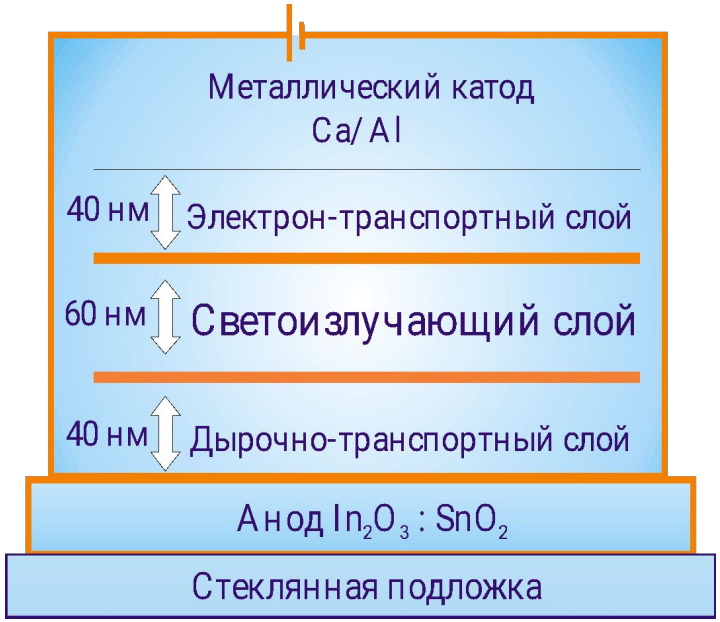
Теоретические исследования фосфоресценции комплексов иридия

Выполнила: студентка группы Т10-77в
Санникова Н. А.
Научный руководитель:
проф., д.х.н. Багатурьянц А.А.,
Консультант: Владимирова К. Г.

OLED

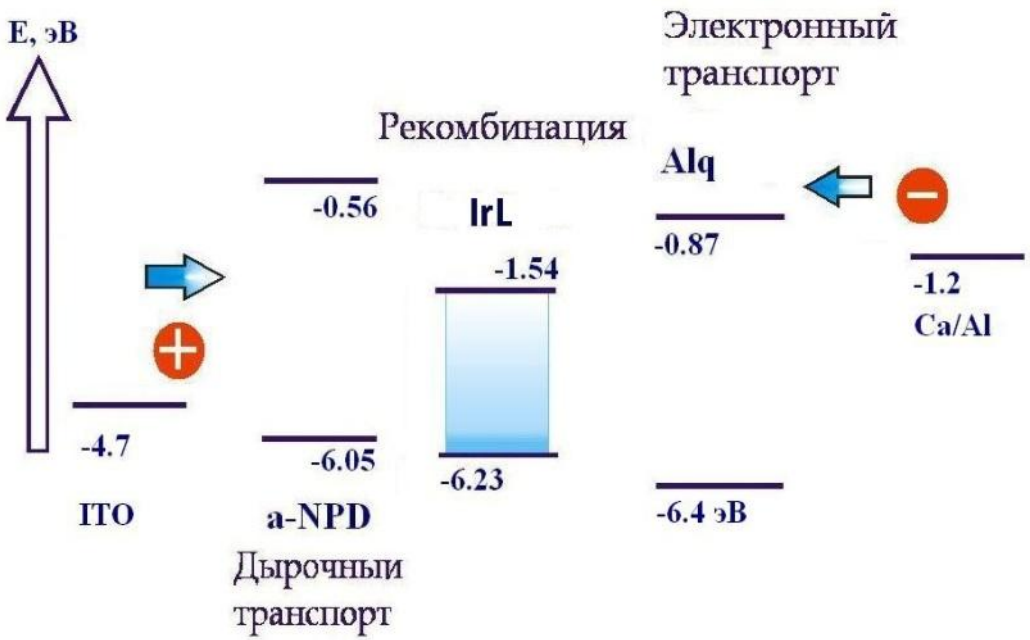
(Organic Light-Emitting Device, органическое светоизлучающее устройство) - многослойное устройство, основанное на органических полупроводниковых плёнках с чередующимися слоями между электродами.



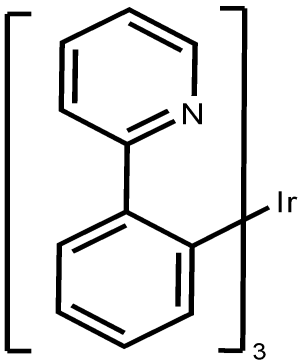
- Инжекция электронов от катода (Ca, Al, Ba и др.)
- Инжекция дырок от анода (Indium/tin oxide, PANi, PEDOT)
- Транспорт носителей заряда внутри и между слоями

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}

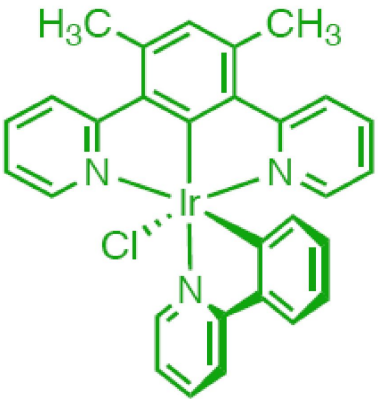


Иридиевые комплексы с органическими лигандами



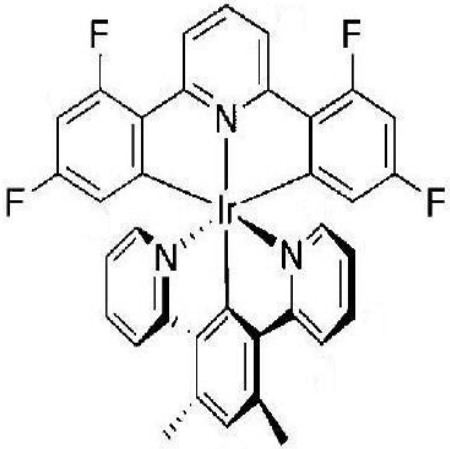
[Ir(ppy)$_3$]
(IrL^0)

$\Phi_{кв}$ = 0.40



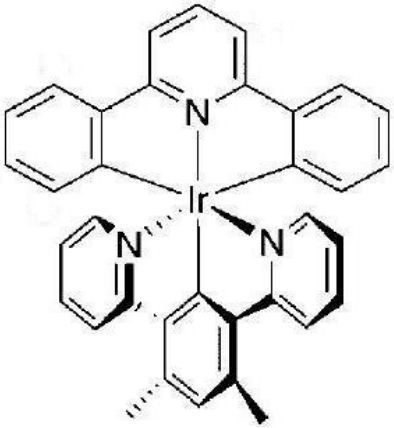
[Ir(dpyx)(ppy)Cl]
(IrL^1)

$\Phi_{кв}$ = 0.76



[Ir(dpyx)(F$_4$dppy)]
(IrL^2)

$\Phi_{кв}$ = 0.41



[Ir(dpyx)(dppy)]
(IrL^3)

$\Phi_{кв}$ = 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

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)

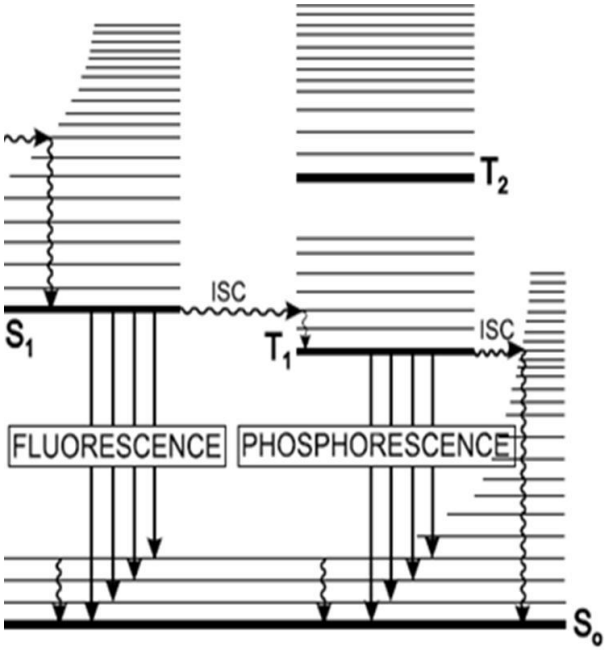
Все расчеты проводились с использованием базиса 6-31G (d,p) и псевдопотенциала LANL2DZ для описания остовных электронов Ir

$$k_r = \frac{1}{\tau_{phosph}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \sum_r \left| \left\langle S_0^{'} \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1^{'} \right\rangle \right|^2$$

$$\left\langle S_0^{'} \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1^{'} \right\rangle = \sum_k \left| \frac{\left\langle S_k \middle| H_{so} \middle| T_1 \right\rangle}{E_{T_1} - E_{S_k}} \right|^2 \cdot \left| \left\langle S_0 \middle| e\mathbf{r} \middle| S_k \right\rangle \right|^2 + \sum_m \sum_{n=1}^{1} \left| \frac{\left\langle S_0 \middle| H_{so} \middle| T_m^n \right\rangle}{E_{S_0} - E_{T_m^n}} \right|^2 \cdot \left| \left\langle T_m^n \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1 \right\rangle \right|^2$$

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

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



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

$\xi(r_A)$ - функция расстояния r_A электрона от ядра атома A, описывающая силу SOC

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

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

$\zeta(A)$- константа спин-орбитального взаимодействия

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

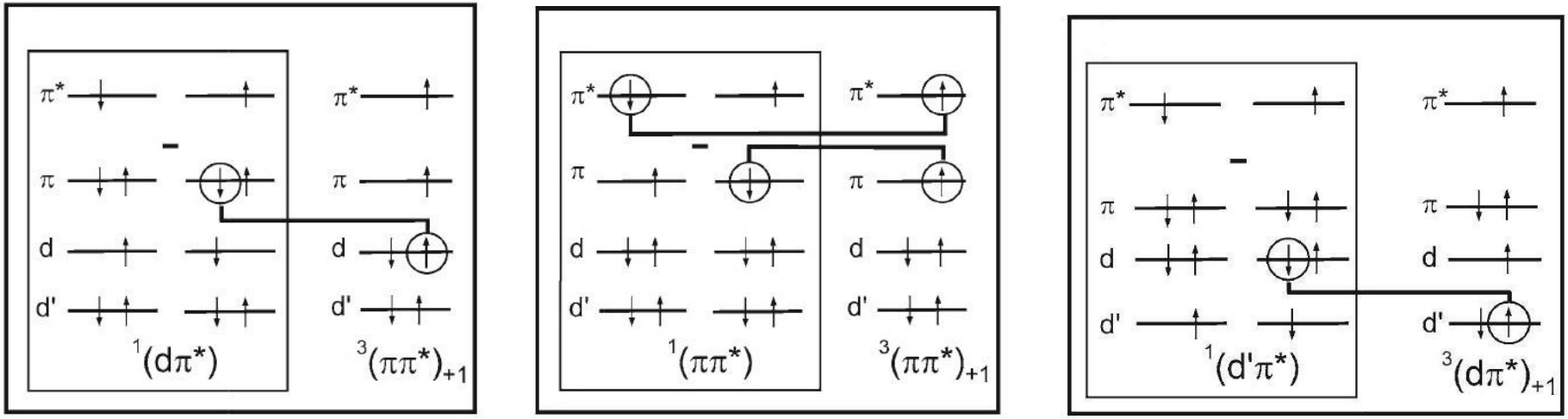
$\langle \theta_1 | \vec{s} | \theta_2 \rangle$ - матричные элементы оператора спина

Закономерности в расчетах SOC

- Если два состояния различаются на одну спин-орбиталь, то матричный элемент $\langle \phi_1 | h_{so}(A) | \phi_2 \rangle$, описывающий взаимодействие этих состояний, будет ненулевым. При этом разность магнитных спиновых квантовых чисел между этими состояниями должна быть dM_S=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.

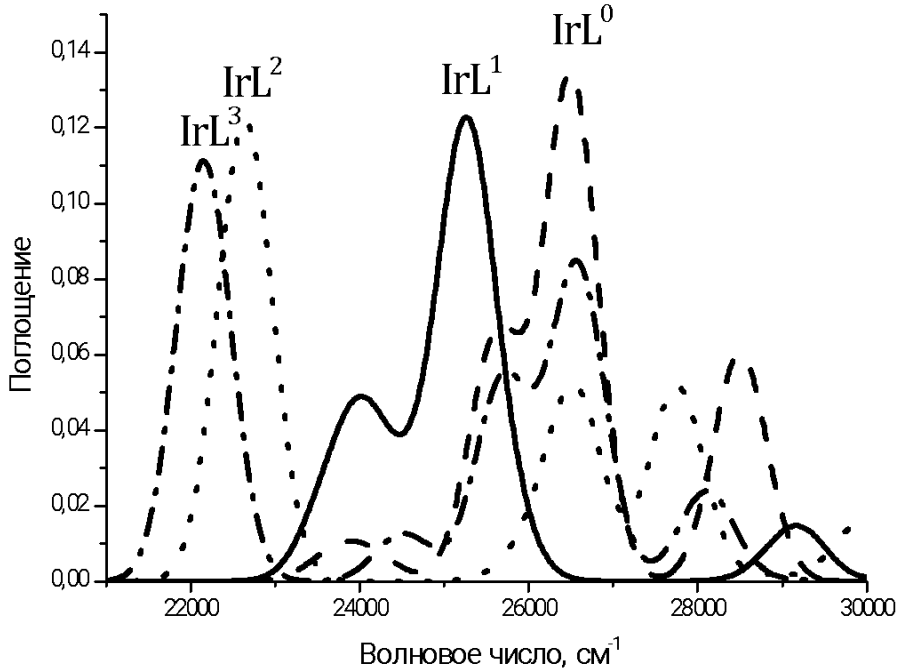
Иллюстрация спин-орбитального взаимодействия между различными состояниями



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

Результаты расчётов

Спектры поглощения



	Спектр поглощения в растворе ацетонитрила при температуре 295 К, (эксп.)	Спектр поглощения (теор.)
	Волновое число, см$^{-1}$	Волновое число, см$^{-1}$
IrL^0	26315	26 497
IrL^1	23978	23623
IrL^2	21551	22648
IrL^3	19607	22156

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$^{-1}$	см$^{-1}$
$[Ir(ppy)_3]$ (IrL^0)	19607	19305
$[Ir(dpyx)(ppy)Cl]$ (IrL^1)	19685	19762
$[Ir(dpyx)(F_4dppy)]$ (IrL^2)	18281	17513
$[Ir(dpyx)(dppy)]$ (IrL^3)	17094	16155

Результаты расчетов энергии фосфоресценции очень близки к экспериментальным данным

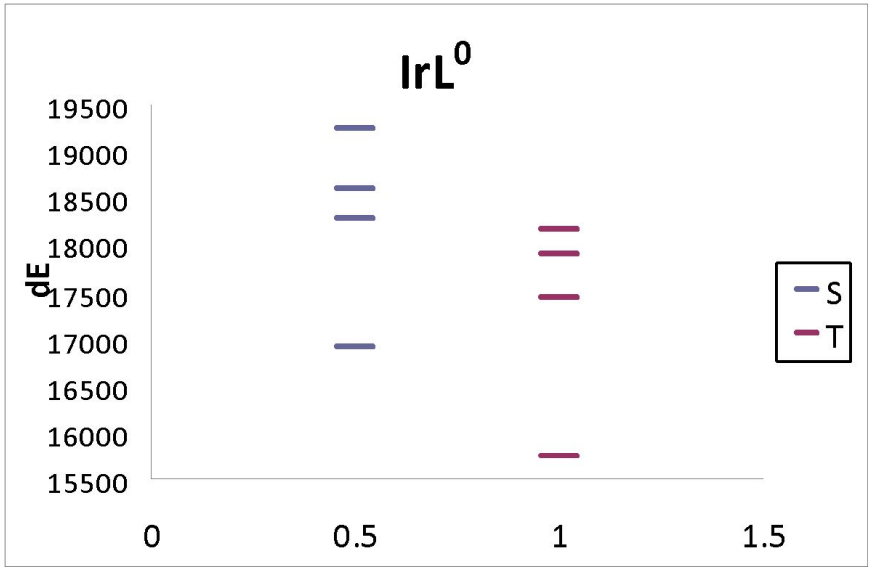
Расчеты матричных элементов спин-орбитального взаимодействия:

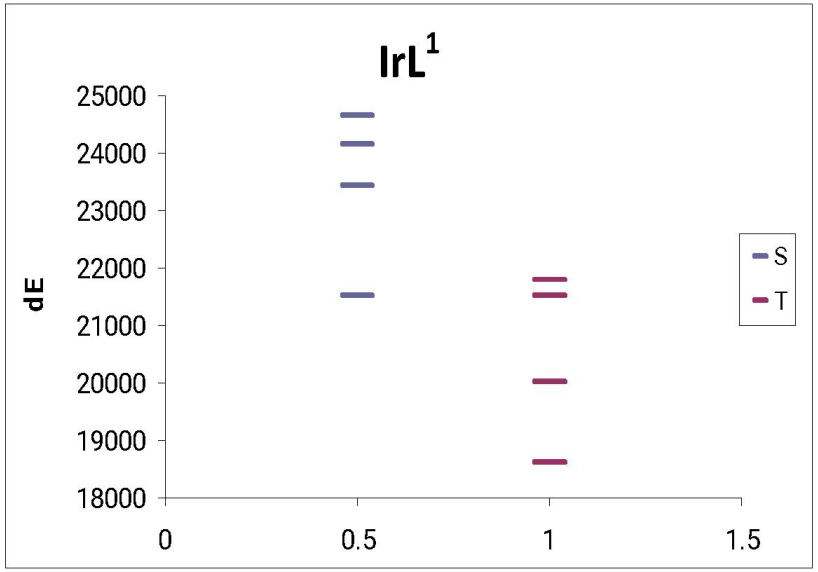
- *описание многоэлектронной волновой функции методом МКССП*
- *расчет энергии переходов методом TDDFT и многоконфигурационной теорией возмущений*
- *расчет матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и поправок к энергии и оценка радиационной константы скорости*

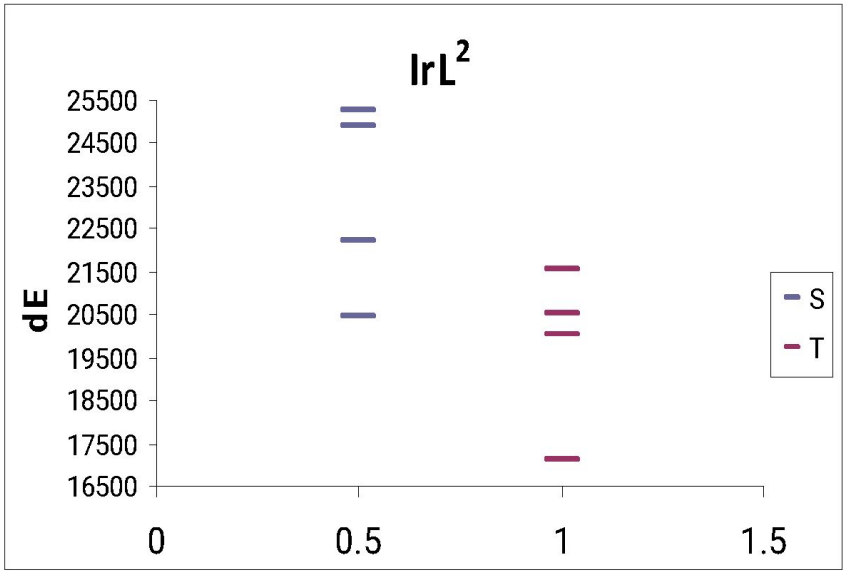
$$k_r = \frac{1}{\tau_{phosph}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \sum_r \left| \left\langle S_0^{'} \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1^{'} \right\rangle \right|^2$$

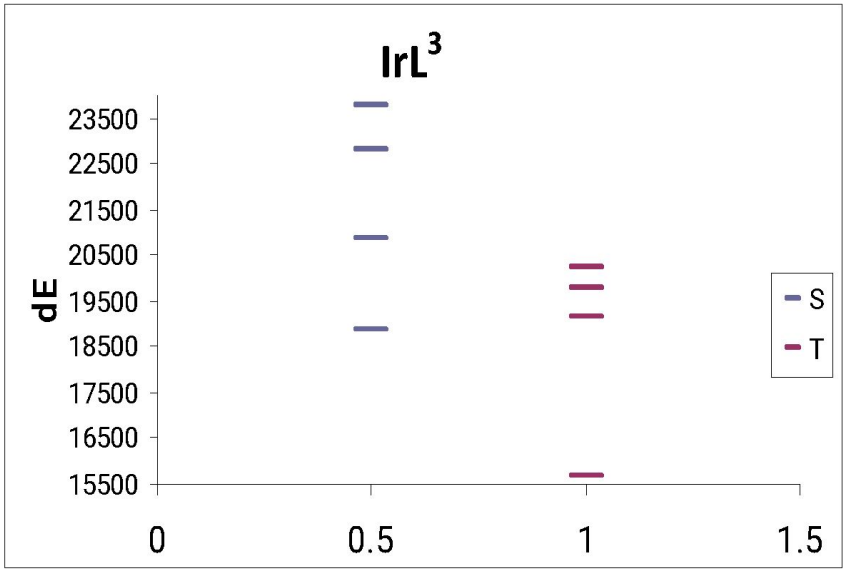
$$\left\langle S_0^{'} \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1^{'} \right\rangle = \sum_k \left| \frac{\left\langle S_k \middle| H_{so} \middle| T_1 \right\rangle}{E_{T_1} - E_{S_k}} \right|^2 \cdot \left| \left\langle S_0 \middle| e\mathbf{r} \middle| S_k \right\rangle \right|^2 + \sum_m \sum_{n=1}^{1} \left| \frac{\left\langle S_0 \middle| H_{so} \middle| T_m^n \right\rangle}{E_{S_0} - E_{T_m^n}} \right|^2 \cdot \left| \left\langle T_m^n \middle| e\mathbf{r} \middle| T_1 \right\rangle \right|^2$$

Диаграммы электронных состояний









Выводы

1. Энергии переходов минимума $\mathbf{T_1 \rightarrow S_0}$ 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 $d\pi$-π^* переходов, вследствие большого веса переходов с переносом заряда от металла на лиганд.

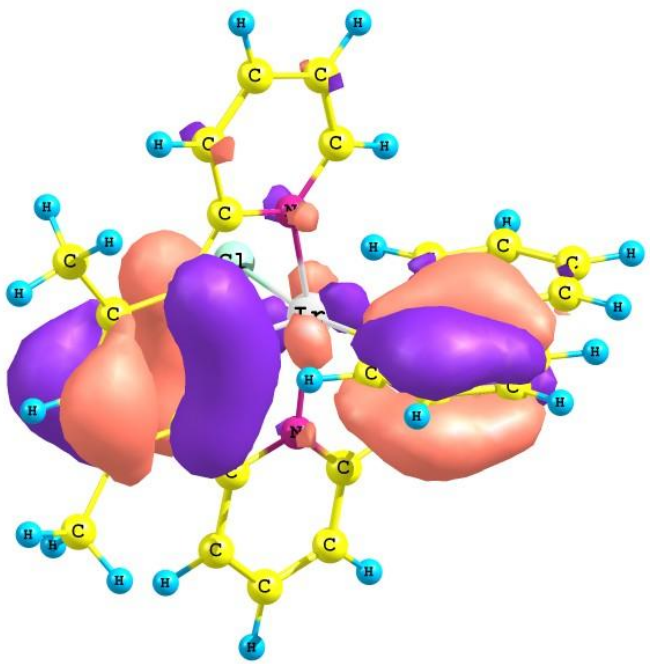
Спасибо за внимание!

Ссылки

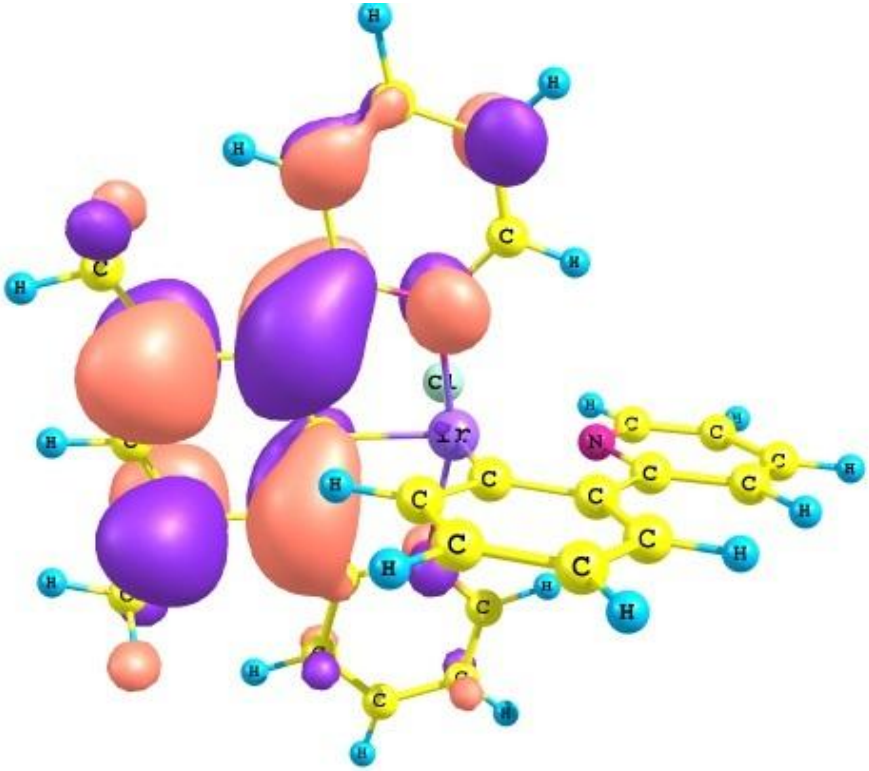
1. **Adamo, C.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. / C. Adamo, V. Barone // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. P. 6158-6170.
2. **Dreuw, A.** Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules / A. Dreuw, M. 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
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 IrL^1

В комплексе IrL^1 в первом и втором возбуждённом состоянии происходит переход с π-орбитали dpyx-лиганда смешанной с π-орбиталью ppy-лиганда и d орбиталью Ir на π-орбиталь dpyx-лиганда

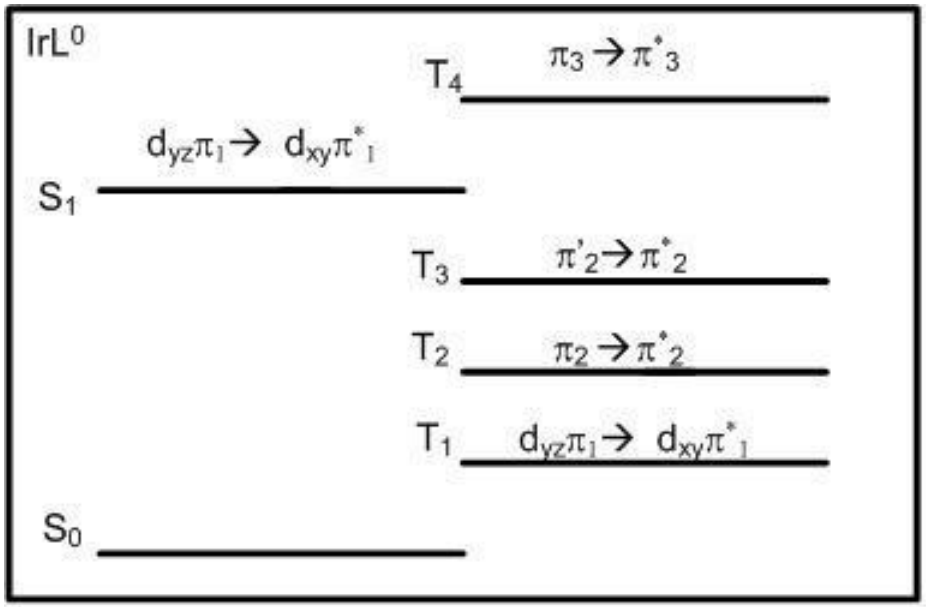


$d\pi \rightarrow \pi^*$

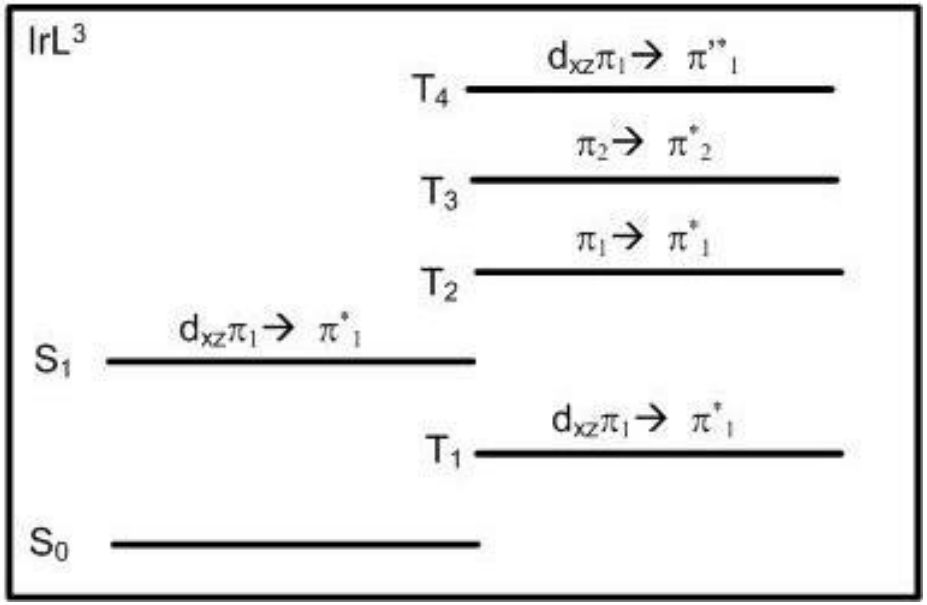


CASSCF(12e$^-$, 9)

Диаграммы электронных состояний IrL^0 и IrL^3



HSO2=110 см$^{-1}$



HSO2=336 см$^{-1}$