиационной константы скорости T_1 - S_0 перехода. Расчёт матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия в геометрии минимума T_1 для оценки эффективности синглет-триплетного перехода (на основе расчёта CASSCF)
- Все расчеты проводились с использованием базиса 6-31G (d,p) и псевдопотенциала LANL2DZ для описания остовных электронов Ir

$$k_r = \frac{1}{\tau_{phosph}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \sum_r \left| \langle S'_0 | \mathbf{er} | T'_1 \rangle \right|^2$$

$$\langle S'_0 | \mathbf{er} | T'_1 \rangle = \sum_k \left| \frac{\langle S_k | H_{so} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_k}} \right|^2 \cdot \left| \langle S_0 | \mathbf{er} | S_k \rangle \right|^2 + \sum_m \sum_{n=1}^1 \left| \frac{\langle S_0 | H_{so} | T_m^n \rangle}{E_{S_0} - E_{T_m^n}} \right|^2 \cdot \left| \langle T_m^n | \mathbf{er} | T_1 \rangle \right|^2$$

Спин-орбитальное взаимодействие (*spin-orbit coupling, SOC*)

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{h}_{\text{SO},\mathbf{i}} \quad \mathbf{h}_{\text{SO}}(\mathbf{A}) = \xi(r_{\mathbf{A}}) \mathbf{l}(\mathbf{A}) \cdot \mathbf{s}$$

$\mathbf{l}(\mathbf{A})$ - угловой момент относительно ядра \mathbf{A} , \mathbf{s} - спин электрона

$\xi(r_{\mathbf{A}})$ - функция расстояния $r_{\mathbf{A}}$ электрона от ядра атома \mathbf{A} , описывающая силу SOC

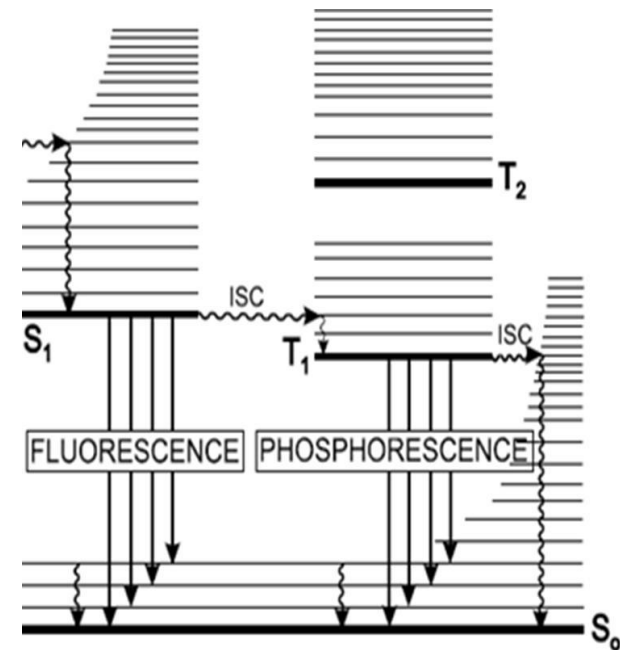
$$\phi = \chi \cdot \theta, \quad \theta = \uparrow, \downarrow$$

$$\langle \phi_1 | \mathbf{h}_{\text{SO}}(\mathbf{A}) | \phi_2 \rangle = \zeta(\mathbf{A}) \langle \chi_1 | \mathbf{l}(\mathbf{A}) | \chi_2 \rangle \cdot \langle \theta_1 | \mathbf{s} | \theta_2 \rangle$$

$\zeta(\mathbf{A})$ - константа спин-орбитального взаимодействия

$\langle \chi_1 | \mathbf{l}(\mathbf{A}) | \chi_2 \rangle$ - матричные элементы углового момента

$\langle \theta_1 | \mathbf{s} | \theta_2 \rangle$ - матричные элементы оператора спина

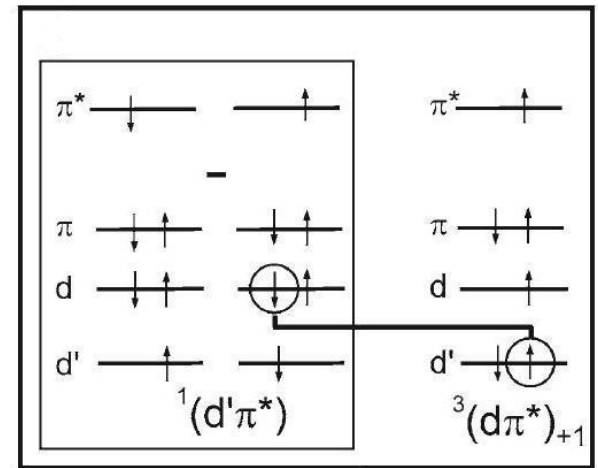
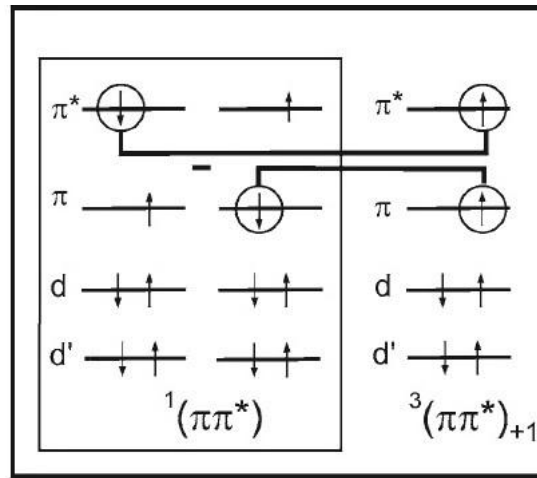
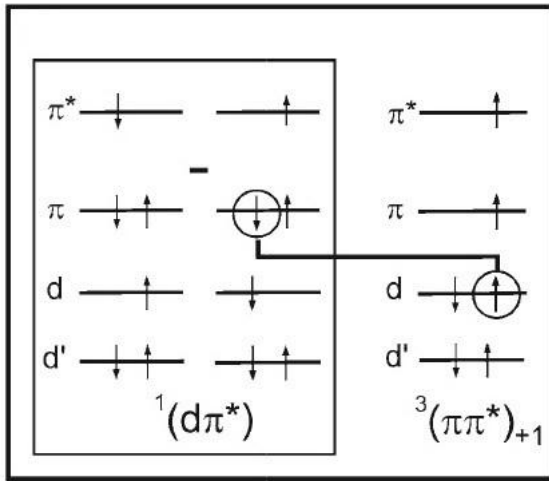


Закономерности в расчетах SOC

- Если два состояния различаются на одну спин-орбиталь, то матричный элемент $\langle \phi | \mathbf{h}_{so}(\Lambda) | \phi \rangle$, описывающий взаимодействие этих состояний, будет ненулевым. При этом разность магнитных спиновых квантовых чисел между этими состояниями должна быть $dM_S = 0, \pm 1$.
- Спин-орбитальное взаимодействие будет велико, если соответствующие пространственные орбитали локализованы на одном и том же центре, имеющем большую константу SOC.

Значительное спин-орбитальное взаимодействие будет в случае, когда обе пространственные орбитали связаны через оператор углового момента центрального иона металла.

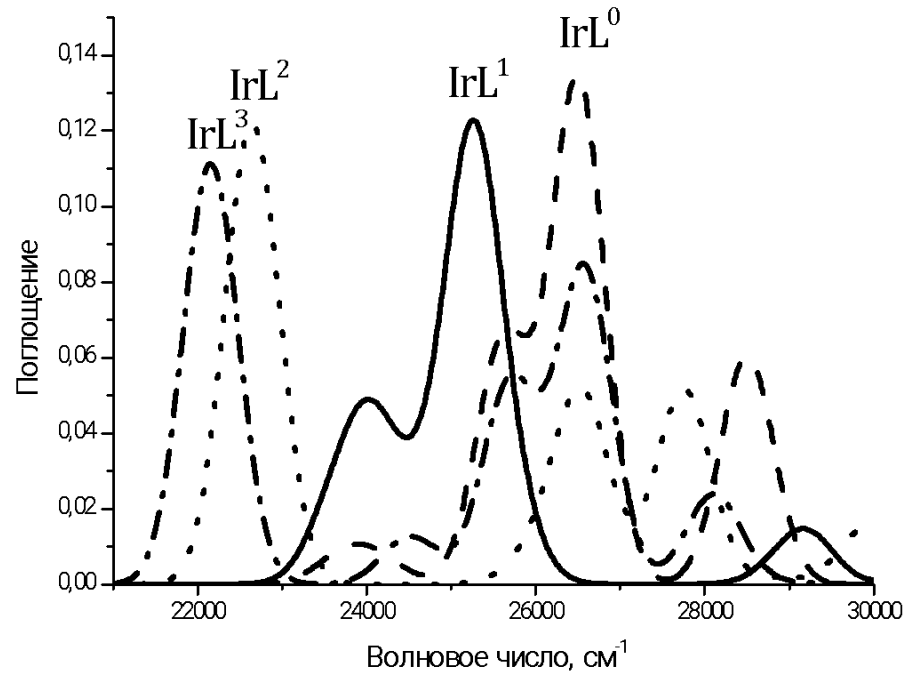
Иллюстрация спин-орбитального взаимодействия между различными состояниями



$$\langle \pi \downarrow | h_{so} | d \uparrow \rangle = \frac{\zeta(M)}{2} \langle \pi | l_+(M) | d \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle \quad \langle \pi^* \downarrow | h_{so} | \pi^* \uparrow \rangle = \frac{\zeta(M)}{2} \langle \pi^* | l_+(M) | \pi^* \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle \quad \langle d \downarrow | h_{so} | d' \uparrow \rangle = \frac{\zeta(M)}{2} \langle d | l_+(M) | d' \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle$$

Результаты расчётов

Спектры поглощения



	Спектр поглощения в растворе ацетонитрила при температуре 295 К, (эксп.)	Спектр поглощения (теор.)
	Волновое число, см^{-1}	Волновое число, см^{-1}
IrL⁰	26315	26 497
IrL¹	23978	23623
IrL²	21551	22648
IrL³	19607	22156

В расчете удастся воспроизвести характер сдвига максимума в спектре поглощения комплексов при изменении структуры лигандов

Энергия переходов минимума $T_1 \rightarrow S_0$

Комплекс	Энергия испускания, эксп.	Энергия испускания, теор.
	см ⁻¹	см ⁻¹
[Ir(ppy) ₃] (IrL ⁰)	19607	19305
[Ir(dpyx)(ppy)Cl] (IrL ¹)	19685	19762
[Ir(dpyx)(F ₄ dppy)] (IrL ²)	18281	17513
[Ir(dpyx)(dppy)] (IrL ³)	17094	16155

Результаты расчетов энергии фосфоресценции
очень близки к экспериментальным данным

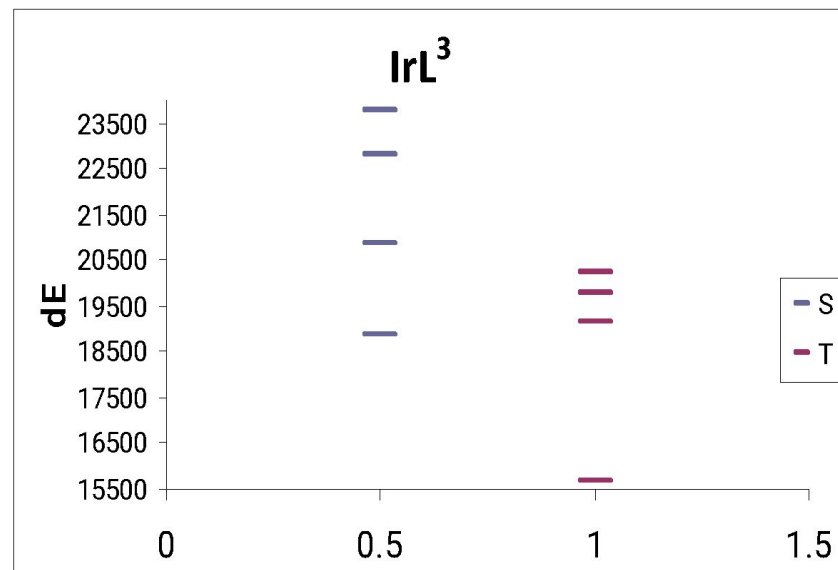
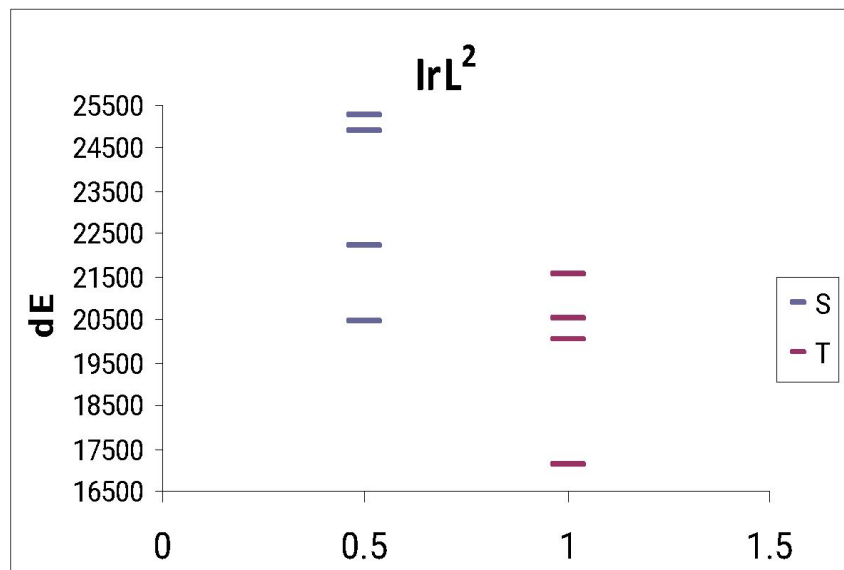
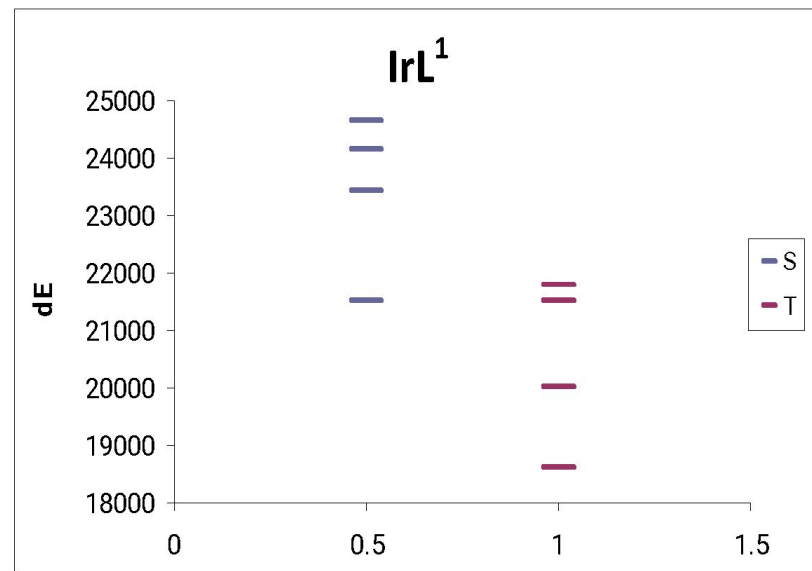
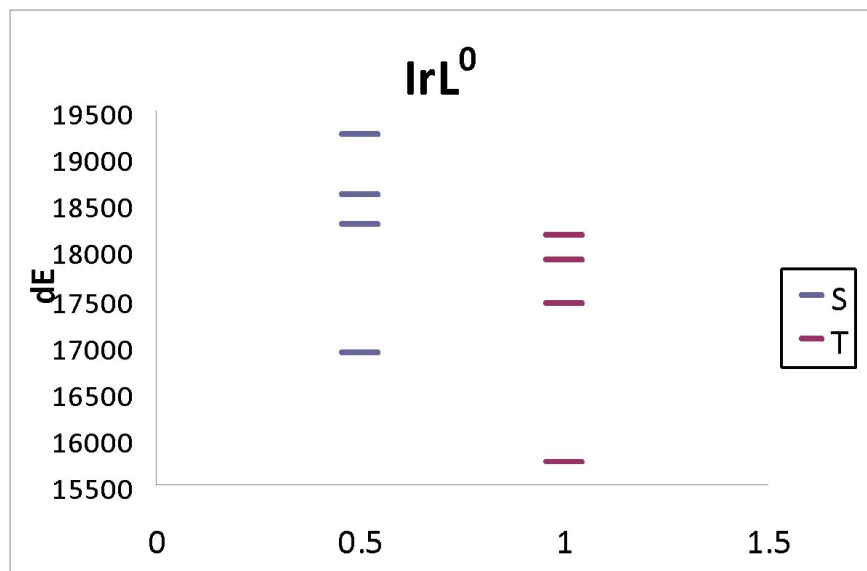
Расчеты матричных элементов спин-орбитального взаимодействия:

- описание многоэлектронной волновой функции методом МКССП
- расчет энергии переходов методом TDDFT и многоконфигурационной теорией возмущений
- расчет матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и поправок к энергии и оценка радиационной константы скорости

$$k_r = \frac{1}{\tau_{\text{phosph}}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \sum_r \left| \langle S'_0 | \mathbf{er} | T'_1 \rangle \right|^2$$

$$\langle S'_0 | \mathbf{er} | T'_1 \rangle = \sum_k \left| \frac{\langle S_k | H_{so} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_k}} \right|^2 \cdot \left| \langle S_0 | \mathbf{er} | S_k \rangle \right|^2 + \sum_m \sum_{n=1}^1 \left| \frac{\langle S_0 | H_{so} | T_m^n \rangle}{E_{S_0} - E_{T_m^n}} \right|^2 \cdot \left| \langle T_m^n | \mathbf{er} | T_1 \rangle \right|^2$$

Диаграммы электронных состояний



Выводы

1. Энергии переходов минимума $T_1 \rightarrow S_0$ исследуемых комплексов в расчётах DFT получились меньше по сравнению с экспериментальными данными. Но в целом они хорошо согласуются с экспериментом.
2. В расчетах методом TDDFT возникают проблемы с описанием $d\pi-\pi^*$ переходов, вследствие большого веса переходов с переносом заряда от металла на лиганд.

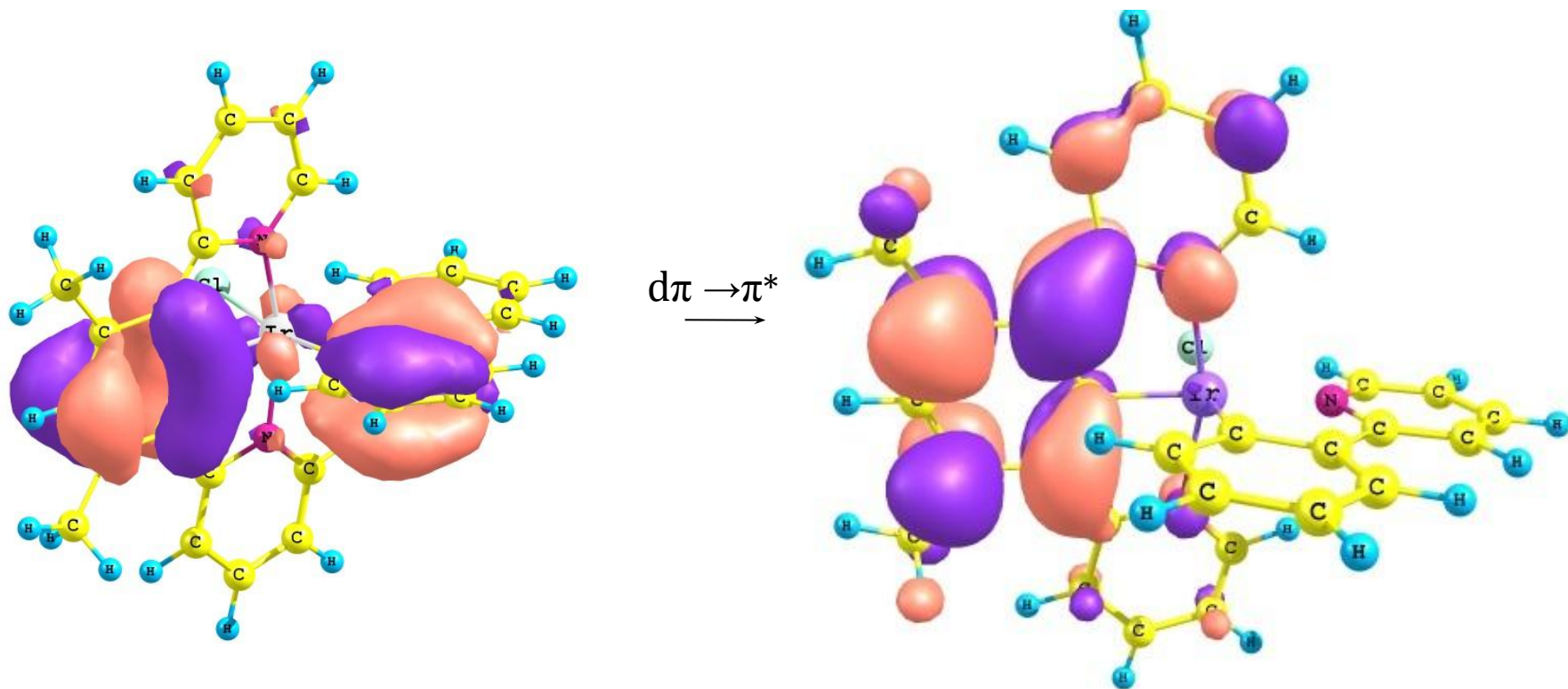
Спасибо за внимание!

Ссылки

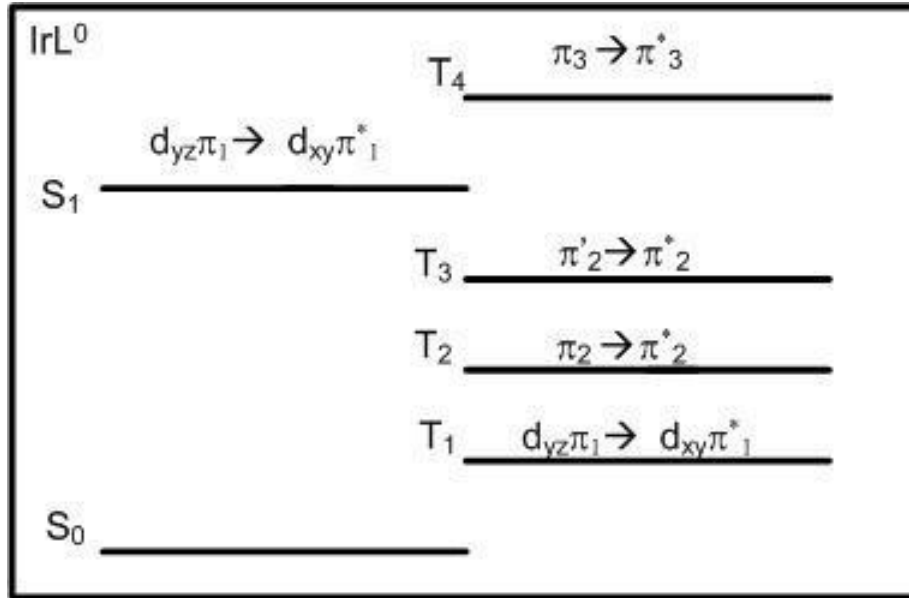
1. **Adamo, C.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. P. 6158-6170.
2. **Dreuw, A.** Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules / A. Dreuw, M. Head-Gordon // *Chem. Rev.* - 2005. - Vol. 105. P. 4009-4037.
3. **Ernzerhof, M.** Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. / M. Ernzerhof, G.E. Scuseria // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. P. 5029-5036.
4. **Matsunaga, N.** Relativistic potential energy surfaces of XH₂ (X=C, Si, Ge, Sn, and Pb) molecules: Coupling of 1A₁ and 3B₁ states. / N. Matsunaga, S. Koseki, M. S. Gordon // *J. Chem. Phys.* 104 (20), 22 May 1996
5. **Rausch, A. F.,** Homeier, H. H., Yersin H., Organometallic Pt(II) and Ir(III) Triplet Emitters for OLED Applications and the Role of Spin-Orbit Coupling: A Study Based on High-Resolution Optical Spectroscopy // *Top Organomet Chem* (2010) 29: 193-235
6. **Tong, G. S.-M.,** Che Ch.-M., Emissive or Nonemissive? A Theoretical Analysis of the Phosphorescence Efficiencies of Cyclometalated Platinum (II) Complex
7. **Wilkinson, A. J.** Luminescent Complex of Iridium (III) Containing N[^]C[^]N-Coordinating Terdentate Ligands / A. J. Wilkinson, H. Puschmann, J. A. K. Howard, C. E. Foster, J. A. Gareth Williams // *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, № 21, 2006
8. **Плотников В.Г.** Теоретические основы спектрально-люминесцентной систематики молекул. / В.Г. Плотников // *Успехи химии* – 1980 - Т. 49. С. 327 - 361.
9. **Плотников В.Г.** Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные свойства оптических молекулярных сенсоров. / В. Г. Плотников, В.А Сажников, М.В. Алфимов // *Химия высоких энергий* – 2007 - Т. 41. С. 349 - 362.

Предварительные расчёты методом CASSCF для IrL¹

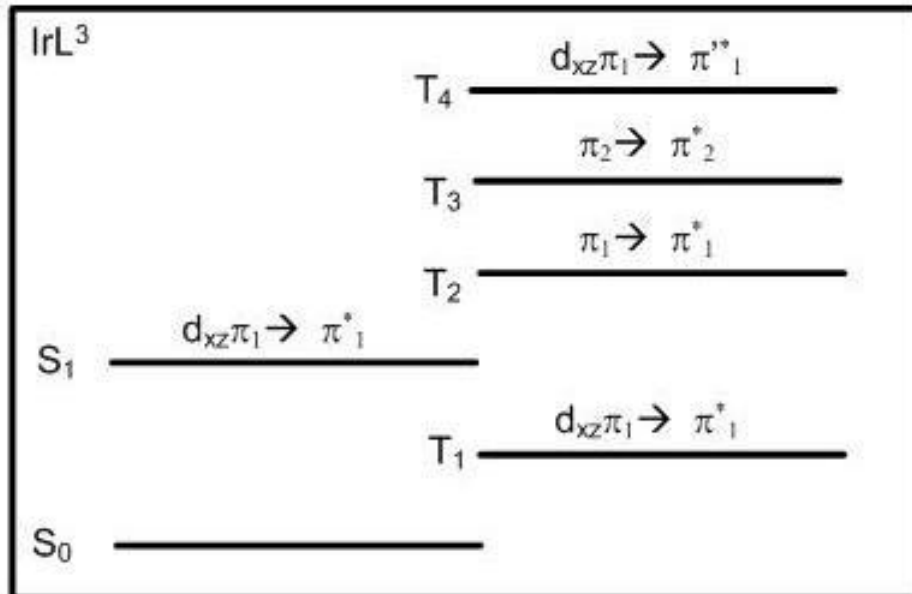
В комплексе IrL¹ в первом и втором возбуждённом состоянии происходит переход с π -орбитали друк-лиганда смешанной с π -орбиталью рру-лиганда и d орбиталью Ir на π -орбиталь друк-лиганда



Диаграммы электронных состояний IrL^0 и IrL^3



$HSO_2 = 110 \text{ cm}^{-1}$



$HSO_2 = 336 \text{ cm}^{-1}$