# 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 (Са, 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



## 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<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> и T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> состояний. Объяснение экспериментально наблюдающегося тушения фосфоресценции комплекса IrL<sup>3</sup>.

#### Актуальность работы

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

#### Методика расчёта

- Поиск оптимальной геометрии основного состояния методом DFT с функционалом PBE0
- Расчёт спектра поглощения методом TD DFT с функционалом РВЕ0
- Поиск оптимальной геометрии минимума низшего триплетного состояния методом DFT/PBE0
- Оценка радиационной константы скорости T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> перехода. Расчёт матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия в геометрии минимума T<sub>1</sub> 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

$$k_{r} = \frac{1}{\tau_{phosph}} = \frac{64\pi^{4}v^{3}}{3hc^{3}} \sum_{r} \left| \left\langle S_{0}^{'} \left| e\mathbf{r} \left| T_{1}^{'} \right\rangle \right|^{2} \right|^{2}$$

$$\left\langle S_{0}^{'} \left| e\mathbf{r} \left| T_{1}^{'} \right\rangle = \sum_{k} \left| \frac{\left\langle S_{k} \left| H_{so} \left| T_{1} \right\rangle \right|^{2}}{E_{T_{1}} - E_{S_{k}}} \right|^{2} \cdot \left| \left\langle S_{0} \left| e\mathbf{r} \left| S_{k} \right\rangle \right|^{2} + \sum_{m} \sum_{n=1}^{1} \left| \frac{\left\langle S_{0} \left| H_{so} \left| T_{m}^{n} \right\rangle \right|^{2}}{E_{S_{0}} - E_{T_{m}^{n}}} \right|^{2} \cdot \left| \left\langle T_{m}^{n} \left| e\mathbf{r} \left| T_{1} \right\rangle \right|^{2}$$

Спин-орбитальное взаимодействие  
(spin-orbit coupling, SOC)  
$$H_{SO} = \sum_{i} h_{SO,i} \quad h_{SO}(A) = \xi(r_A) \stackrel{\boxtimes}{l}(A) \cdot \stackrel{\boxtimes}{s}$$
$$\stackrel{\boxtimes}{l}(A) \cdot y$$
тловой момент относительно ядра А,  $\stackrel{\boxtimes}{s} \cdot$ спин электрона  
 $\xi(r_A) \cdot \phi$ ункция расстояния  $r_A$  электрона от ядра атома А, описывающая силу SOC

$$\boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\chi} \cdot \boldsymbol{\theta}, \ \boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\uparrow}, \boldsymbol{\downarrow}$$
$$\left\langle \boldsymbol{\phi}_1 \left| \mathbf{h}_{so} \left( \mathbf{A} \right) \right| \boldsymbol{\phi}_2 \right\rangle = \boldsymbol{\zeta} \left( \mathbf{A} \right) \left\langle \boldsymbol{\chi}_1 \left| \overset{\boldsymbol{\bowtie}}{\mathbf{l}} \left( \mathbf{A} \right) \right| \boldsymbol{\chi}_2 \right\rangle \cdot \left\langle \boldsymbol{\theta}_1 \left| \overset{\boldsymbol{\aleph}}{\mathbf{s}} \right| \boldsymbol{\theta}_2$$

 $\zeta(A)$ - константа спин-орбитального взаимодействия  $\langle \chi_1 \left| \stackrel{\bowtie}{l}(A) \right| \chi_2 \rangle$  - матричные элементы углового момента  $\langle \theta_1 \left| \stackrel{\bowtie}{s} \right| \theta_2 \rangle$  - матричные элементы оператора спина

#### Закономерности в расчетах SOC

- Если два состояния различаются на одну спин-орбиталь, то матричный элемент
   Описывающий взаимодействие этих состояний, будет ненулевым. При этом разность магнитных спиновых квантовых чисел между этими состояниями должна быть dM<sub>s</sub>=0,±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



# Результаты расчётов

#### Спектры поглощения



В расчете удается 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 спинорбитального взаимодействия и поправок к энергии и оценка радиационной константы скорости

$$k_{r} = \frac{1}{\tau_{phosph}} = \frac{64\pi^{4}v^{3}}{3hc^{3}} \sum_{r} \left| \left\langle S_{0}^{'} \left| e\mathbf{r} \right| T_{1}^{'} \right\rangle \right|^{2} \\ \left\langle S_{0}^{'} \left| e\mathbf{r} \right| T_{1}^{'} \right\rangle = \sum_{k} \left| \frac{\left\langle S_{k} \left| H_{so} \right| T_{1} \right\rangle}{E_{T_{1}} - E_{S_{k}}} \right|^{2} \cdot \left| \left\langle S_{0} \left| e\mathbf{r} \right| S_{k} \right\rangle \right|^{2} + \sum_{m} \sum_{n=1}^{1} \left| \frac{\left\langle S_{0} \left| H_{so} \right| T_{m}^{n} \right\rangle}{E_{S_{0}} - E_{T_{m}^{n}}} \right|^{2} \cdot \left| \left\langle T_{m}^{n} \left| e\mathbf{r} \right| T_{1} \right\rangle \right|^{2}$$

#### Диаграммы электронных состояний









# Выводы

- Энергии переходов минимума T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> исследуемых комплексов в расчётах DFT получились меньше по сравнению с экспериментальными данными. Но в целом они хорошо согласуются с экспериментом.
- В расчетах методом TDDFT возникают проблемы с описанием dπ-π\* 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
- 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 IrL<sup>1</sup>

В комплексе IrL<sup>1</sup> в первом и втором возбуждённом состоянии происходит переход с π-орбитали dpyx-лиганда смешанной с π-орбиталью ppyлиганда и d орбиталью Ir на π-орбиталь dpyx-лиганда



# Диаграммы электронных состояний IrL<sup>0</sup> и IrL<sup>3</sup>





HSO2=110 см<sup>-1</sup>

HSO2=336 см<sup>-1</sup>