

# **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

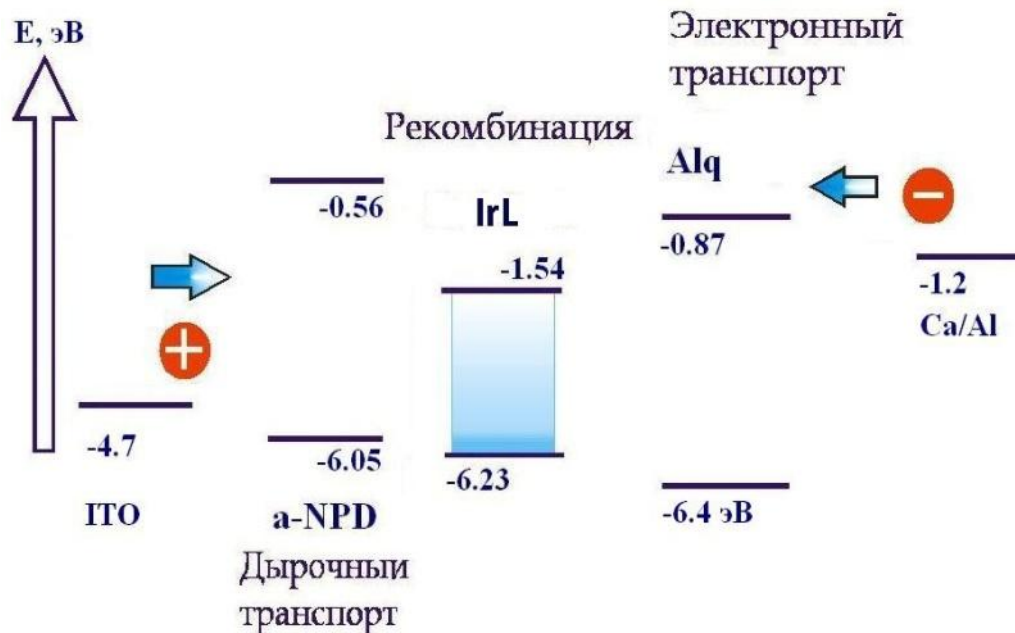
(Organic Light-Emitting Device, органическое светоизлучающее устройство) - многослойное устройство, основанное на органических полупроводниковых плёнках с чередующимися слоями между электродами.



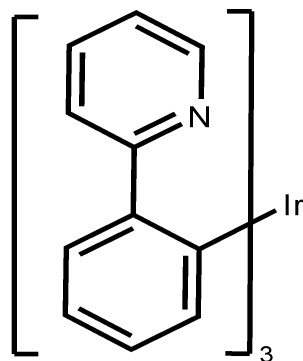
- Инжекция электронов от катода (Ca, Al, Ba и др.)
- Инжекция дырок от анода (Indium/tin oxide, PANi, PEDOT)
- Транспорт носителей заряда внутри и между слоями

# 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  $h_{Power}$

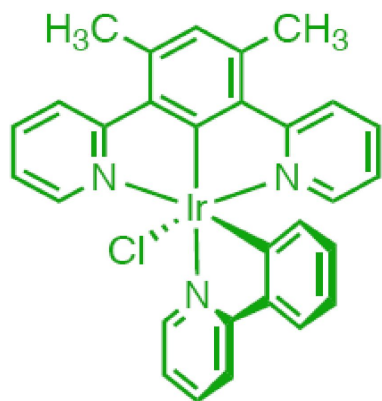


# Иридиевые комплексы с органическими лигандами



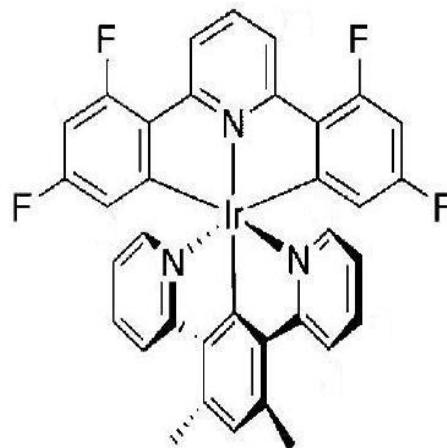
**[Ir(ppy)<sub>3</sub>]**  
**(IrL<sup>0</sup>)**

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



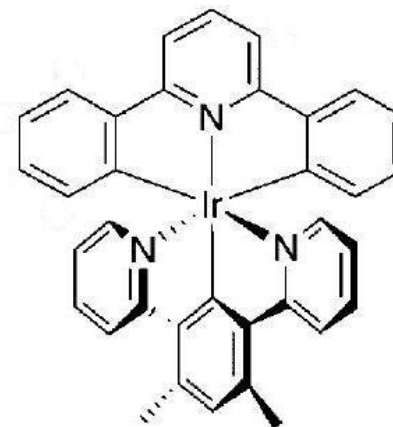
**[Ir(dpyx)(ppy)Cl]**  
**(IrL<sup>1</sup>)**

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



**[Ir(dpyx)(F<sub>4</sub>dppy)]**  
**(IrL<sup>2</sup>)**

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



**[Ir(dpyx)(dppy)]**  
**(IrL<sup>3</sup>)**

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

## 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

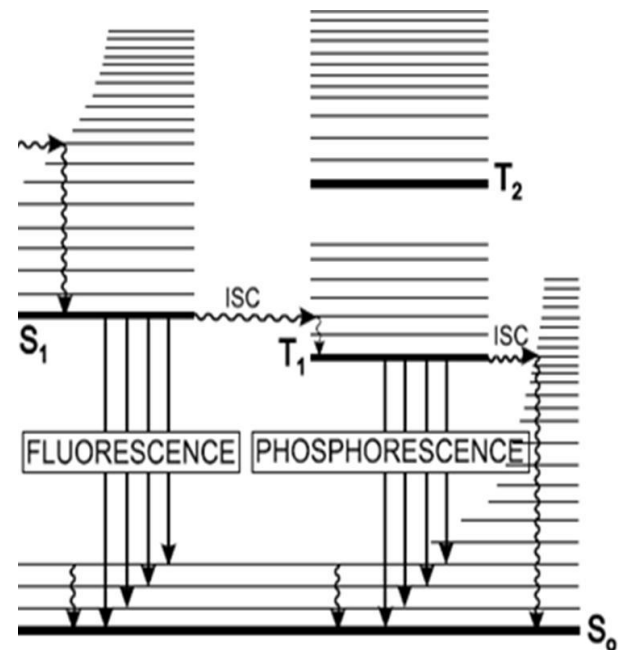
$$\phi = \chi \cdot \theta, \quad \theta = \uparrow, \downarrow$$

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

$\zeta(\mathbf{A})$  - 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

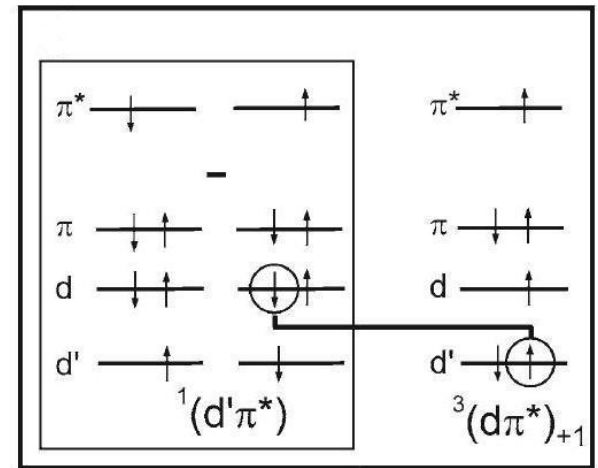
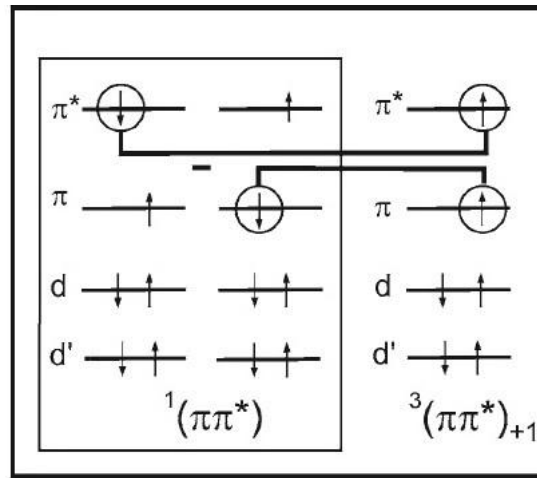
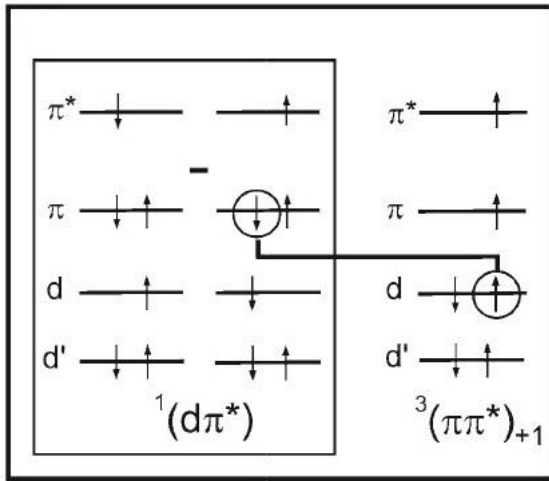


# Закономерности в расчетах SOC

- 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

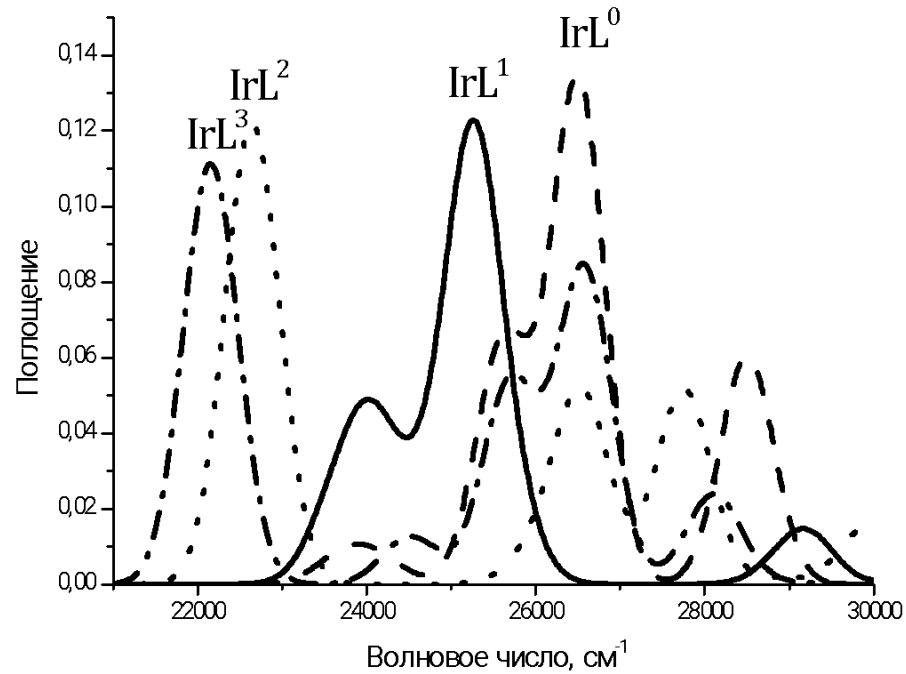


$$\langle \pi \downarrow | h_{so} | d \uparrow \rangle = \frac{\zeta(M)}{2} \langle \pi | l_+(M) | d \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle \quad \langle \pi^* \downarrow | h_{so} | \pi^* \uparrow \rangle = \frac{\zeta(M)}{2} \langle \pi^* | l_+(M) | \pi^* \rangle \langle \downarrow | s_-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



# Результаты расчётов

# Спектры поглощения



	Спектр поглощения в растворе ацетонитрила при температуре 295 К, (эксп.)	Спектр поглощения (теор.)
	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Волновое число, $\text{см}^{-1}$
<b>IrL<sup>0</sup></b>	26315	26 497
<b>IrL<sup>1</sup></b>	23978	23623
<b>IrL<sup>2</sup></b>	21551	22648
<b>IrL<sup>3</sup></b>	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 <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>
[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (IrL <sup>0</sup> )	19607	19305
[Ir(dpyx)(ppy)Cl] (IrL <sup>1</sup> )	19685	19762
[Ir(dpyx)(F <sub>4</sub> dppy)] (IrL <sup>2</sup> )	18281	17513
[Ir(dpyx)(dppy)] (IrL <sup>3</sup> )	17094	16155

Результаты расчетов энергии фосфоресценции  
очень близки к экспериментальным данным

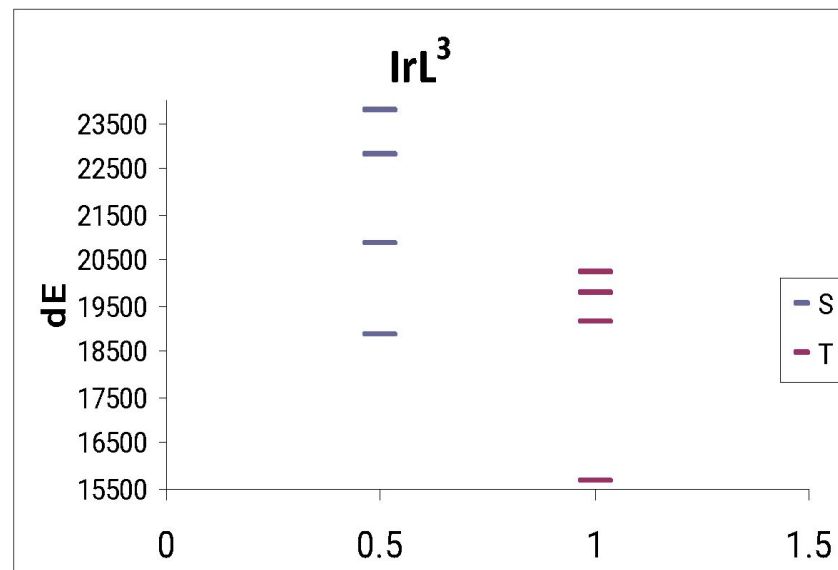
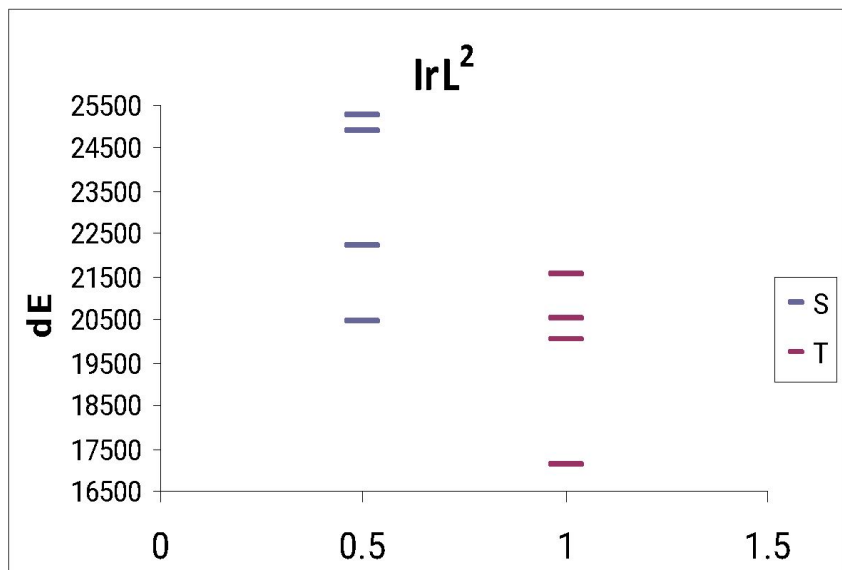
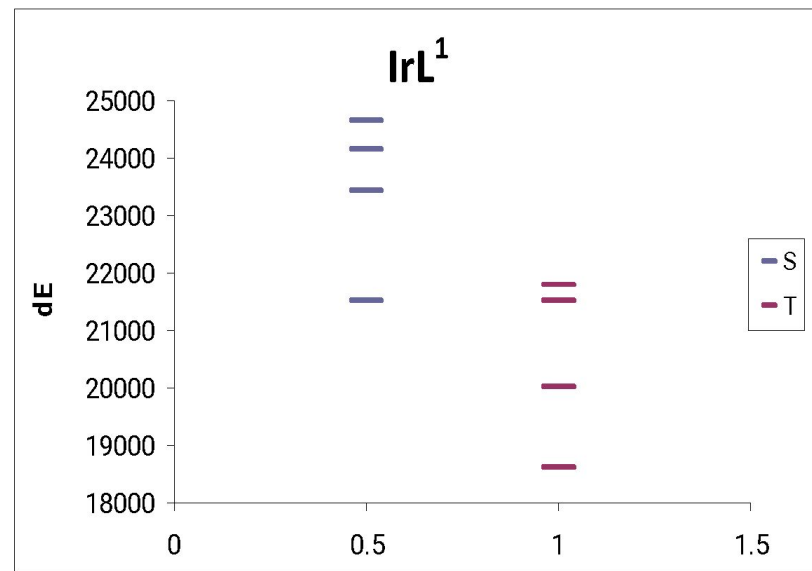
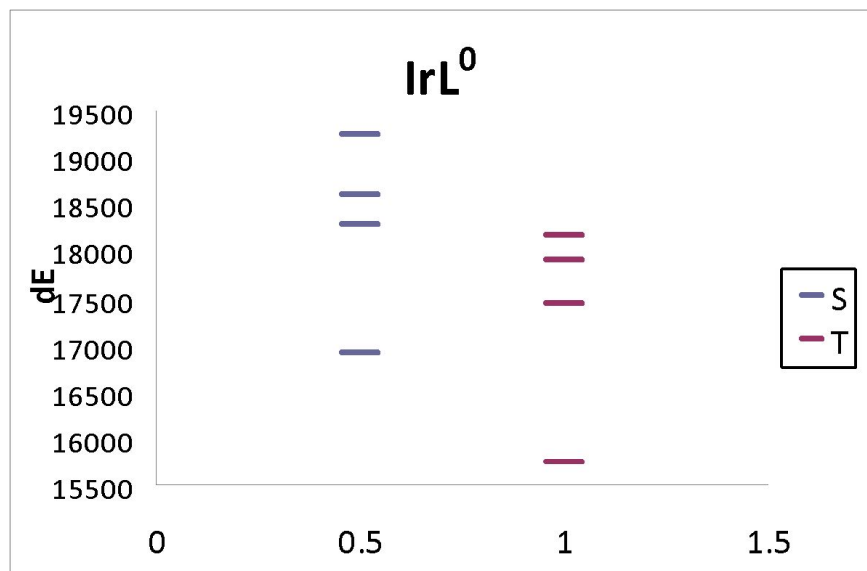
# Расчеты матричных элементов спин-орбитального взаимодействия:

- 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!**

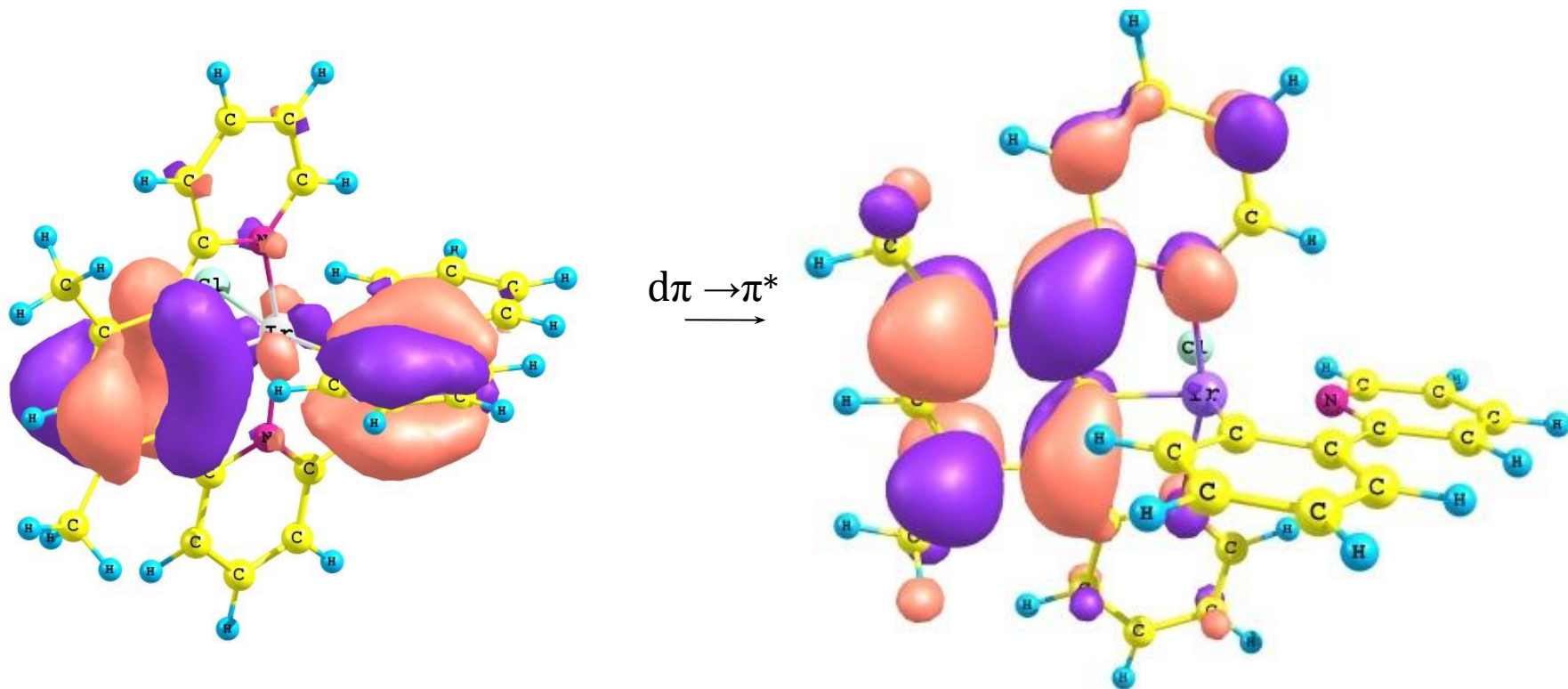
# Ссылки

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 XH<sub>2</sub> (X=C, Si, Ge, Sn, and Pb) molecules: Coupling of 1A<sub>1</sub> and 3B<sub>1</sub> 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<sup>^</sup>C<sup>^</sup>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.

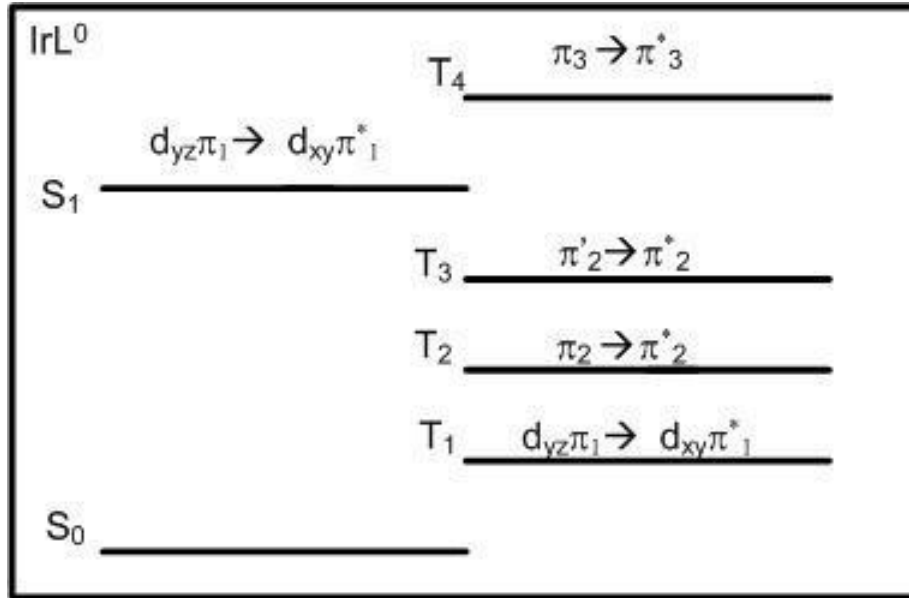


# Предварительные расчёты методом CASSCF для IrL<sup>1</sup>

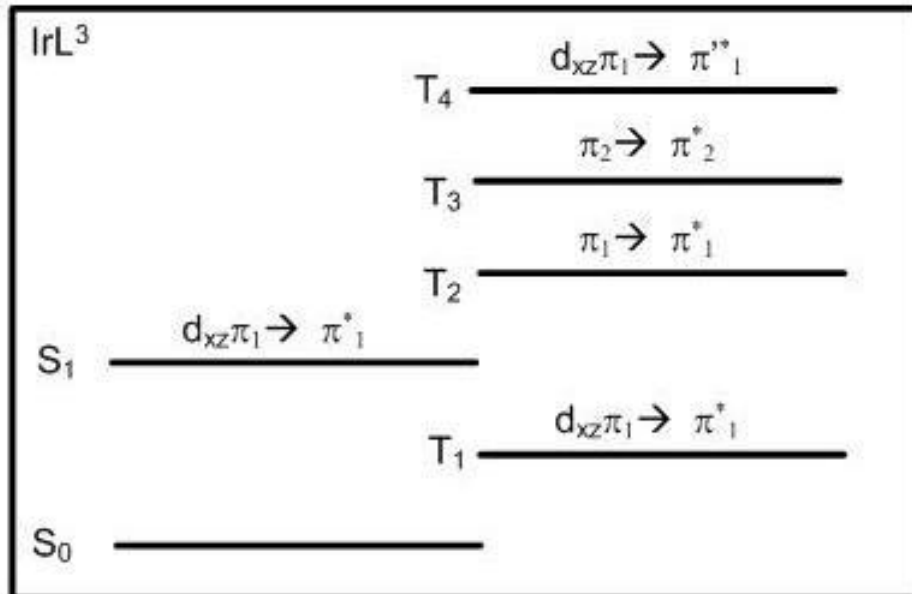
В комплексе IrL<sup>1</sup> в первом и втором возбуждённом состоянии происходит переход с  $\pi$ -орбитали друк-лиганда смешанной с  $\pi$ -орбиталью рру-лиганда и d орбиталью Ir на  $\pi$ -орбиталь друк-лиганда



# Диаграммы электронных состояний $IrL^0$ и $IrL^3$



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



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