



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

OLED-LAITTEET JA NIISSÄ KÄYTETTÄVÄT KARBEENI-METALLI-AMIDI-YHDISTEET

Aku Lempelto

PRO GRADU-TUTKIELMA

Fysikaalinen kemia

Kemistitutkijan koulutusohjelma

651/2020

OLED-laitteet ja niissä käytettävät karbeeni-metalli-amidi-yhdisteet

Universal Studies on Chemistry

Aku Lempelto, 267591

Itä-Suomen yliopisto, Kemian laitos

Ohjaajat: Prof. Mikko Linnolahti ja FM Peter Zorve

Joensuu 7.5.2020

Tiivistelmä

Orgaaniset hohtodiodit (OLED) ovat valoa tuottavia komponentteja, jotka koostuvat kerroksittain asetetuista orgaanisista tai organometallisista materiaaleista. Niitä voidaan käyttää perinteisten, puolijohteisiin perustuvien hohtodiodien tapaan yleisvalaistuksessa tai näyttöjen taustavaloina. Orgaaniset materiaalit kuitenkin mahdollistavat yksiväristä valoa tuottavat sekä taipuvat ja kaarevat laitteet, joita epäorgaanisilla puolijohteilla ei pystytä valmistamaan ilman värisuodattimia ja valmistushaasteiden ratkaisemista. OLED-laitteet pystyvät lisäksi perinteisiä hohtodiodeja parempaan energiatehokkuuteen, koska ne tuottavat vähemmän hukkalämpöä.

Karbeeni-metalli-amidit (CMA) ovat joukko organometallisia yhdisteitä, joiden on havaittu olevan harvinaisen nopeita ja tehokkaita valon tuottajia. Yhdisteet koostuvat heterosyklisestä tyydyttyneestä karbeenista, jalometallikeskuksesta ja amiiniligandista, jotka asettuvat lähes lineaariseen muotoon. Molekyylin voimakkaat emissiot näkyvän valon alueella syntyvät varauksensiirtoluonteisista siirtymistä ligandien välillä. Osallistuvien orbitaalien suuret keskinäiset etäisyydet ja pienet peitto-integraalit johtavat erityisen pieniin singletti–tripletti-vaihtoenergioihin, jotka mahdollistavat triplettilojen erityisen nopeat säteilevät palautumiset.

Tässä työssä tutkittiin laskennallisesti amiiniligandin vaikutusta CMA-yhdisteen toimintaan. Tiheysfunktionaaliteoriaa ja aikariippuvaista tiheysfunktionaaliteoriaa käyttäen määritettiin 50 yhdisteen perustilan geometriat, elektroniset ominaisuudet ja pystysuorat virittymiset. Osa yhdisteistä optimoitiin myös virittyneessä tilassa mahdollisten geometriamuutosten tutkimiseksi. Koska CMA-yhdisteen ylimmät miehityt molekyyliorbitaalit ovat keskittyneet amiinille, sen valinta on tärkeää siirtymien energioiden kannalta ja määrittää siirtymään osallistuvien orbitaalien identiteetit. Rengasrakennetta muuttamalla ja korvaamalla renkaan hiiliä heteroatomeilla pystytään vaikuttamaan amiinin orbitaalien muotoon ja energijärjestykseen. Amiinin sisäisen konjugaation on oltava riittävä siirtämään elektronitiheyttä pois kohdista, joissa orbitaalit ovat päällekkäin.

Abstract

Organic light-emitting diodes (OLED) are emissive components made up of layered organic or organometallic materials. They can be used in general lighting applications or as backlights for OLED screens very similarly to how traditional, inorganic semiconductor-based light-emitting diodes are used. Organic compounds, however, enable the production of monochromatic light without the use of special colour filters. Amorphous organic materials can also be used in flexible or curved devices much more easily than crystalline inorganic compounds. OLEDs are also capable of reaching significantly higher power efficiencies than traditional LEDs because they tend to produce less heat.

Carbene-metal-amides (CMA) are a class of organometallic compounds with notably fast and efficient luminescence. The compounds consist of a cyclic saturated carbene and an amine ligand coordinated to a coinage metal to create a linear molecule. Charge transfer transitions between the ligands can be observed as strong absorptions and emissions in the visible light region. Large spatial separation and small overlap between the contributing orbitals result in substantially small singlet-triplet exchange energies enabling fast radiative decay of triplet states.

The presented work aims to explore the influence of the amine ligand on the CMA compound. A total of 50 carbene-metal-amide compounds were studied using density functional theory and time-dependent density functional theory to determine their ground state geometries, electronic structures, and vertical excitations. Some of these complexes were also optimized in their excited states to study possible changes in geometry. The highest-energy molecular orbitals are localised on the amine ligand whose structure therefore influences excitation energies and determines the contributing orbitals. By changing the ring structure of the amine and substituting carbons with heteroatoms, it is possible to affect orbital shapes and their energetic ordering. The amine also needs to have sufficient internal conjugation to spread the electron density away from the connecting nitrogen, where orbital overlap is the largest.

Sisällys

1. Johdanto	1
2. OLED-laitteiden rakenne	2
2.1. Orgaaniset kerrokset ja materiaalit	5
2.1.1. Aktiiviset materiaalit.....	5
2.1.2. Elektronin ja elektroniaukon injektio- ja kuljetusmateriaalit	8
2.1.3. Varauksenestokerrokset	9
2.2. Elektrodit	10
2.3. Energiatasodiagrammi	11
3. OLED-laitteiden elinkaari	12
3.1. Valmistus	12
3.2. Elinikä.....	13
3.3. Kestävä hyödyntäminen.....	14
4. Karbeeni–metalli–amidit aktiivisina materiaaleina.....	14
4.1. Karbeeni–metalli–amidit	15
4.2. Fotofysikaaliset ominaisuudet	17
4.3. Ympäristön vaikutukset	20
4.4. Metallin vaikutukset	21
4.5. Ligandien vaikutukset.....	22
5. Tutkimuksen lähtökohta	23
5.1. Laskennalliset menetelmät.....	23
5.2. Tutkimusmenettely	25
6. Perustilan geometriaan vaikuttavat tekijät	27
7. Rajaorbitaalit	30
7.1. Heteroatomit	33

8. Elektroniset siirtymät	34
8.1. Varauksensiirto	34
8.2. Lokaalit siirtymät.....	38
9. Optimoidut virittyneet tilat	38
10. Irtonaiset amiinit	42
11. Yhteenvetoa	44
12. Viitteet.....	47
13. Liitteet	50

Lyhenteet

OLED	Organic Light-Emitting Diode; Orgaaninen hohtodiodi
LCD	Liquid Crystal Display; Nestekidenäyttö
TFT	Thin Film Transistor; Ohutkalvotransistori
ITO	Indiumtinaoksidi
EQE	External Quantum Efficiency; Ulkoinen kvanttitehokkuus, η_{ext}
TCO	Transparent Conducting Oxide; Läpinäkyvä sähköä johtava oksidi
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence; Termoaktivoitu viivästynyt fluoresenssi
ISC	Intersystem Crossing; Systemien välinen siirtymä
HOMO	Highest-energy Occupied Molecular Orbital; Ylin miehittynyt molekyyliorbitaali
LUMO	Lowest-energy Unoccupied Molecular Orbital; Alin tyhjä molekyyliorbitaali
TTA	Triplet–Triplet Annihilation; Tripletti-triplettituhoutuminen
CAAC	Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene; Syklinen (alkyyli)(amino)karbeeni
CMA	Carbene–Metal–Amide; Karbeeni–metalli–amidi
CT	Charge Transfer; Varauksensiirto
SOC	Spin–Orbit Coupling; Spin-ratakytkentä
DFT	Density Functional Theory; Tiheysfunktionaaliteoria
ESP	Electrostatic Potential; Elektrostaattinen potentiaali

1. Johdanto

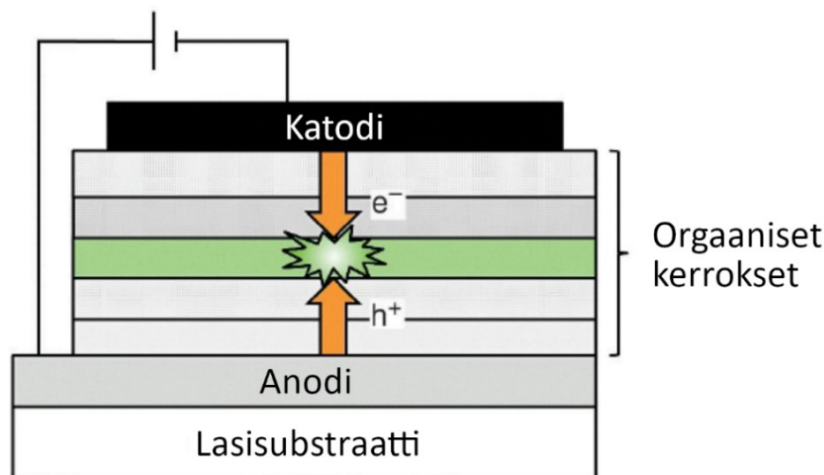
Orgaaniset hohtodiodit, eli OLED-laitteet (Organic Light-Emitting Diode) ovat tapa tuottaa sähkövaloa. Niiden aktiiviset komponentit ovat orgaanisia yhdisteitä tai organometallisia komplekseja, joilla on elektroluminoivia ominaisuuksia, eli ne virittyvät sähkövirran vaikutuksesta ja vapauttavat energian näkyvänä valona. OLED-materiaaleja käytetään yleisimmin näyttöruuduissa joko taustavalona tai itsevalaistuin pikseleinä. Niitä on mahdollista käyttää myös yleisiin valaistustarkoituksiin, kuten huoneiden valaisuun ja koristevaloina.

Orgaanisten yhdisteiden valoa tuottavia ominaisuuksia on havainnointi jo vuosikymmeniä, alkaen akridiinilla ja antraseenikiteillä 1950–60-luvuilla tehdyistä kokeista. Fluoresoivia orgaanisia yhdisteitä on löydetty tämän jälkeen runsaasti. Havaintoja ei kuitenkaan alkuun nähty hyödyllisinä käyttökelpoisten laitteiden valmistukseen johtuen ensimmäisten laitteiden pienestä tehokkuudesta ja suuresta käyttöjännitteestä. OLED-tekniikan hyödyntämisen onkin katsottu alkavan vasta Tangin ja VanSlyken vuonna 1987 raportoimasta kerrostetusta rakenteesta, joka avasi tien tuleville parannuksille tehokkuuden, kirkkauden ja käyttöiän parantamiseksi. 1990-luvun lopulla ensimmäiset yksiväriset OLED-näytöt olivat alku tekniikan kaupalliselle tuotannolle.^{1a}

OLED-laitteilla on useita etuja epäorgaanisiin puolijohdeisiin perustuvaan LED-tekniikkaan verrattuna. Eräs eduista on tehokkuus. Oikealla yhdistelmällä orgaanisia materiaaleja saadaan lähes 100 % sähkövirrasta muutettua säteilyksi. Epäorgaaniset LED-valot puolestaan tuottavat huomattavasti enemmän hukkalämpöä. OLED-tekniikan vahvuuksia on lisäksi emittoitujen värien muokattavuus. Yhdisteitä käsittelemällä ja sekoittamalla voidaan tuottaa niin yksittäisiä, kirkkaita värejä kuin valkoista valoa kaikissa sävyissä. Tämä mahdollistaa teoriassa esimerkiksi nestekidenäyttöjä (Liquid Crystal Display, LCD) paremman tehokkuuden kuvantoistossa, koska täysi väriskaala voidaan saavuttaa ilman valotehoa heikentäviä värisuodattimia. Kolmas kiinnostusta herättänyt ominaisuus OLED-laitteissa on mahdollisuus valmistaa kaarevia, taipuvia, ohuita ja jopa läpinäkyviä laitteita. Nämä ominaisuudet yhdessä hyvän tehokkuuden kanssa ovat synnyttäneet visioita paperinohuista, rullalle käärittävistä näytöistä ja älykkäistä tuotepakkauksista. Monessa tapauksessa tekniikka vaatii kuitenkin vielä kehitystä. Toistaiseksi OLEDien laajaa käyttöä rajoittavat eniten materiaalien korkea hinta sekä lyhyt käyttöikä suhteessa epäorgaanisiin puolijohdeisiin.¹⁻³

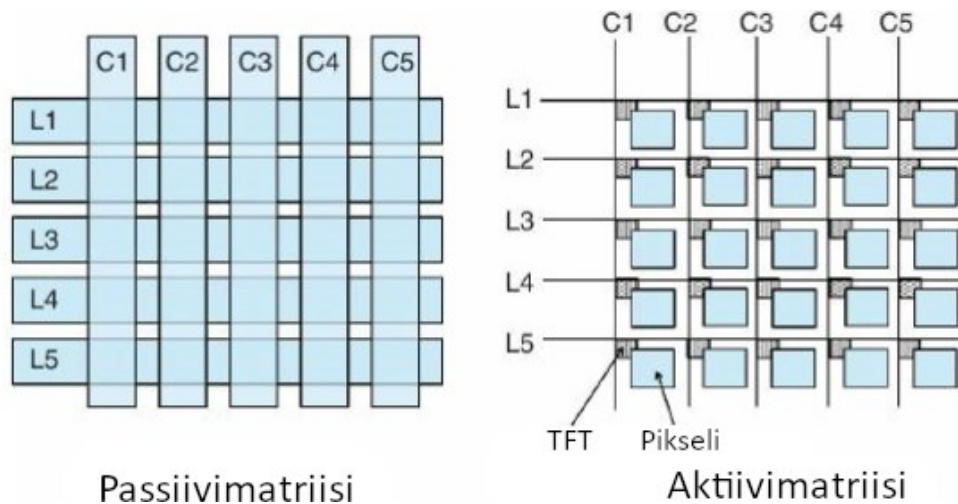
2. OLED-laitteiden rakenne

Yksinkertainen OLED-laite voi olla rakenteeltaan kuvan 1 mukainen. Orgaaninen aine on kerrostettu jatkuvaksi rakenteeksi anodin ja katodin väliin. Emittoivan kerroksen ympärillä voi olla useampia orgaanisia materiaaleja, joiden tehtävänä on muokata sähköisiä ominaisuuksia, kuten rakenteen kykyä johtaa varaukset aktiiviseen kerrokseen tai estää varausten kerääntymistä kerrosten välipintoihin. Elektrodeilta johdetaan virtaa orgaanisten kerrosten läpi, jolloin elektronit ja elektroniukot yhdistyvät aktiivisessa aineessa ja energia vapautuu säteilyä.



Kuva 1: OLED-laitteen yleinen rakenne.^{1b} Aktiivinen kerros merkitty vihreällä.

OLED-näytön toiminta vaatii lisäksi jonkinlaisen pikselirakenteen. Yksinkertainen passiivimatriisi voidaan luoda valmistamalla katodit ja anodit riveiksi ja sarakkeiksi, joita pareittain ohjaamalla voidaan osoittaa yksittäisiin pikseleihin.⁴ Näyttökokojen ja pikselitiheyden kasvaessa elektrodiraitojen valmistaminen vaikeutuu kuitenkin huomattavasti, johtuen orgaanisten yhdisteiden vaatimista hapettomista olosuhteista. Lisäksi näytön tehokkuus pienenee rivien määrän lisääntyessä, koska pikselit emittoivat valoa vain pienen hetken kuvan pyyhkäisyn aikana. Näytön, jossa on n riviä pikseleitä, valoteho on vain $1/n$ yksittäisten pikselien teoreettisesta tehosta.^{1,4} Aktiivinen matriisi ratkaisee jälkimmäisen ongelman. Siinä ohutkalvotransistorikerros (Thin Film Transistor, TFT) ohjaa pikseleitä yksittäin pitäen aktiivisesti niiden tilaa yllä. Ohjaustekniikat on esitetty kuvassa 2.



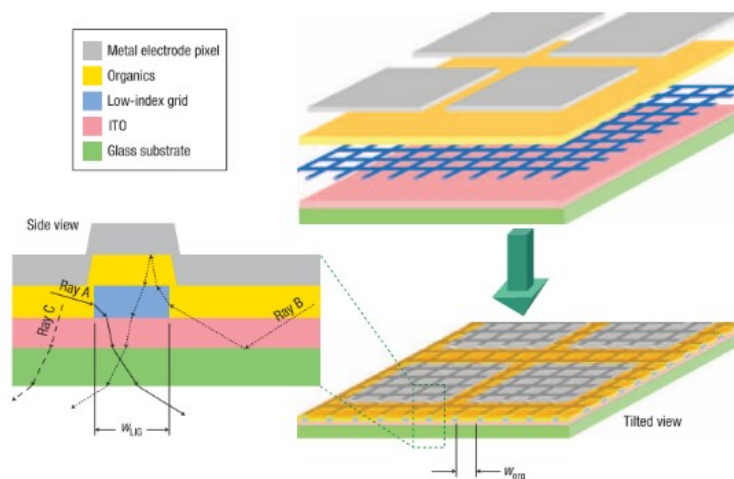
Kuva 2: Passiivi- ja aktiivimatriisiohjaus^{1g}

Yleisen käytännön mukaan värinäytöt valmistetaan muodostamalla sinisiä, punaisia ja vihreitä osapikseleitä, jotka voivat yhdessä tuottaa koko väriskaalan. OLED-laitteessa tämä voidaan toteuttaa muutamallakin tavalla. Koska aktiiviset orgaaniset komponentit säteilevät usein yksiväristä valoa, itse-emittioivia rakenteita voidaan valmistaa yksinkertaisesti luomalla vierekkäisiä osapikseleitä eri materiaaleista (ns. Side-By-Side-rakenne) ja antamalla niille omat ohjauselektrodinsa. OLED-laitteiden yleisillä valmistusmenetelmillä tämä kuitenkin vaikeutuu huomattavasti pikselikoon pienentyessä. Toinen yleinen vaihtoehto onkin kerrostaa tai seostaa eri värisiä emittioivia aineita samaan emittioivaan alueeseen, jolloin saadaan valkoista valoa. Tämä valo jaetaan väreihin erillisillä värisuodattimilla. Kolmas kiinnostusta herättänyt vaihtoehto on pinota eri värejä emittioivat kerrokset päällekkäin, mutta erotettuna elektrodeilla, joiden avulla jokaista väriä voidaan hallita erikseen. Tämän tyylinen pinottu rakenne maksimoisi säteilevän pinta-alan, sillä värejä toistaessa ei jäisi pimeitä osapikseleitä. Tällä hetkellä jälkimmäinen tekniikka ei kuitenkaan tuota yhtä tehokkaita tai pitkäikäisiä laitteita, kuin yhden emittioivan kerroksen ratkaisu.^{1e,5}

Todellisten, käyttökelpoisten laitteiden valmistuksessa on tietysti otettava huomioon myös muiden kuin valoa tuottavien kerrosten optiset ominaisuudet. Valon on päästävä läpi substraatista, elektrodista ja elektronia/aukkoa kuljettavista kerroksista. Indiumtinaoksidi (ITO) on yleinen elektrodimateriaali moniin valontuotanto- ja näyttölaitteisiin sekä aurinkopaneeleihin, koska se voidaan valmistaa läpinäkyväksi ja sitä voidaan käyttää sekä anodina että katodina.^{1e,6} Laitteet voidaan jaotella riippuen valon reitistä rakenteen läpi. Yleisimmin tämä tarkoittaa laitteen luokittelamista joko päältä tai alta emittioivaksi (top-/bottom-emission). Päältä emittioivan laitteen tuottama valo kulkee katodin läpi ja anodi toimii heijastimena, kun taas alta emittioivan laitteen valo kulkee anodin läpi katodin toimiessa heijastimena. Alta emittioivan laitteen voi ajatella olevan

yksinkertaisempi valmistaa, sillä ITO:n käyttäminen anodina ei vaadi suuria muokkauksia ja yleiset metalliset katodit toimivat tehokkaina heijastimina. Tietyissä sovelluksissa, kuten aktiivimatriisinäytöissä voi kuitenkin olla hyödyllistä käyttää käänteistä rakennetta. Päältä emittoiva laite voidaan rakentaa suoraan piirilevyyn niin, että pikseleitä ajava elektroniikka jää näkymättömiin. Läpinäkyvät elektrodit orgaanisen kerroksen kummallakin puolella mahdollistavat täysin läpinäkyvän näytön valmistamisen.^{1e,7}

Orgaanisten kerrosten, elektrodien ja lasin taitekertoimien väliset erot aiheuttavat valon heijastumista laitteen sisällä, jolloin hyvin merkittävä osa säteilystä absorboituu sisempiin kerroksiin. Samoin myös lasi-ilma -pinnalla tapahtuvat kokonaisheijastukset sekä heijastavan katodin ja orgaanisten kerrosten välillä tapahtuva pintaplasmonikytkentyminen vievät osan valosta.^{1,8} Onkin laskettu, että tyypillisen OLED laitteen ulkoiseksi kvanttitehokkuudeksi (External quantum efficiency, EQE, η_{ext}) – eli syntyneen valon määräksi joka päätyy laitteen ulkopuolelle – jää vain noin $\eta_{\text{ext}} \approx 20\%$, jos rakennetta ei erikseen käsitellä valon ohjaamiseksi.^{1,9,10} Yksinkertainen tapa parantaa ulkoista tehokkuutta on lisätä rakenteeseen erityisiä kerroksia materiaaleista, joilla on suuret taitekertoimet, mikä vähentää sisäisten heijastusten määrää ja auttaa valoa taittumaan laitteesta ulos. Näitä voivat olla esimerkiksi erilaiset metallioksidit, kuten MgO, tai polymeerit, kuten haaroittuneet polyvinyylisulfidit.^{7,11} Toinen tutkittu menetelmä on valmistaa orgaanisten kerrosten joukkoon mikrolinssi tai -ruudukkorakenteita pienemmän taitekertoimen materiaalista (kuva 3). Mikrorakenteilla EQE on onnistuttu nostamaan noin 30–50 prosenttiin.^{6,8,10}



Kuva 3: Valoa ohjaava mikroruudukkorakenne.¹⁰ Harmaa: metallinen elektrodi; keltainen: orgaaniset kerrokset; sininen: mikroruudukko; vaaleanpunainen: ITO-anodi; vihreä: lasisubstraatti

Orgaanisten kerrosten paksuutta säätämällä voidaan luoda myös niin kutsuttuja microcavity-rakenteita, joissa valon heijastuminen kerrosten sisällä luo optisen resonaattorin. Tämä korostaa selvästi valittuja valon taajuuksia, parantaen laitteen kirkkauden lisäksi myös värikylläisyyttä. Hienorakenteiden valmistamiseen vaaditaan kuitenkin menetelmiä, joita on vaikea soveltaa laajan mittakaavan valmistusprosesseissa. Esimerkiksi jos microcavity-rakenne halutaan luoda OLED-näyttöön, jokaisen pikselin punaisen, vihreän ja sinisen komponentin kerrosten paksuus olisi säädettävä erillisiin, tarkkoihin mittoihin. Varsinkin pikselikoon pienentyessä ja -tiheyden kasvaessa menetelmä on hankala toteuttaa nykytekniikalla.^{1,8,12}

2.1. Orgaaniset kerrokset ja materiaalit

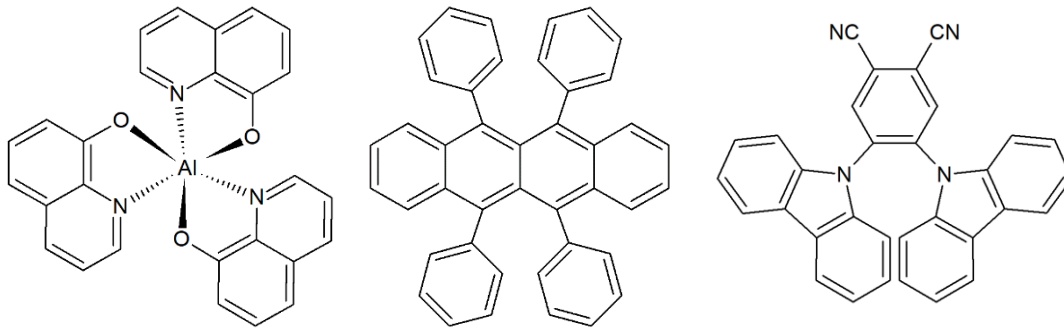
Yksinkertaisimmillaan OLED-laite voisi koostua anodista, katodista ja niiden välisestä aktiivisesta orgaanisesta materiaalista, jossa elektronien ja elektroniaukkojen säteilevä yhdistyminen tapahtuu. Myöhemmin esitettävistä syistä näin yksinkertaiset laitteet eivät kuitenkaan ole kovin tehokkaita ja toistaiseksi suurin osa todellisista laitteista sisältää useita orgaanisia kerroksia, joilla on omat tehtävänsä. Tämä lisää tietysti laitteiden valmistukseen liittyviä haasteita ja kuluja, joten kerrosten vähentäminen on jatkuvan tutkimuksen alla. Laitteiden tyypillinen rakenne esitettiin kuvassa 1.^{1,2}

Usein samaa yhdistettä voidaan käyttää monessa tarkoituksessa, joten tässä esitetty ryhmittely on osittain mielivaltaisen. Esimerkiksi poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni) (PEDOT) voi PSS:llä (poly(styreenisulfonaatti)) seostettuna toimia elektroniaukonkuljetusmateriaalina, mutta siitä on polyalkoholeja lisäämällä saatu valmistettua myös toimivia anodeja.¹³ Valmistustehokkuuden optimoimiseksi laitteissa käytettävien kerrosten määrä pyritään pitämään alhaisena. Valitessa materiaaleja todellisten laitteiden teolliseen tuotantoon, on lisäksi otettava huomioon niiden optiset ja elektroniset ominaisuudet, liukoisuus, reaktiivisuus sekä saatavuus.

2.1.1. Aktiiviset materiaalit

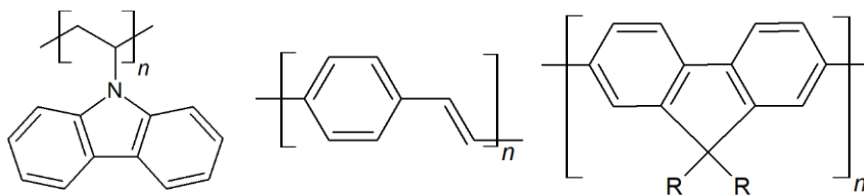
OLED-laitteissa käytettävät aktiiviset, elektroluminoivat materiaalit ovat erilaisia pienimolekyylisiä orgaanisia yhdisteitä, polymeerejä tai organometallikomplekseja. OLED-tarkoituksiin sopivia yhdisteitä on löydetty lukematon määrä, joista tässä annetaan vain muutamia esimerkkejä. Eräs ensimmäisistä OLED-laitteissa käytetyistä materiaaleista on vihreää väriä emittoiva

tris(8-hydroksikinolaatto)alumiini (Alq_3).^{1c} Tämä ja muita esimerkkejä pienimolekyylisistä aktiivisista aineista on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4: Esimerkkejä emittoivista materiaaleista. Vasemmalta oikealle: Alq_3 (vihreä), rubreeni (keltainen), 2CzPN (sininen).^{3,14}

On löydetty myös joitakin polymeerisiä, valoa tuottavia materiaaleja. Näitä ovat esimerkiksi polyvinylikarbatsoli, poly(p-fenyleeni vinyleeni) (PPV) ja poly(dialkyylifluoreeni) sekä näiden johdannaiset (kuva 5).^{2a,15} Polymeeristen materiaalien säteilyä pystytään helposti muokkaamaan erilaisilla sivuketjuilla tai kopolymeroinnilla.^{1d}



Kuva 5: Esimerkkejä emittoivista polymeereistä. Polyvinylikarbatsoli (vihreä/keltainen), poly(p-fenyleeni vinyleeni) (vihreä/keltainen), poly(dialkyylifluoreeni) (sininen).

Aktiivisten yhdisteiden valintaan vaikuttaa osittain niiden säteilymekanismi. Ensimmäiset tutkitut laitteet perustuivat pelkkään fluoresenssiin, jossa näkyvää säteilyä syntyy virittyneiden singlettien palautuessa perustilalle singletti–singletti-siirtymällä. Materiaalin sähköinen viritys kuitenkin luo sekä singletti- että triplettitiloja suhteessa 1:3. Pelkkään fluoresenssiin perustuvat yhdisteet voivat muuttaa vain singletit eli korkeintaan neljäsosan energiasta säteilyksi. Sisäinen kvanttitehokkuus on aineen luonteen takia rajoitettu 25 prosenttiin. Tehokkuuden parantamiseksi alettiin käyttämään fosforoivia tai termoaktivoitua fluoresenssiin perustuvia väriaineita. Fosforoivat aineet pystyvät hyödyntämään syntyvät tripletit muuttaen ne halutuksi säteilyksi suoralla T→S-siirtymällä. Siirtymä on kuitenkin formaalien valintasääntöjen vastainen ja tapahtuu siten huomattavasti hitaammin. Tehokkaat fosforoivat yhdisteet ovat usein organometallisia, jolloin metallin spin-ratakytkentäefekti avustaa triplettisiirtymässä. Termoaktivoitua fluoresenssissa (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) yhdisteen viritettyjen tripletti- ja singlettitilojen välinen energiaero on tarpeeksi pieni, että käänteinen systeemien välinen siirtymä (Reverse Intersystem Crossing, rISC) on mahdollista molekyylin lämpöenergian avulla. Sähkövirran tuottamat virittyneet tripletit siis muuntuvat singleteiksi ja purkautuvat säteillen fluoresenssin kautta.^{1c,2b}

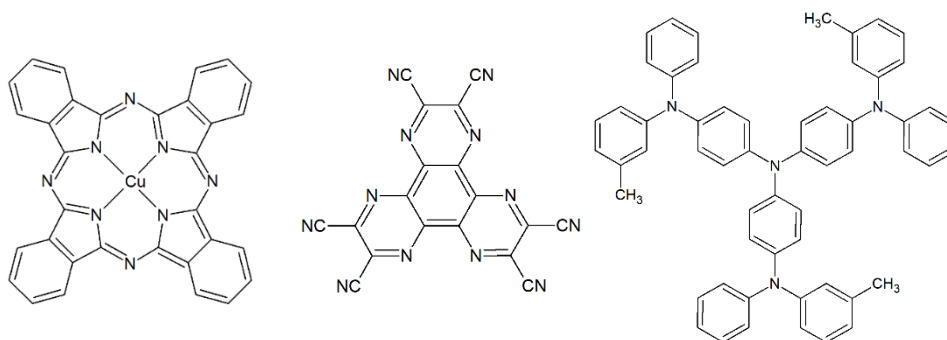
Fosforoivat materiaalit, joilla on pitkät triplettitilojen eliniät, voivat kärsiä valotehon menetyksestä korkealla sähkövirralla. Virran kasvaessa virtatiheys lisääntyy ja yhtenäisessä materiaalikerroksessa syntyneiden triplettien välimatka on pieni. Tämä johtaa tripletti–tripletti- ja tripletti–varaus-vuorovaikutuksiin, joissa energia vapautuu säteilemätöntä reittiä.^{9,16} Tiedetään myös, että orgaaniset yhdisteet voivat siirtää viritetyn tilan energiaa toisilleen tietyin rajoituksin esimerkiksi Förster- tai Dexter-energiansiirtomekanismeilla.^{2c,9} Förster-mekanismi perustuu Coulombisiin vuorovaikutuksiin ja on mahdollista noin 10 nm välimatkalla. Dexter-energiansiirto puolestaan sisältää elektronien vaihtumisen molekyylien välillä, mikä vaatii huomattavan lyhyen etäisyyden molekyylien välillä — noin 1–2 nm.¹⁶

Niin kutsutun isäntä–vieras-rakenteen avulla voidaan muokata vapautuvan valon väriä ja parantaa systeemin tehokkuutta. Isäntämateriaalit ovat aktiivisissa kerroksissa orgaanisia yhdisteitä, jotka voivat siirtää kerrokseen tulevan energian vierasmolekyylille. Tämä mahdollistaa aktiivisten keskusten hajaannuttamisen ja estää omalta osaltaan triplettien tuhoutumista.¹⁶ Tietyt isäntämateriaalit voivat myös virittyä itse sähköön vaikutuksesta ja siirtää edellä mainituilla mekanismeilla oman virittyneen tilansa vierasyhdisteelle. Seostamalla samaan kerrokseen muita emittoivia, yleensä fosforesenssiin tai TADF-mekanismiin pohjautuvia väriaineita, voidaan tätä kautta muuttaa emittoitua väriä. Vierasaineen optimaalinen pitoisuus on noin 0,5–5 massaprosenttia. Näin emittoivien molekyylien väliset tripletti–tripletti-tuhoutumiset (Triplet-Triplet Annihilation, TTA) pysyvät minimissä.^{1c,3}

2.1.2. Elektronin ja elektroniaukon injektio- ja kuljetusmateriaalit

Varausten voidaan olettaa kulkevan orgaanisissa yhdisteissä molekyylien välillä orbitaalilta orbitaalille. Varausten liikkumiskyky materiaalissa ja yhdisteiden rajaorbitaalien väliset energiaerot vaikuttavat siten laitteen vaatimaan käyttöjännitteeseen.³

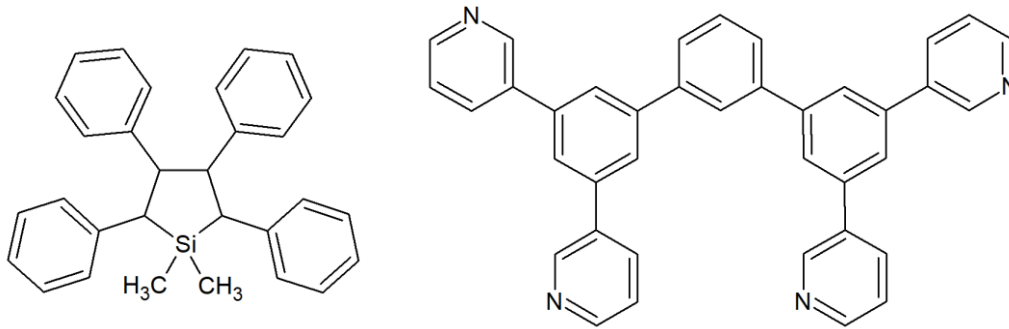
Koska OLED-laitteiden yleisten aktiivisten komponenttien ylimpien miehitettyjen molekyyli-orbitaalien (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) energiat ovat noin luokkaa -5,7 – -6,3 eV, elektroniaukkojen injektio suoraan anodilta ei ole yksinkertaista ja tulee käytännölliseksi lisätä anodin ja aktiivisten aineiden väliin erilaisia kuljetuskerroksia.⁶ Jos anodin ja aktiivisten kerrosten välissä käytetään useampia materiaaleja, voidaan vielä eritellä injektiokerros, joka luovuttaa elektroneja anodille sekä kuljetuskerros, joka siirtää elektroniaukon aktiivisiin kerroksiin. Yleisiä aukonkuljetusaineita (Hole-Transporting Layer, HTL) ovat esimerkiksi kuparifthalosyaniini CuPc, HAT-CN, ja erilaiset haarakkeiset amiinit, kuten m-MTDATA (kuvassa 6).¹ Myös sähköä johtavat polymeeriseokset, kuten aiemmin mainittu PEDOT:PSS ja seostettu poly(tienotiofeeni) PTT:PFFSA, voivat toimia aukoninjektiokerroksina.^{13,17}



Kuva 6: HIL-materiaaleja.^{1c} Vasemmalta oikealle CuPc, HAT-CN ja m-MTDATA

Ensimmäisissä OLED-rakenteissa elektronit injektioituivat usein suoraan katodilta emittoivaan materiaaliin. Elektronikuljetusmateriaaleja käyttämällä saadaan kuitenkin samoja hyötyjä, kuin edellä. Elektronininjektiomateriaalit ovat usein erilaisia n-dopattuja, epäorgaanisia tai organometallisia puolijohteita, kuten litiumyhdisteitä.^{1,18} Orgaanisia elektronikuljetusmateriaaleja ovat esimerkiksi 1,1-dimetyyli-2,3,4,5-tetrafenyyli-siloli (PySPy) ja 1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yyli-

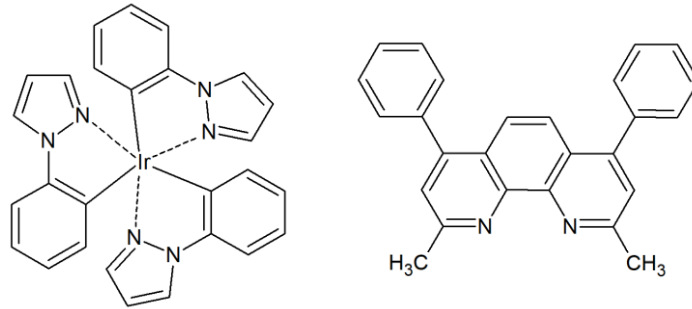
fenyyl)bentseeni (B3PyPB). Myös emittoivana materiaalina käytetty Alq₃ voi toimia elektroninkuljetusmateriaalin roolissa.^{1d}



Kuva 7: PySPy ja B3PyPB

2.1.3. Varauksenestokerrokset

Eräs mahdollinen ongelma OLED-laitteen rakenteessa on varausten yhdistyminen kerroksissa, joissa ei synny haluttua säteilyä. Jos tätä ei oteta huomioon suunnittelussa, elektronit ja elektroniaukot voivat helposti kulkea emittoivan kerroksen ohi. Ratkaisu on käyttää aktiivisen kerroksen rajalla molemmiin puolin ns. varauksenestokerroksia (Electron/Hole-Blocking Layer, EBL/HBL). Tämä tarkoittaa käytännössä katodin puoleista materiaalia, jolla on korkea LUMO-energia ja anodin puoleista materiaalia, jolla on matala HOMO-energia. Kohtuullisella jännitteellä varaukset pysähtyvät tällöin kerrokseen, jossa uudelleenkombinaation halutaan tapahtuvan. Todellisuudessa tämän toteuttaminen erillisellä kerroksella ei ole aina tarpeellista, sillä useat saatavilla olevat elektronin- ja aukonkuljetuskerrokset pystyvät luomaan saman efektin.³ Esimerkkeinä kuvassa 8 ovat elektroninestomateriaali tris(fenyylipyratsoli)iridium (Irppz) sekä aukonesto-/elektroninkuljetusmateriaali 2,9-dimetyyli-4,7-difenyyl-1,10-fenantroliini (bathocuproine, BCP).



Kuva 8: Irppz (EBL) ja BCP (HBL/EIL)^{1d}

2.2. Elektrodit

Pinnalle ominainen irrotustyö on energiamäärä, joka vaaditaan irrottamaan elektroni sen ulkopuolelle tyhjiöön. Irrotustyön voidaan katsoa kuvaavan elektronien stabiilisuutta materiaalin pinnassa ja elektroneilla onkin taipumus siirtyä materiaalista toiseen kasvavan irrotustyön suuntaan. Täten se on määräävä suure elektrodeja ja varauksenkuljetusmateriaaleja valitessa. OLED-laitteiden elektrodimateriaaleina käytetään laitteen rakenteesta riippuen erilaisia metalleja, metallioksiedeja ja yhä suuremmissa määrin sähköä johtavia orgaanisia yhdisteitä, kuten polymeerejä. Elektrodimateriaalia valittaessa on huomioitava myös kerrosten optiset ominaisuudet. Erityisissä sovelluksissa, kuten taipuvissa laitteissa, voidaan vaatia myös elektrodia, joka ei hajoa taivuttaessa.

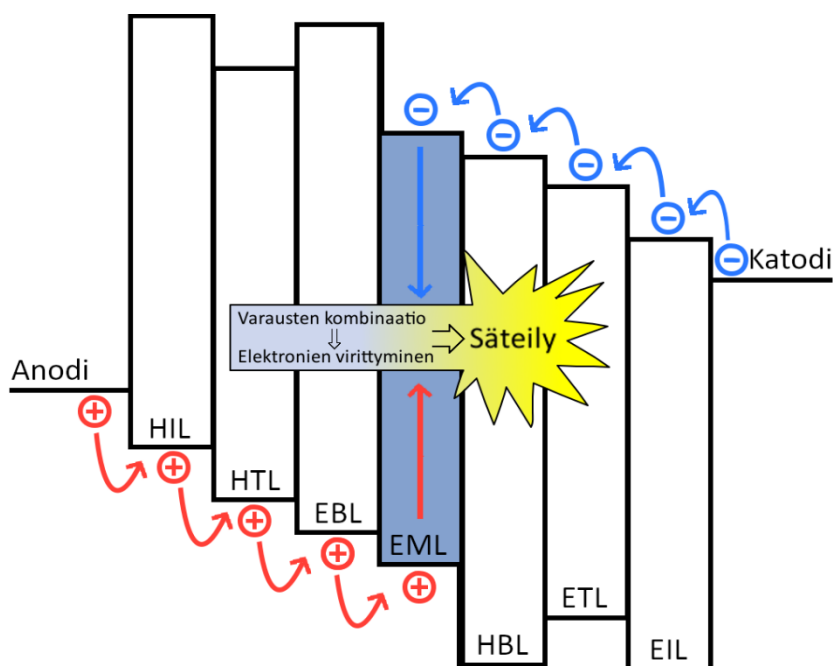
Yleisesti vähintään toisen OLED-laitteen elektrodeista on päästettävä tuotettu valo lävitseen. Usein tähän valitaan läpinäkyvä anodi, koska yleisesti käytetyille, paksuista metallikerroksista koostuville katodeille on vaikea löytää tehokkaita vaihtoehtoja.¹⁹ Sähköä johtavat, läpinäkyvät oksidit (Transparent conducting oxide, TCO), kuten ITO, NiO, WO₃ ja AuO_x ovat tästä syystä yleisiä anodimateriaaleja.²⁰ Näistä useita voidaan kuitenkin ominaisuuksia muokkaamalla ja tietyin varauksin soveltaa niin anodeihin kuin katodeihinkin. ITO (indiumtinaoksidi) on näistä toistaiseksi yleisin, oletettavasti johtuen hyvästä sähkönjohtokyvystään. Indiumin vähäisestä saatavuudesta on kuitenkin kehittymässä ongelma ja korvaavia materiaaleja toivotaan muista oksideista ja polymeereistä. Esimerkiksi LiF/Al on tunnettu valoa heijastava katodirakenne. On kuitenkin todettu, että LiF/Al/Ag-rakenne toimii katodina, vaikka metallikerrokset pidettäisiin niin ohuina, että ne päästävät valon lävitseen (Al ≤ 0,6 nm, Ag ≤ 20 nm).⁷ Anodimateriaaleista esimerkiksi europiumilla ja fluorilla seostettu sinkkioksidi EFZO on todettu toimivaksi vaihtoehdoksi ITO:lle.²¹ Myös erilaisia sähköä johtavia polymeeriseoksia, kuten PEDOT:PSS ja PTT:PFFSA, on tutkittu elektrodimateriaaleina.^{13,17} Kyseiset polymeerit ovat usein läpinäkyviä ja niiden saatavuus on parempi kuin

ITO:n. Haasteena on kuitenkin polymeerien suhteellisen pieni sähkönjohtavuus.¹³ Polymeerien taipuisuus mahdollistaisi kuitenkin samalla monen muotoisten laitteiden rakentamisen.

Jos anodin irrotustyötä pystytään säätämään, erillisten elektroniaukon injektio- ja kuljetuskerrosten tarve voi poistua ja samalla laitteen käyttöjännite saadaan pidettyä pienenä. Kerrosten vähentämisen on huomattu myös pidentävän laitteen tehokasta käyttöikä.^{6,22} TCO-anodin käsitteleminen happiplasmalla tai UV-otsonilla on yksi tapa nostaa irrotustyötä.²³ Happiplasman tapauksessa muutos on noin 0,5 eV.²⁴ Muutoksen uskotaan syntyvän siitä, että käsittely poistaa orgaanisia epäpuhtauksia elektrodin pinnalta ja plasman happiatomit reagoivat pinnan kanssa luoden polaaraisia ryhmiä.²⁰ Oletusta polaarisisista ryhmistä tukee se, ettei Ar- tai H₂-plasmakäsittely vaikuta muuttavan työfunktioita yhtä merkittävästi.²³ Metallioksideja onkin samalla periaatteella funktionalisoitu menestyksekkäästi kiinnittämällä niiden pintaan kemiallisesti elektronegatiivisia ryhmiä, erityisesti halogeeneja. Tämä käsittely ei muuta merkityksellisesti materiaalin optisia ominaisuuksia, mutta nostaa irrotustyötä oksidista, halogeenista ja peitetystä pinta-alasta riippuen 0,6–1,4 eV.^{6,20}

2.3. Energiatasodiagrammi

OLED laitteen kokonaistoimintaa kuvaa parhaiten energiatasodiagrammi. Kuvassa 9 on kuvitteellinen rakenne laitteelle, jossa on kaikki esitellyt kerrokset. Diagrammi esittää visuaalisesti materiaalien elektronisten ominaisuuksien porrastamisen ja varauksenestokerrosten periaatteen. Sivuille on merkitty elektrodien fermitasot. Palkit kuvaavat materiaalien HOMO–LUMO-eroa negatiivisen varauksen (elektronien) liikuessa LUMO-orbitaalilta toiselle ja positiivisen varauksen (elektronivajeen) liikuessa HOMO-orbitaaleilla. Päädyttyään emittoivaan kerrokseen, varaukset yhdistyvät synnyttäen energiaa, joka vapautuu säteilynä.



Kuva 9: Esimerkki energiatasodiagrammista

3. OLED-laitteiden elinkaari

3.1. Valmistus

OLED-laitteiden valmistus tapahtuu pääasiassa erilaisin höyrypäälystys-/sputterointi- ja liuosmenetelmin. Menetelmä ja käytetyt materiaalit ovat usein hyvin riippuvaisia toisistaan. Höyrypäälystys perustuu materiaalin haihduttamiseen tyhjiön, lämmityksen tai korkeaan energisten hiukkasten avulla, jonka jälkeen se härmistyy substraatin pinnalle. Liuosmenetelmissä materiaalit ovat liuennaina haihtuvaan liuottimeen, joka levitetään substraatin pinnalle. Materiaalien on oltava liuosmenetelmissä tarpeeksi liukoisia valittuihin liuottimiin ja haihdutusmenetelmissä niiden on kestävä valmistusolosuhteet, kuten suuret lämpötilat ja matalat paineet. Kerrostettujen rakenteiden valmistaminen vaatii lisäksi liuotinten valitsemisen ortogonaalisesti, eli niin etteivät ne vahingoita edellisiä kerroksia.^{2,3}

Höyrypäälystysmenetelmissä orgaanisen materiaalin alue rajataan substraatin pinnan lähellä pidettävällä reikämaskilla. Maski on usein valmistettu jonkinlaisesta invarmetallista ja siihen on tehty esimerkiksi osapikselin kokoisia reikiä, joiden läpi orgaaninen materiaali kulkee substraatille. Maskin

käyttäminen muuttuu kuitenkin ongelmalliseksi OLED-näyttöjä valmistaessa, varsinkin pikselikoon pienenytessä. Fyysisen reikälevyn käsittely niin, että sen vääristymät ja virheet orgaanisissa kerroksissa pysyvät minimissä, on vaikeaa.^{1g,2d} Tasaisen kerroksen saamiseksi ja vääristymien välttämiseksi lähtöastian ja substraatin on myös oltava huomattavan välimatkan päässä toisistaan. Tämän seurauksena hyvin suuri osa materiaalista kertyy substraatin sijaan valmistuslaitteiston reunoille, eikä ole puhtausvaatimuksien takia enää käyttökelpoista. Erilaisia hajautetumpia haihdutustapoja on kehitetty materiaalihävikin pienentämiseksi.^{1,19}

Liuosmenetelmään sopivat materiaalit voidaan levittää substraatille OLED-valoja valmistaessa esimerkiksi spin-coating-tekniikalla tai suihkeena. Pikselirakenteen valmistamiseen näyttöjä varten voidaan kuitenkin valita täysin toisenlainen lähestymistapa. Koska materiaalit ovat liuosmuodossa, on näyttöjen valmistaminen mustesuihkutulostusta vastaavin tavoin herättänyt kiinnostusta. Haasteena on tarpeeksi tarkkojen tulostinpäiden valmistaminen ja pisarakoon sekä muiden parametrien optimointi korkean pikselitiheyden saamiseksi.^{1,2} Myös erilaisia rullalta rullalle syväpainomenetelmiä on tutkittu ja ne voisivat tulevaisuudessa mahdollistaa taipuvien OLED-laitteiden valmistamisen suuressa mittakaavassa. Niiden ongelmana on toistaiseksi kuitenkin painojäljen epätasaisuus.^{1g,25} Liuosmenetelmät vaativat helpommin hallittavat valmistusolosuhteet ja mahdollistavat myös paljon korkeamman materiaalin hyödyntämistä kuin höyrypäälystysmenetelmät.

3.2. Elinikä

Yksi orgaanisiin yhdisteisiin perustuvan valontuotannon heikkouksista on ollut materiaalien pieni elinikä. Hyvin monet laitteissa käytettävät materiaalit ovat alttiita hapen ja kosteuden aiheuttamille vahingoille niin käytön kuin varastoinnin aikana. Ilman riittävää suojausta, aktiivisiin kerroksiin voi muodostua ajan kanssa tummia läikkiä, joissa emittoiva materiaali on muuttunut toimintakyvyttömäksi. Pinnalle jääneet epäpuhtaudet tai kerrosten virhekohdat voivat toimia näiden tummien alueiden alkupisteinä.^{2d} Materiaalien herkkyyden takia laitteet on valmistettava hallituissa olosuhteissa ja rakenteen sinetöinti valmistuksen loppuvaiheessa on tärkeää. Usein tämä tapahtuu sulkemalla orgaaniset kerrokset substraatin ja toisen vastinlevyn väliin inertissä kaasuilmakehässä. Rakenne suljetaan lasi- tai hartsireunuksella. Vedettömyyden varmistamiseksi laitteisiin lisätään usein kerros sisäistä kuivausainetta. Toinen vaihtoehto on pinnoittaa orgaaniset kerrokset materiaalilla, jota haitalliset aineet eivät helposti läpäise, kuten piinitridillä.^{1f,g}

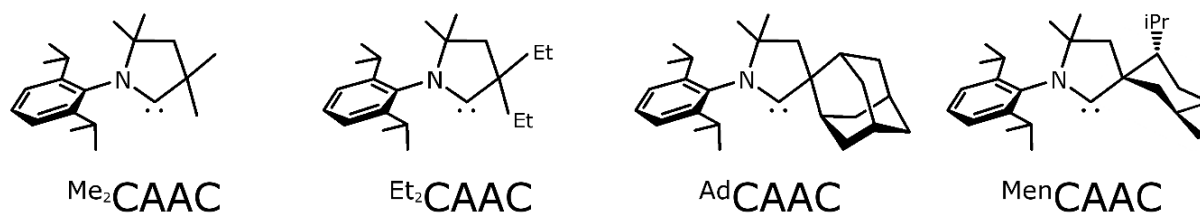
OLED-laitteen valoteho putoaa ensimmäisten satojen käyttötuntien aikana huomattavan nopeasti. Tämä voi olla ongelma erityisesti näytöissä, joissa osapikseleiden erilainen käyttömäärä johtaa helposti staattisen kuvan kiinnipalamiseen. Suurin tekijä valovoiman häviämisessä OLED-laitteiden käytön myötä on varausten kertyminen emittoivan kerroksen rajapintoihin.^{22,26} Varausten tiedetään pystyvän tuhoamaan virittyneitä triplettiloja, aiheuttamaan kerrosten rajapintojen eroosiota ja johtamaan fosforoivien vierasaineiden ryhmittymiseen, jotka kaikki pienentävät laitteen tehokkuutta.^{9,27,28} Täten laitteen käyttöikä riippuu vahvasti orgaanisten kerrosten läpi kulkevasta sähkövirrasta ja varausten liikkuvuudesta kerrosten välillä. Varaustenkuljetuskerrosten onnistunut valinta ja varauksen kuljetusta auttavat isäntä-vierasainerakenteet ovat keinoja hidastaa valotehon putoamista.^{22,28}

3.3. Kestävä hyödyntäminen

Orgaaniset yhdisteet koostuvat hiilestä, vedystä, hapesta, tpeestä ja ajoittain muista pääryhmien alkuaineista kuten fosforista, boorista ja rikistä. Näiden alkuaineiden runsaus tarkoittaa sitä, että OLED-tekniikalla on hyvät mahdollisuudet olla tulevaisuudessakin kestävästi hyödynnettävissä.¹⁹ Nykyisissä OLED-laitteissa esiintyy kuitenkin usein harvinaisia ja kalliita metalleja, kuten indiumia, iridiumia ja platinaryhmän metalleja erilaisina emittoivina komplekseina, elektrodimateriaaleina tai ohutkalvoina. Arviolta 80 % maailmassa tuotetusta indiumista käytetään ITO-elektrodien valmistukseen aurinkopaneeleja ja näyttöjä varten.²⁹ Nykyisillä tekniikoilla näitä metalleja ei kuitenkaan pystytä tehokkaasti kierrättämään.³⁰ Täysin orgaanisiin yhdisteihin perustuvat laitteet ovat jatkuvan tutkimuksen kohteena ja voivat olla tulevaisuudessa tapa tuottaa valoa kestävästi ja ilman riippuvuutta raskasmetalleista.^{14,19}

4. Karbeeni–metalli–amidit aktiivisina materiaaleina

Sykliset (alkyyli)(amino)karbeeni [Cyclic (alkyl)(amino)carbene, CAAC. Kuva 10] ovat stabiileja karbeeneja, jotka ovat tulleet tunnetuiksi kyvyistään stabiloida monenlaisia pääryhmien alkuaineiden ja siirtymämetallien yhdisteitä ja komplekseja.³¹ Ne muistuttavat jo pidempään tunnettuja, metalliyhdisteiden stabiloinnissa yleisesti käytettyjä N-heterosyklisiä karbeeneja, mutta niiden σ -luovuttaja-ominaisuudet voivat olla huomattavasti voimakkaampia ja tyhjän p-orbitaalin johdosta ne toimivat komplekseissa hyvinä π -vastaanottajina.^{31,32}

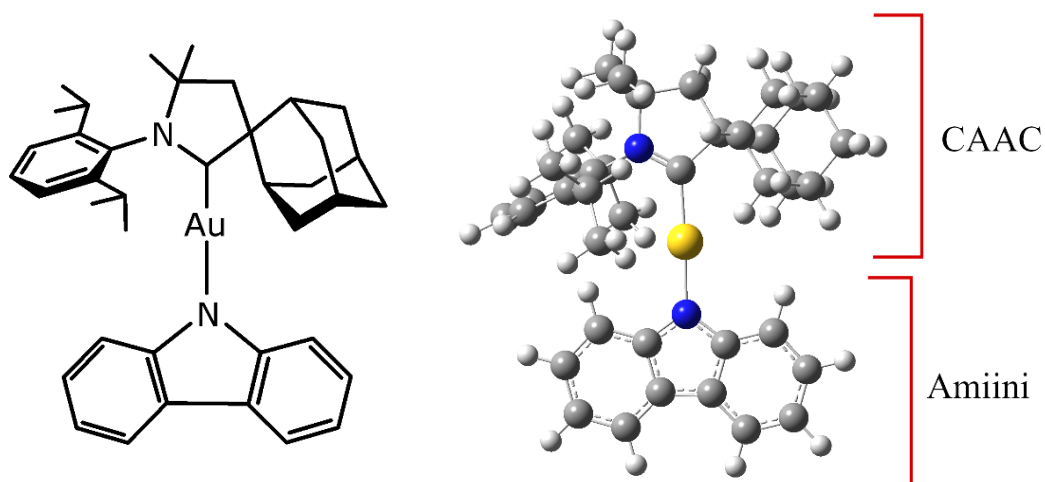


Kuva 10: Syklisiä (alkyyli)(amino)karbeeneja.^{33,34} Et = etyyli; iPr = isopropyyli

Löydökset CAAC–kulta–halidi-kompleksien valoherkyydestä johtivat materiaalien fotokemiallisten ominaisuuksien tutkimiseen.³⁵ AdCAAC –kupari–halidien fotoluminesenssia tutkiessa fluoresenssin mitattiin tapahtuvan huomattavan nopeasti, ilman merkkejä fosforesenssista tai viivästyneestä fluoresenssista. CAAC–metalli–halidi-yhdisteet vaikuttavat välttävän systeemien väliset siirtymät (ISC) ja siten triplettien osallistumisen.³⁶ CAAC-ligandin steeristä estettä vähentäessä huomataan kasvava fosforesenssikomponentti, mutta fotoluminesenssin kvanttitheokkuus pienenee.^{33,37} Huomataan myös, että emittoivien yhdisteiden analogit muilla metallikeskuksilla voivat olla huomattavasti heikommin säteileviä.³³ Karbeeni–metalli–halidien huomattiin siis pystyvän luomaan harvinaisen fotoaktiivisia yhdisteitä, joiden ominaisuudet riippuvat kuitenkin suuresti niin karbeenista kuin metallista. Samanlaisia fotoluminoivia yhdisteitä on myöhemmin pystytty valmistamaan myös orgaanisilla anioneilla, kuten pseudohalogeneilla, fenylioksidoilla, anionisilla karbeeneilla ja amiineilla.^{33,38,39}

4.1. Karbeeni–metalli–amidit

Karbeeni–metalli–amidit (Carbene–Metal–Amide, CMA) ovat tietty joukko tehokkaita, valoa tuottavia organometalliyhdisteitä. Molekyylien rakenne on looginen jatkumo edellisistä CAAC–metalli-yhdisteistä. Termillä tarkoitetaan tässä materiaaleja, joissa CAAC-metalli-yhdistelmään on kiinnittynyt amidianioni, joka asettuu lineaarisesti tai lähes lineaaristi karbeenia vastapäätä. Tähän asti tutkituissa yhdisteissä metallikeskukset ovat olleet d^{10} -metalleja kuten kulta-, kupari- ja hopea-atomeja.^{38–41} Kuvassa 11 on esitetty AdCAAC –kulta–karbatsoli-CMA, joka on eräs ensimmäisistä toimiviksi todetuista yhdisteistä ja usein nimetty CMA1:ksi.

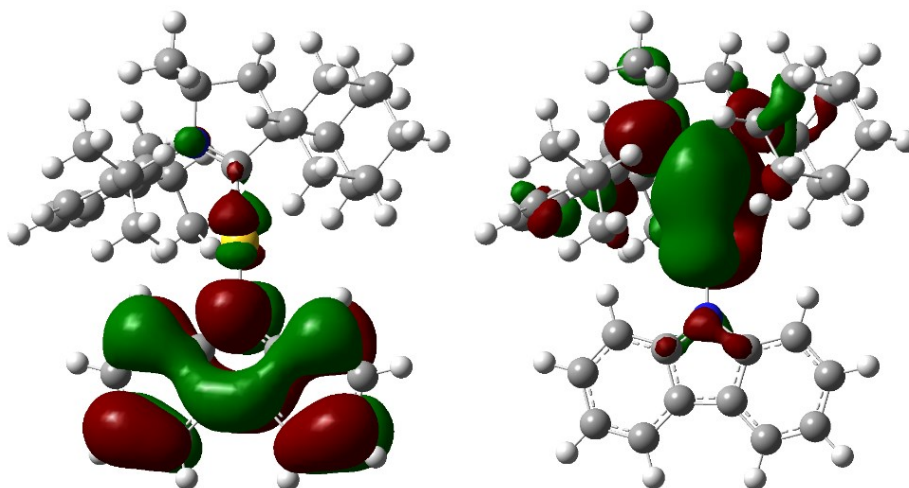


Kuva 11: ^{Ad}CAAC-kulta-karbatsoli (CMA1)

CMA-yhdisteet ovat huomattavia johtuen kyvystään hyödyntää sekä syntyvät singletti- että triplettilat hyvin nopeasti ja tehokkaasti. Oikealla rakenteella karbeeni-metalli-amidien sisäinen kvanttitehokkuus ylittää lähelle sataa prosenttia.^{34,41,42} Yhdisteiden emissioaallonpituutta on teoriassa myös helppo muokata vaikuttamatta negatiivisesti yhdisteen toimintaan.⁴³ Lisäksi yhdisteillä havaittujen säteilyyn johtavien virittyneiden tilojen eliniät ovat hyvin lyhyitä, mikä mahdollistaisi CMA-yhdisteiden käytön esimerkiksi nopeiden optisten tietoliikennelaitteissa.³⁶

Karbeeni–metalli–amidit ovat huoneenlämmössä olomuodoltaan kiinteitä ja usein kiteisiä.⁴¹ Ne ovat liukoisia laajaan joukkoon yleisiä orgaanisia liuottimia, mutta tämä vaihtelee jonkin verran ligandien mukaan.^{34,41} Liukoisuus mahdollistaa liuosmenetelmien käyttämisen karbeeni–metalli–amideihin perustuvien OLED-laitteiden valmistuksessa. Useiden CMA-yhdisteiden on kuitenkin havaittu olevan stabiileja korkeissakin lämpötiloissa, joten myös höyrypäällystys- tai atomikerroskasvatusmenetelmät ovat myös mahdollisia.^{41,42,44} Kiteinen rakenne tekee materiaaleista mahdollisesti hauraita, mutta esimerkiksi dendrimeeriset amiinit lisäävät yhdisteen amorfisuutta ehkäisten murtumien syntymistä.⁴² Näin CMA-yhdisteitä olisi mahdollista soveltaa myös taipuisiin laitteisiin.

CMA1-molekyylin karbatsolaatin π -systeemi, metalli ja karbeenihiili luovat luovuttaja-siltaakseptori-rakenteen. Perustilalla amiini on suhteessa elektronirikkaampi ja karbeeni todetusti vahva π -vastaanottaja. Mallitukset osoittavat, että CMA1:n tapauksessa voimakkaat emissiot ovat todennäköisesti S_1 - ja T_1 -tiloilta, jotka ovat yli 90 prosenttisesti HOMO–LUMO-luonteisia.⁴¹



Kuva 12: CMA1:n HOMO ja LUMO

HOMO on sijoittunut suurimmaksi osaksi amiinille, kun taas LUMO on suurimmaksi osaksi karbeenihiilen p-orbitaalilla (Kuva 12). Orbitaalien päällekkäisyys on hyvin pientä ja sijoittuu lähes täysin C–Au–N-sillalle. HOMO-LUMO-siirtymällä on täten suurta ligandi-ligandi-varauksensiirtoluonnetta (Ligand to Ligand Charge Transfer, LLCT, jatkossa vain CT), erona karbeeni-metallihalideihin ja -pseudohalideihin, joissa useassa tapauksessa metalli osallistuu siirtymiin huomattavasti.^{33,39–41} Suuri osa CMA-yhdisteitä noudattaa samaa periaatetta. Aktiiviset orbitaalit asettuvat vastakkaisille ligandeille ja metallin kontribuutio orbitaaleihin on pieni.^{39–42} Metallin osuus HOMOon on yleisesti alle 6 % ja LUMOon alle 15 %.⁴⁰

4.2. Fotofysikaaliset ominaisuudet

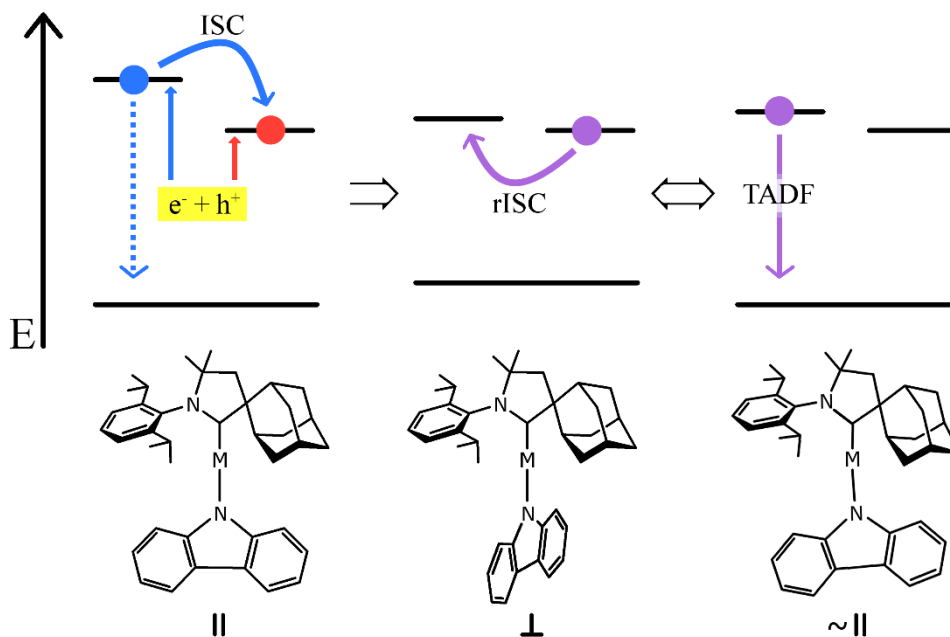
CMA1-ohutfilmin ultranopeassa fotoluminesenssispektrissä nähdään aallonpituusalueella 470–490 nm nopea komponentti, jonka elinikä on noin 4 ps. Pidemmän aikavälin spektrissä nähdään viivästynyt emissiopiikki välillä 510–540 nm, joka on energialtaan alempi mutta riippuvainen lämpötilasta. Liuenneen yhdisteen emissio on hieman punasiirtynyt kiinteään faasiin verrattuna.^{34,41} Siirtymä on riippumaton liuoksen polaarisuudesta ja samaa ei havaita kiinteällä yhdisteellä.⁴¹ Elektroluminesenssispektrissä nopeaa komponenttia ei nähdä, vaan se vastaa hyvin viivästyneen fotoluminesenssin piikkiä.⁴¹ Fotonien ja sähkövirran luomat virittyneet tilat siis luultavasti purkautuvat säteillen samaa reittiä. Lyhytikäisen komponentin fotoluminesenssispektrissä on tulkittu viittaavan siihen, että fotonien luomat virittyneet tilat muuttuvat systeemien välisen siirtymän (ISC) kautta

tripleteiksi hyvin nopeasti. On siis todennäköistä, että suurin osa virittyneistä elektroneista on triplettitilassa ennen säteilevää purkautumista. Muut CMA-yhdisteet voivat poikkeavat yksityiskohdiltaan CMA1:stä, mutta pystyvät usein samalla tavalla nopeaan luminesenssiin.^{39,40,42}

CMA-yhdisteiden ^1CT – ^3CT vaihtoenergia, eli energiaero singletti- ja triplettitilojen välillä, on pieni ja geometrinen relaksaatioiden jälkeen tilat voivat olla lähes degeneroituneet.^{45,46} Korkeammissa lämpötiloissa (>100 K) fosforesenssi on suhteessa hidasta ja systeemien väliset siirtymät (ISC/ rISC), eli virittyneiden singlettien muuttuminen tripleteiksi ja päinvastoin, ovat nopeita.^{34,41,46} Fluoresenssin hitautta ja triplettitilojen epätavallisen nopeaa säteilevää palautumista on selitetty esimerkiksi ^1CT ja ^3CT -tilojen huomattavalla sekoittumisella.³⁴ ISC:n kautta lähes kaikki virittyneet tilat saavuttavat ensin tasapainotilan, jossa sekä alkuperäiset singletti- että triplettitilat samanarvoistuvat. Syntyneet CT-tripletit purkautuvat tämän jälkeen huoneenlämmössä termoaktivoituneen viivästyneen fluoresenssin kautta ja fosforesenssia havaitaan vain systeemiä jäädytettäessä.⁴¹ CMA1:lle viivästyneen emission aktivaatioenergiaksi on arvioitu noin 72 meV.⁴³

Kirjallisuudesta löytyvien CMA-yhdisteiden perustilan konformaatioiden ilmoitetaan muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta olevan koplanaareja.^{34,41–43} Thompson työryhmineen on kuitenkin raportoinut löytäneensä karbatsolijohdannaisille minimi myös kohtisuorasta asemasta vain noin 0,1 eV:n erolla koplanaariin asemaan.^{47,48} Vaikuttaa olevan kuitenkin yleisesti hyväksyttyä, että ligandi-ligandi-käännön aktivaatioenergia on jo perustilalla pieni – noin vapaasti pyörivän σ -sidoksen luokkaa.^{34,41,47} Kupariyhdisteillä määritetyt $^1\text{H-NMR}$ -spektrit näyttävätkin epäsymmetrisestä karbeenista huolimatta vain yhden piikin karbatsoliligandille, mikä viittaa ligandi–ligandi-akselin nopeaan ja vapaaseen pyörimiseen.³⁴ Virittyneillä tiloilla ligandi-ligandi-käännön potentiaalienergia-käyrä madaltuu, helpottaen konformaatioiden muuttumista. Tämän uskotaan olevan tärkeää, koska ligandien keskinäinen järjestys muuttaa myös emittoivien tilojen ominaisuuksia. Ligandien kääntyessä virittyneen singlettitilan energia putoaa ja S_1 - S_0 -väli pienenee.^{41,49} Energian madaltuminen johtuu tässä luultavasti spinkorrelaation pienenemisestä kun parittomien elektronien orbitaalit vuorovaikuttavat heikommin.^{41,50} Orbitaalien päällekkäisyyden vähentäminen johtaa kuitenkin myös siirtymien oskillaattorivahvuuden putoamiseen.^{41,51} Laskujen perusteella voidaan sanoa, että kääntyneessä tilassa yhdisteiden absorptiokertoimet ja CT-siirtymien nopeusvakiot putoavat huomattavasti.^{34,46} Föller ja Marian ennustavat ISC:n ja rISC:n toimivan tehokkaasti kaikissa konformaatioissa ja sanovat tämän selittävän, miksi fotoluminesenssi on tehokasta myös kiinteässä faasissa, jossa yhdisteen kääntyminen on estynyt.⁴⁶ Tripletti–singletti-vaihtoenergian pieneneminen kohtisuorassa asetelmassa tuo kuitenkin tripletti–singletti-energiaeron lähelle nolaa ja käänteisten systeemien välisten siirtymien on todennäköisempää tapahtua tässä kääntyneessä asemassa.^{41,47,48,50} Thompson *et al.* ennustavat jo 30 asteen käännön riittävän tuomaan tripletin ja singletin lähes degeneroituneiksi.⁴⁷ Koska kohtisuorassa asemassa oskillaattorivahvuus on pieni, säteilevän palautumisen on todennäköisintä tapahtua, kun yhdiste on kääntyneenä lähemmäs

tasomaista muotoa.^{46,48} On laskettu, että erityisesti myös karbeenin hiili–vety-sidoksen venyminen mataloittaa virittyneen tilan energiaa, mikä on yksi selitys havaitulle viivästyneen emission punasiirtymälle. Tämän relaksoitumisen jälkeen myös koplanaarit virittyneet tilat ovat energialtaan matalammalla.⁴⁵ Virittymien samanarvoistuminen ja viivästyneen säteilyn periaate on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13: Singletti- ja triplettitilojen samanarvoistuminen ja viivästynyt fluoresenssi.

Luminesenssin viivästynyt komponentti on termoaktivoidun luonteensa takia vahvasti lämpöriippuvainen. CMA-yhdisteiden tapauksessa lämpötila vaikuttaa kuitenkin myös säteilyn aallonpituuteen. Kun lämpötilaa lasketaan, CT-emissioiden energia nousee eli syntynyt valo sinisiirtyy.^{41,52} Tämä johtuu siitä, että kylmemmässä systeemissä virittyneet tilat eivät pääse relaksoitumaan, koska geometrian muutos ja luottimen uudelleenjärjestyminen hidastuvat.^{41,46} Lämpöenergian vähentyminen johtaa lopulta myös siihen, että TADF-mekanismi estyy ja CT-siirtymät purkautuvat n. 100 K:n alapuolella pääosin fosforesenssin kautta. Tämä huomataan siitä, että virittyneiden tilojen eliniät pidentyvät huomattavasti.^{34,41,42}

4.3. Ympäristön vaikutukset

Kuten luvussa 2 todettiin, aktiivisten yhdisteiden matriisi ja laitteen energiatiheys vaikuttavat OLED-laitteiden tehokkuuteen varsinkin triplettiloja hyödyntäviä materiaaleja käyttäessä. Energiansiirto ja virittyneiden tilojen vuorovaikutukset toistensa tai ulkoisten varausten kanssa ovat suuri syy heikentyvään valotehoon. Triplettri-tripletti-tuhoutumisten välttämiseksi virittyneiden triplettien onkin nopeasti relaksoiduttava säteilevästi tai muunnuttava singleteiksi. Vaikka systeemien väliset siirtymät kumpaankin suuntaan ovat CMA-yhdisteillä nopeita, CMA-materiaalit ovat silti alttiita näille vuorovaikutuksille.^{34,41,42} Suuri osa tähän mennessä valmistetuista laitteista käyttää isäntä-vierasaine-rakennetta emittoivissa kerroksissa.^{34,41} Suuret amiinligandit, esimerkiksi ne, joilla on dendrimeerinen rakenne, voivat kuitenkin suojella niiden keskelle sijoittuneita virittyneitä tiloja. Tällöin voi olla, ettei emittoivassa kerroksessa tarvitse käyttää isäntä-vieras-rakennetta.⁴² Tämä johtaisi huomattavasti yksinkertaisempaan valmistusprosessiin.

Liuosfaasissa karbeeni-metalli-amidien CT-siirtymät ovat usein selvästi solvatokromisia, eli liuotinympäristö vaikuttaa emittoidun valon aallonpituuteen.^{39,40,43} Absorptiopiikit ovat negatiivisesti solvatokromisia – ne sinisiirtyvät liuottimen polaarisuuden kasvaessa –, kun taas emissiot ovat positiivisesti solvatokromisia.^{39,42} CMA-yhdisteiden dipolimomentti muuttuu varauksensiirtoluonteen takia fotonien ja sähkövirran luomissa virittymisissä hyvin suuresti. Perustilan dipolimomentti on noin 8–17 D luokkaa, kun taas CT-tilojen dipoli on huomattavasti pienempi ja usein vastakkaissuuntainen.^{34,40,46} Pooliset liuottimet stabiloivat poolista molekyyliä enemmän kuin poolittomat. Tällöin perustilan järjestykseen jääneet liuotinmolekyylit nostavat pystysuorien virittymien energiaa ja aiheuttavat absorptioiden negatiivisen solvatokromisuuden. Huoneenlämmössä liuotinmolekyylit voivat ajastaan uudelleenjärjestäytyä stabiloidakseen pidempi-ikäistä virittyntä tilaa, jolloin sen energia laskee ja emittoidun valon aallonpituus punasiirtyy.^{34,46} Virittyneiden tilojen pienemmän dipolimomentin takia myös tämä stabiloiva efekti ja siten syntyvä punasiirtymä ovat pienempiä.⁴³ Isäntä-vierasrakenteen uudelleenjärjestäytyminen on huomattavasti hitaampaa, kuin CMA:n luminesenssi, joten polaarisen liuottimen uudelleenjärjestäytymisestä syntyvää aikariippuvaista punasiirtymää ei havaita.⁵² Elektrostaattisten vuorovaikutuksien takia polaarinen isäntämateriaali kuitenkin nostaa CT-emissioiden energiaa koko aikavälillä, mahdollistaen valon värin muokkaamisen CMA-yhdistettä vaihtamatta.⁴³ Kiinteässä faasissa CMA-molekyyliä läheisesti ympäröivä materiaali estää myös ligandi-ligandi-kulman kääntymisen ja siten liuoksessa havaittavan viivästyneen komponentin energian alenemisen.⁴¹ Ympäristön polaarisuuden itsessään ei nähdä vaikuttavan huomattavasti ISC:n nopeuteen.⁴³

4.4. Metallin vaikutukset

Tähän mennessä CMA-yhdisteiden fotoluminenssia on havaittu kulta- kupari- ja hopeakomplekseilla.^{33,34,39,41} Näistä monesta on valmistettu myös toimivia OLED-laitteita. Eri metallikeskusten tuottamilla yhdisteillä on useita samanlaisuuksia, mutta myös huomionarvoisia eroja. CAAC–kulta–halidien emissiopeikki on hyvin riippuvainen käytetystä halidista, siirtyen kloridiligandin 412 nm:stä jodidin 516 nm:iin. Kupariyhdisteillä samanlaista riippuvuutta ei huomata, vaan muutos on alle 10 nm:ä ^{Ad}CAAC–Cu–Cl:n piikistä aallonpituudella 453 nm.³⁶ Vertailtavia tuloksia CAAC–hopea–halidiyhdisteille ei ole löydettävissä. CMA-yhdisteitä tutkiessa on huomattu, että rakenteeltaan vastaavien hopea- ja kultayhdisteiden geometriset arvot ovat hyvin samanlaisia. Kuparin yhdisteet voivat kuitenkin poiketa näistä selvästi. Metallin valinta ei myöskään muuta merkittävästi tai ennustettavasti emittoitun valon väriä.^{39,41,51} Erot näkyvät kuitenkin CMA-yhdisteiden absorptiovakioissa, joiden huomataan muuttuvan selvästi käytetyn metallin mukaan. Kupariyhdisteiden CT-siirtymien vahvuudet ovat noin puolet vastaavien kultayhdisteiden oskillaattori- vahvuuksista ja hopeayhdisteiden absorptiot ovat huomattavan heikkoja kumpaankin verrattuna. Vahvuudet seuraavat samaa järjestystä kuin metallien kontribuution suuruus siirtymiin – kullan orbitaalit osallistuvat eniten ja hopean vähiten.^{39,40}

OLED-materiaalien, jotka sisältävät raskaampia metalleja, emissiomekanismit perustuvat usein spin–ratakytkennän (Spin–Orbit Coupling, SOC) mahdollistamiin efekteihin kuten fosforesenssiin.^{1,48} SOC suurenee eksponentiaalisesti atomin ytimen varauksen suurentuessa ja siten järjestysluvun kasvaessa.⁵³ Kuparin spin–ratakytkentäefektin on kuitenkin laskettu olevan CMA-yhdisteissä suurin, vaikka kupari on kolmesta alkuaineesta kevyin. Tätä voidaan selittää kullan ja hopean suuremmalla kidekenttäsilpoutumisella, joka johtaa metallien orbitaalien pienempään kontribuutioon ligandikeskeisiin orbitaaleihin.⁴⁸ CMA-yhdisteissä spin–ratakytkennän varauksensiirtoluonteisten tilojen välillä on kuitenkin arvioitu olevan hyvin pientä, johtuen niiden samanlaisesta symmetriasta, eikä se täten vaikuta suoraan siirtymien nopeuteen.^{48,50} Kultakeskusten yhdisteiden säteilyn nopeusvakiot ovat kertaluokkaa isommat kuin vastaavien kuparikeskusten ja hopeayhdisteiden emissiodien eliniät ovat kultaakin lyhyemmät.^{39,42} SOC voi kuitenkin sekoittaa CT-tiloja lokaalien virittyneiden tilojen kanssa, edesauttaen esimerkiksi fosforoivaa purkautumista.⁴⁶ Lisäksi Eng *et al.*⁴⁸ raportoivat, että pienempien metallien yhdisteissä ligandien lokaalit virittyneet tilat ovat energialtaan lähempänä CT-siirtymien energiaa, minkä he esittävät mahdollistavan niiden osallistumisen systeemien välisiin siirtymiin. Kun suora siirtymä $^3CT \leftrightarrow ^1CT$ on todennäköinen, tämä epäsuora reitti on kuitenkin sen nopeudelle haitallinen, mikä vaikuttaisi eniten kuparin tapauksessa, jossa metalli on kevyt, mutta SOC suurta. Hopean tapauksessa he uskovat spin–ratakytkennän olevan niin heikkoa, että ISC kulkee pääasiallisesti lokaalien tilojen kautta. Kulta- ja kupariyhdisteiden tapauksessa on usein huomioitu, että lokaalien virittymien vaikutus on vähäistä ja CT-tilojen energian muutokset matriisiolosuhteita muokatessa eivät tuo huomionarvoisia eroja.^{42,43}

4.5. Ligandien vaikutukset

Aiemmin kuvassa 10 esitettiin kirjallisuudesta löytyneitä CAAC-ligandeja, joita on käytetty emittoivia yhdisteitä tutkiessa. Karbeenin osallistuminen CT-luminesenssiin keskittyy lähes täysin karbeenihiilelle ja keskusrenkaalle. Karbeeniin kiinnittyneiden substituenttien koko vaikuttaa olevan suurin tekijä eri vaihtoehtojen välillä. Esimerkiksi Et_2CAAC ja Me_2CAAC voivat tuottaa bis(karbeeni)metalli-ryhmiä, joissa kaksi karbeenia yhdistyy samaan metallikeskukseen, kun taas suurempaa AdCAAC :a käyttäessä vastaavia yhdisteitä ei löydetä.³³ Karbeenin keskeiseen renkaaseen kiinnittyneiden ryhmien steerisen esteen on todettu myös lisäävän materiaalien valotehoa huomattavasti.^{33,34} Hamze *et al.* esittävät tämä johtuvan siitä, että suurempi steerinen este pienentää säteilemättömien purkautumisten nopeutta. Karbeeniligandin koko suojelee yhdisteen keskelle sijoittuneita virittyviä molekyylien välisiltä efekteiltä, kuten tripletti-tripletti-tuhoutumisilta tai hiilidioksidin tai vesimolekyylien aiheuttamalta rappeutumiselta.³⁴ AdCAAC :n tehokkuuden halidiyhdisteissä on tosin esitetty tulevan myös siitä, että se estää molekyylin geometrian vääristymisen virittyneissä tiloissa.^{33,36} Vertailukelpoisia tuloksia CAAC-ligandin vaikutuksesta muihin kuin kupariyhdisteihin on rajallisesti. Myös muunlaisia epätavallisia ligandeja, kuten Adamantyyli- ja 2,6-diisopropyylifenyylisubstituoituja N-heterosyklisiä amidokarbeeneja on käytetty samantyyllisissä emittoivissa yhdisteissä, vaikka näitä ei yleensä kutsuta CMA-nimellä.^{39,54}

Karbeenia vastapäinen ligandi määrittää emittoivien siirtymien luonteen. Aiempien halidien ja pseudohalidien mekanismi keskittyy metalli-ligandi-varauksensiirtoon, kun taas CMA-yhdisteessä metallin osuus on huomattavasti pienempi.³³ CMA:n toimintaan kuuluu siksi, että amidin on toimittava hyvänä π -luovuttajana. Amidia vaihtamalla on pystytty muokkaamaan elektroninluovuttajaominaisuuksia ja siten luomaan tehokkaita yhdisteitä, joiden emissioaallonpituus voidaan valita lähes koko näkyvän valon spektrin laajuudelta.^{33,38,40,42} On löydetty myös yhdisteitä, jotka pystyvät tuottamaan valkoista valoa.⁴⁰ Tarkasteluissa on kuitenkin runsaasti muuttujia ja tämän takia on vain rajallisesti tuloksia, joiden pohjalta pystyttäisiin tekemään johtopäätöksiä amiinin rakenteen vaikutuksista CMA-yhdisteiden toimintaan.

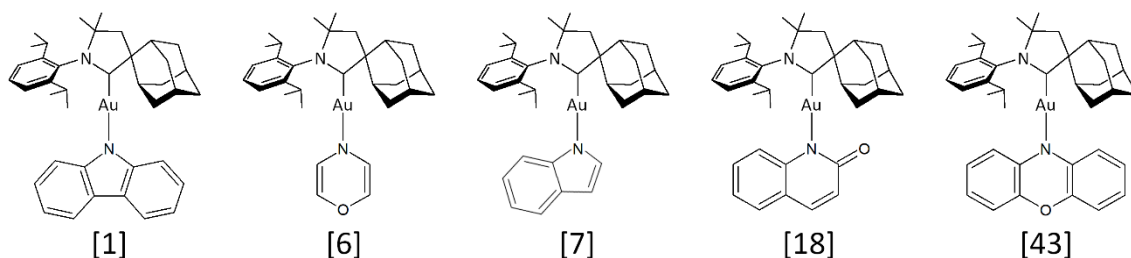
5. Tutkimuksen lähtökohta

Tämän työn tarkoituksena on saada enemmän tietoa amiinin rengasrakenteen vaikutuksista CMA-yhdisteiden niihin ominaisuuksiin, jotka ovat tärkeitä OLED-materiaalin toiminnan kannalta. Näitä ovat esimerkiksi orbitaalien energiat ja muodot, elektroniset siirtymät sekä molekyylin sisäinen varausjakauma. Toistaiseksi on julkaistu vain rajallisesti tietoa, jonka avulla amiinirenkaita voisi vertailla keskenään. Jos saadaan käsitys siitä, mitkä ominaisuudet amiiniligandilta vaaditaan, uusien toimivien materiaalien suunnitteluun saadaan uusia työkaluja.

5.1. Laskennalliset menetelmät

Tutkimus perustuu kvanttimekaanisiin laskuihin käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa (Density Functional Theory, DFT) perustilan tutkimiseen ja aikariippuvaista tiheysfunktionaaliteoriaa (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) Tamm-Dancoff-approksimaatiolla virittyneiden tilojen tutkimiseen. Tamm-Dancoff-approksimaation uskotaan tuottavan vain pienen virheen siirtymiin, jotka ovat CT-luonteisia, mutta se parantaa arviota triplettilojen energioista huomattavasti.^{55,56} Kaikissa laskuissa pyrittiin käyttämään samaa funktionaalia ja kantajoukkoa, jotta niistä saadut tulokset olisivat vertailukelpoisia. Sopivan metodin valitsemiseksi vertailtiin muutaman molekyylin ominaisuuksia eri teorian tasoilla. Vaihtoehtoiksi valittiin CAM-B3LYP-funktionaali yhdessä def2-SVP-kantajoukon kanssa sekä MN15-funktionaali def2-TZVP-kantajoukolla. Näitä funktionaaleja ja kantajoukkoja on käytetty aikaisemminkin jalometalliyhdisteiden fotofysikaalisten ominaisuuksien tutkimiseen.^{38,57–59} Coulomb-vaimennettu CAM-B3LYP on pätevä arvioimaan siirtymiä, joissa orbitaalien päällekkäisyys on pientä, kuten CMA-yhdisteiden varauksensiirto-tiloilla.⁶⁰ MN15 on suhteellisen uusi funktionaali, jonka on todettu olevan tarkka kultaryhmän metallien yhdisteiden mallintamiseen ja pystyvän arvioimaan hyvin ei-kovalenttisia sidoksia, termodynaamisia arvoja ja siirtymäenergioita.⁶¹ Yhdessä laajan kantajoukon kanssa, se on kuitenkin laskennallisesti huomattavasti raskaampi. Samantyylisten laskujen huomattiin kestävän jälkimmäisellä menetelmällä 10–15 kertaa kauemmin. Vertailun tarkoituksena oli pääasiassa selvittää menetelmien antamien tulosten ero. Jos erot ovat pieniä, ei raskaamman teorian käyttämiselle ole tarvetta. Tarkasteluun valittiin viisi yhdistettä, jotka optimoitiin perustilalla ja joille laskettiin pystysuorien virittymien energiat TD-DFT:llä (Taulukko 1).

Taulukko 1: Testijoukon lasketut arvot vertailtavilla menetelmillä. Karbatsoli [1], 1,4-oksatsiini [6], Indoli [7], 2-kinolinoni [18] ja Fenoksatsiini [43]. Numerointi viittaa yhdisteisiin liitteen 1 mukaisesti.



CMA	Metodi	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Ero (eV)	C-Au-N kulma (°)	C-(Au)-N etäisyys (Å)	Dipolimomentti (D)	S ₁ energia (eV)	T ₁ energia (eV)	S ₁ –T ₁ ero (eV)
[1]	CAM-B3LYP	-5,726	-0,430	5,296	177,672	4,049	11,608	3,456	3,177	0,280
	MN15	-5,426	-1,145	4,282	175,516	3,977	10,461	3,069	2,768	0,301
	Ero	0,300	-0,714	-1,014	-2,156	-0,073	-1,147	-0,388	-0,409	0,021
[6]	CAM-B3LYP	-4,308	-0,157	4,151	178,686	4,008	9,686	2,589	1,766	0,823
	MN15	-4,225	-0,864	3,361	173,423	3,942	8,329	2,468	1,593	0,876
	Ero	0,083	-0,707	-0,789	-5,262	-0,066	-1,358	-0,120	-0,173	0,053
[7]	CAM-B3LYP	-5,722	-0,393	5,329	178,330	4,045	11,482	3,556	3,285	0,271
	MN15	-5,427	-1,115	4,312	174,563	3,980	10,168	3,127	2,853	0,275
	Ero	0,295	-0,721	-1,017	-3,767	-0,065	-1,315	-0,428	-0,432	0,003
[18]	CAM-B3LYP	-6,275	-0,302	5,973	177,641	4,082	8,461	3,930	3,854	0,076
	MN15	-5,978	-1,074	4,903	178,017	4,011	7,952	3,536	3,496	0,041
	Ero	0,297	-0,773	-1,070	0,376	-0,071	-0,509	-0,394	-0,359	-0,035
[43]	CAM-B3LYP	-5,031	-0,401	4,630	177,617	4,061	11,186	2,788	2,487	0,301
	MN15	-4,796	-1,115	3,681	177,156	3,988	10,012	2,486	2,134	0,353
	Ero	0,235	-0,714	-0,949	-0,461	-0,074	-1,175	-0,302	-0,354	0,052
Erojen ka.:		0,242	-0,726	-0,968	-2,254	-0,070	-1,100	-0,326	-0,345	0,019

Metodin valinta vaikuttaa jonkin verran yhdisteen geometriaan, kuten C–Au–N-linjan taipumiseen. Oletettavasti tämä johtuu funktionaalien ja laajemman kantajoukon kyvystä ottaa paremmin huomioon ligandien väliset vuorovaikutukset. Tärkeimmät erot ovat kuitenkin energioissa. Metodin vaihto vaikuttaa varsinkin energioihin. MN15-funktionaali ja laajempi kantajoukko stabiloivat LUMO-energiaa huomattavasti johtaen siihen, että ko. menetelmällä laskettu HOMO–LUMO-ero on keskimäärin lähes 1 eV pienempi. Metodin vaihto ei näytä muuttavan HOMOn energiaa yhtä merkittävästi.

Tulosten perusteella laskuihin valittiin MN15-funktionaali ja def2-TZVP-kantajoukko.^{62,63} Lisäksi kulta-atomin 60:lle ensimmäiselle sisäkuoren elektronille käytettiin ECP-pseudopotentiaaleja.⁶⁴ Molekyylien rakentamiseen ja tuloksien visualisointiin käytettiin GaussView 6 ohjelmaa ja laskut suoritettiin Gaussian 16:lla.^{65,66} Orbitaalien peittointegraalien laskeminen ja absorptiospektrin visualisointi tehtiin Multiwfn-ohjelmalla, samoin kuin metalliatomien molekyyliorbitaali-kontribuutioiden arviointi Mullikenin menetelmällä.^{67,68}

5.2. Tutkimusmenettely

Amiiniligandeiksi valittiin lähinnä pieniä ja keskikokoisia syklisiä amiineja. Karbeeniligandia ei muutettu ja metallikeskuksena käytettiin kaikissa yhdisteissä kultaa. Tavoitteena oli saada hyvää vaihtelua amiinirenkään rakenteen, tyydyttyneisyyden ja renkaassa olevien heteroatomien sijaintien suhteen. Muutamassa tapauksessa renkaan muotoa ohjattiin lisäämällä siihen karbonyyliryhmiä. Tässä työssä tutkittiin yhteensä 50:n amiinin CMA-yhdisteet. Nämä amiinit on numeroitu ja listattu taulukkoon 2 Irtonaisten amiinien rakenteet on esitetty liitteessä 1. Jatkossa CMA-yhdisteisiin viitataan usein vain amiinin nimellä ja tällä numeroinnilla.

Taulukko 2: Työssä tarkastellut amiiniligandit liitteen 1 mukaisesti numeroituna

#	Ligandi	#	Ligandi
[1]	Karbatsoli	[26]	4,7-dihydro-1 <i>H</i> -disyklopenta[<i>b,d</i>]pyrroli
[2]	Atsiridiini	[27]	Dodekahydro-1 <i>H</i> -karbatsoli
[3]	Atsetidiini	[28]	2,3,4,5,6,7,8,9-oktahydro-1 <i>H</i> -karbatsoli
[4]	1 <i>H</i> -pyrroli	[29]	3,4,5,6,7,9-heksahydro-2 <i>H</i> -karbatsoli
[5]	1,4-dihydropyratsiini	[30]	3,6,7,9-tetrahydro-2 <i>H</i> -karbatsoli
[6]	4 <i>H</i> -1,4-oksatsiini	[31]	3,4,4a,4b,5,6,7,9-oktahydro-2 <i>H</i> -karbatsoli
[7]	1 <i>H</i> -indoli	[32]	9 <i>H</i> -pyrido[2,3- <i>b</i>]indoli
[8]	4-atsaindoli	[33]	9 <i>H</i> -pyrido[3,4- <i>b</i>]indoli
[9]	5-atsaindoli	[34]	5 <i>H</i> -pyrido[4,3- <i>b</i>]indoli
[10]	6-atsaindoli	[35]	5 <i>H</i> -pyrido[3,2- <i>b</i>]indoli
[11]	7-atsaindoli	[36]	9 <i>H</i> -pyrrolo[2,3- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dipyridiini
[12]	2 <i>H</i> -isoindoli	[37]	9 <i>H</i> -pyrrolo[2,3- <i>c</i> :5,4- <i>c'</i>]dipyridiini
[13]	6 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>b</i>]pyratsiini	[38]	5 <i>H</i> -pyrrolo[3,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]dipyridiini
[14]	6 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>d</i>]pyridatsiini	[39]	5 <i>H</i> -pyrrolo[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dipyridiini

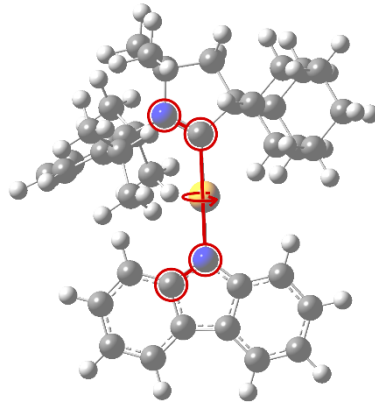
#	Ligandi	#	Ligandi
[15]	2 <i>H</i> -bentsotriatsoli	[40]	1,6-dihydropyrrolo[3,4- <i>f</i>]indoli
[16]	1,5-dihydrokinoliini	[41]	1,4-dihydropyrrolo[3,2- <i>b</i>]indoli
[17]	1,5-dihydro-1,5-naftyridiini	[42]	5,10-dihydrofenatsiini
[18]	Kinolin-2(1 <i>H</i>)-oni	[43]	Fenoksatsiini
[19]	5,6-dihydrokinolin-2(1 <i>H</i>)-oni	[44]	Dipyrrolo[3,2- <i>c</i> :2',3'- <i>g</i>]karbatsoli
[20]	Kinolin-4(1 <i>H</i>)-oni	[45]	Dipyrrolo[2,3- <i>c</i> :3',2'- <i>g</i>]karbatsoli
[21]	4,6-dihydro-2 <i>H</i> -dipyrrolo[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>d</i>]pyrroli	[46]	13 <i>H</i> -dibentso[<i>a,i</i>]karbatsoli
[22]	4,7-dihydro-1 <i>H</i> -dipyrrolo[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrroli	[47]	6 <i>H</i> -dibentso[<i>b,h</i>]karbatsoli
[23]	6,7-dihydro-1 <i>H</i> -dipyrrolo[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>d</i>]pyrroli	[48]	7 <i>H</i> -dibentso[<i>c,g</i>]karbatsoli
[24]	4,5-dihydro-3 <i>H</i> -disyklopenta[<i>b,d</i>]pyrroli	[49]	2-atsa-adamantaani
[25]	4,6-dihydro-2 <i>H</i> -disyklopenta[<i>b,d</i>]pyrroli	[50]	2,4,6,8,9,10-heksa-atsa-adamantaani

CMA-yhdisteet rakennettiin kokonaisina molekyyleinä, jonka jälkeen niiden perustilat optimoitiin valitulla metodilla. Perustilan geometria on kaikilla tutkituilla ligandeilla lähellä koplanaaria asetelmaa. Useilla molekyyleillä on eri konformaatioita, jotka ovat energialtaan hyvin lähellä globaalia minimiä. Näissä amiini voi olla esimerkiksi peilautunut tai kääntynyt 180° C–Au–N-akselin ympäri. Oletamme kuitenkin toistaiseksi, että nämä konformaatiot toimivat keskenään hyvin samantapaisesti, joten niitä ei käsitellä tässä työssä. Optimoitujen perustilojen HOMO- ja LUMO-energiat ja orbitaalien geometriat otettiin tarkasteluun. Joissakin tapauksissa katsottiin aiheelliseksi tarkastella myös muita rajaorbitaaleja, jotka esitellään, kun ne ovat huomionarvoisia. Optimoituja geometrioita käyttäen tehtiin TD-DFT-laskut, joilla tutkittiin ns. pystysuorat virittymiset ilman geometrian relaksoitumista. Yhdisteiden ja eri tilojen varausjakaumia tarkasteltiin kuvaamalla molekyylien elektrostaattiset potentiaalit (Electrostatic Potential, ESP) graafisesti. Potentiaalien muutoksia siirtymissä ja eroja singletti- ja triplettilojen välillä tutkittiin laskemalla siirtymien ja perustilan väliset erotukset. Lisäksi molekyylien eri tiloista määritetään dipolimomentit ja Mulliken-varaukset. Mulliken-varausten tiedetään olevan vahvasti riippuvaisia käytetystä kantajoukosta, joten ilman vertailupohjaa nämä tulokset ovat parhaimmillaan kvalitatiivisia. Muutaman molekyylin virittyneet tilat optimoitiin TD-DFT:llä alimpaan singletti- ja triplettilaan. TD-DFT on mahdollisesti epätarkka menetelmä geometrian optimointiin ja aliarvioi usein varsinkin polaarisia sidoksia.⁶⁹ Sen toivotaan kuitenkin antavan vertailukelpoisen kuvan relaksoituneiden virittyneiden tilojen rakenteesta. Sekä perustilalla että virittyneillä tiloilla optimoiduista geometrioista kerättiin myös joitakin arvoja kuten C–Au–N-kulma, C–Au–N-kulma, Au–N-etäisyys ja ligandien välinen torsioikulma. Näitä on tarkoitettu käyttäen kirjallisuudessa esitettyjen teorioiden tarkasteluun.^{41,45,50} Laskuissa ei otettu huomioon liuosefektejä tai yhdisteiden kiderakennetta.

6. Perustilan geometriaan vaikuttavat tekijät

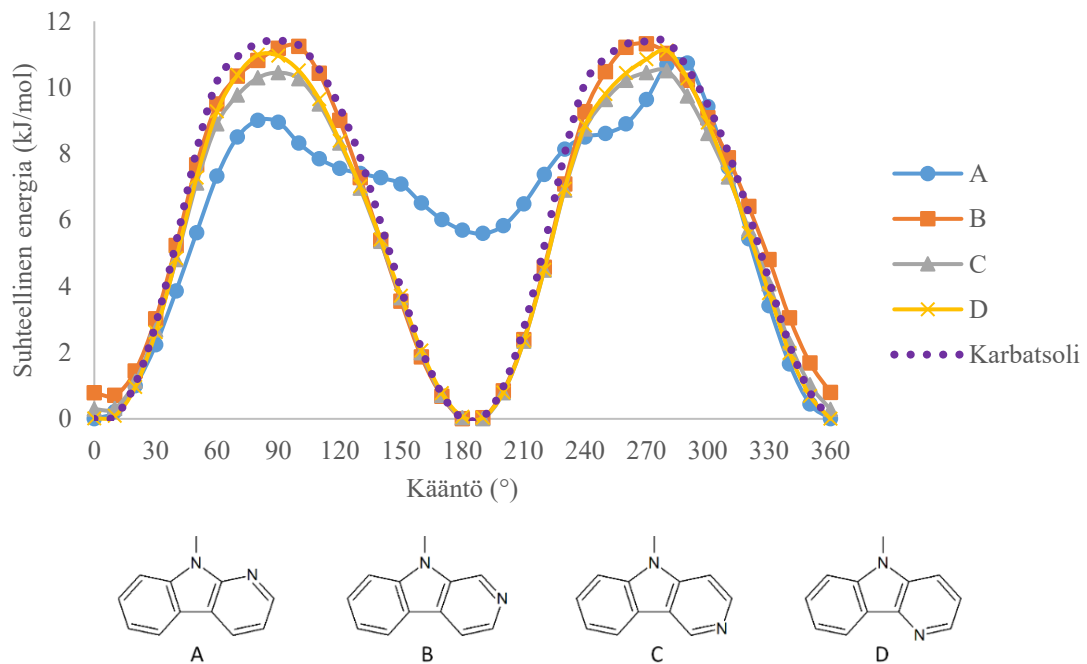
Tässä työssä katsottiin aiheelliseksi tarkastella geometriaa optimoidessa koko ligandi-ligandi-käännön potentiaalienergiäkäyrä, jotta mahdolliset minimi- ja maksimit muissa kuin tasomaisessa konformaatioissa voidaan löytää. Kaikki tutkitut amiinit ottavat kuitenkin koosta ja tyydyttyneisyydestä riippumatta koplanaarin aseman, ellei niiden steerinen este tee tätä mahdottomaksi. Amiiniligandi ei voi ulottua kovin paljoa kultaan kiinnittyvän typen ohi, koska sen on mahdollista paikalleen CAAC-ryhmän alla, mikä vääntää esimerkiksi 13*H*-dibentso[*a,i*]karbatsolin [46] – jonka ulommat renkaat ylettyvät typen ohi – pois tasomaisesta asemasta. Alimman energian konformaatioita etsiessä saatiin samalla suuntaa antavaa tietoa ligandi-ligandi-pyörähdysten aktivaatioenergioista. Tuloksista voidaan päätellä, että ligandi-ligandi -sidoksen pyörähdysten aktivaatioenergiaan vaikuttavat huomattavasti hylkimis- ja vetovoimat amiinin ja CAAC-ryhmän bentseenirenkään isopropyyliryhmien välillä. Tästä syntyy karbatsolin ja yksinkertaisten renkaiden tapauksessa energiamaksimi noin 90° käännön kohdalla. Joillakin yhdisteillä kuitenkin huomataan, että tämä on yhdistelmä kahta energiavallia, jotka vastaavat ligandin vastakkaisten reunojen liikkumista kummankin isopropyyliryhmän ohi. Tämä näkyy esimerkiksi kuvan 16 yhdisteellä A [36]. Myös adamantaaniryhmällä on osuus, joka on vaikeampi havaita, mutta tulee esille, kun amiini on selvästi epäsymmetrinen tai sisältää ryhmiä, jotka vetävät sitä voimakkaasti puoleensa.

Kummassakin tapauksessa vuorovaikutus on pääasiassa amiinin ja karbeeniligandin vetyatomien välistä. Positiiviset osittaisvaraukset lähellä CAAC-ryhmää vaikuttavat tästä syystä korostavan repulsiota ja negatiiviset osittaisvaraukset alentavan pyörähdysten energiavallia. Esimerkkeinä voidaan käyttää joitakin karbatsolin kaltaisia yhdisteitä. Kuvissa 15 ja 16 on aiemmin alemmalla teorian tasolla lasketut potentiaalienergiäkäyrät ligandi-ligandi käännölle yhdisteille 32–35 ja 36–39 vastaavasti. Jälkimmäiselle tehtiin sama tarkastelu myös laajemmalla kantajoukolla. Kääntö mitataan alkaen ligandien koplanaarista asennosta ja epäsymmetristen ligandien tapauksessa siitä, jossa pyridiinirengas on adamantaaniryhmän puolella (kuva 14).

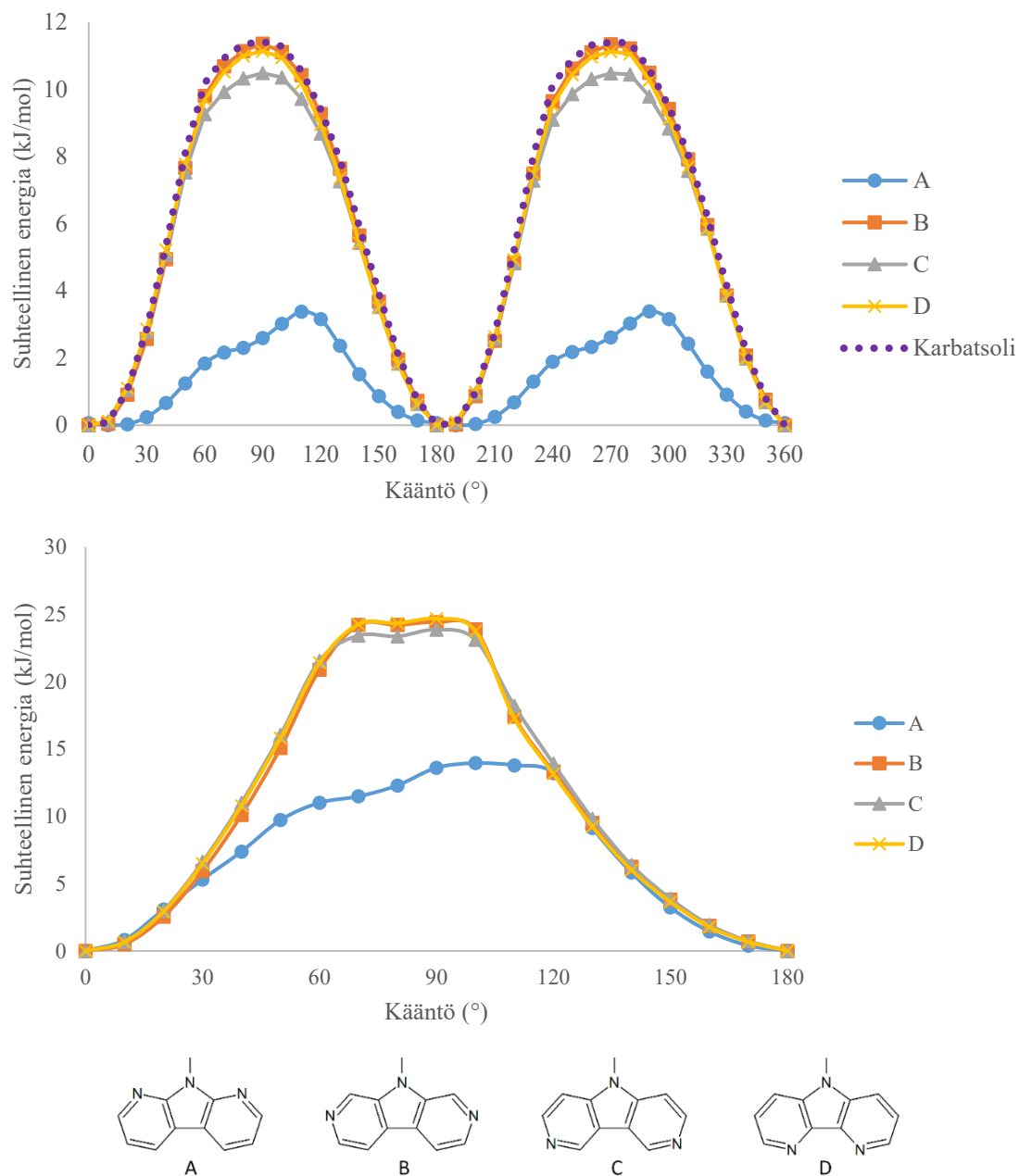


Kuva 14: Ligandi-ligandi-torsiokulman määrittämiseen käytetyt atomit. Muilla amiineilla valinta tehtiin vastaavasti.

Kuvassa 15 on esitetty pyörähdyksen potentiaalienergiäkäyrä yhdisteille 32–35 ja kuvassa 16 yhdisteille 36–39. Pyridoindoli A [32], jossa typpi atomi on hyvin lähellä adamantaaniryhmää, suosii selvästi yhtä konformaatiota, kun taas muut toimivat lähes symmetrisen karbatsolin tapaan



Kuva 15: Pyridoindolien [32–35] suhteellinen energia ligandi-ligandi-kulman suhteen (CAM-B3LYP/def2-SVP)



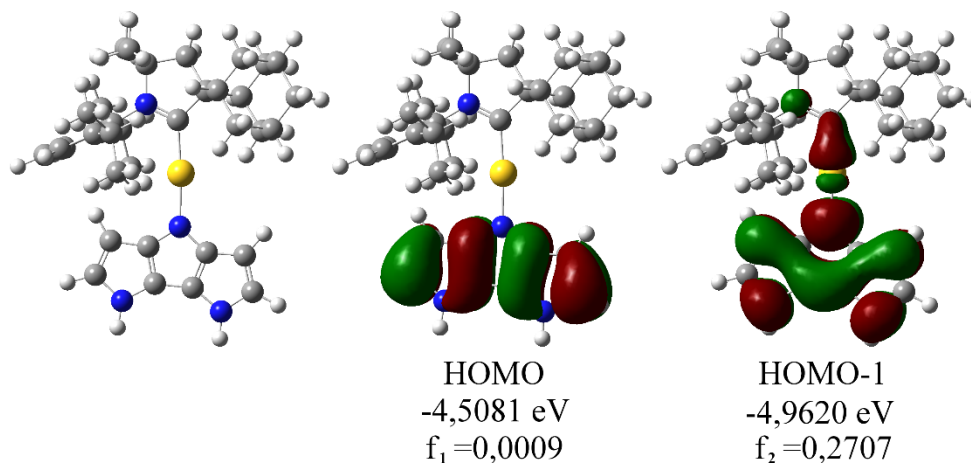
Kuva 16: Pyrrolo-dipyridiinien [36–39] suhteellinen energia ligandi-ligandi-kulman suhteen (Yllä CAM-B3LYP/def2-SVP, alla MN15/def2-TZVP)

Yhdisteiden 36–39 amiiniosat ovat symmetrisiä, joten niiden potentiaali muuttuu symmetrisesti. Tämän takia ja laskentaresurssien säästämiseksi korkeammalla teorian tasolla tarkasteltiin vain 180° kääntöä. Energiamaximi näillä karbatsolin kaltaisilla yhdisteillä on alemmalla teorian tasolla alle 12 kJ/mol, joka vastaa etaanin C–C-sidoksen kierrähdystä.⁷⁰ MN15-funktionaali kuitenkin arvioi

aktivaatioenergian noin kaksinkertaiseksi. Kaikissa tarkasteluissa lähimpänä CAAC-ligandia olevan typhen tuoma ero muihin on huomattava. Nähtävissä on myös pieni mutta säännöllinen energian alentuminen tyypillä C-asemassa.

7. Rajaorbitaalit

Tutkittujen yhdisteiden rajaorbitaalit noudattavat pääpiirteittäin tähän asti tunnettujen CMA-yhdisteiden mallia. Ylimmät miehityt rajaorbitaalit ovat lokalisoituneet amiinille ja LUMO karbeenille. Karbatsolin tapauksessa huomattavin päällekkäisyys on HOMO:n ja LUMO:n välistä ja sijoittunut kultakeskuksen kohdalle ja siihen kiinnittyneille hiili- ja typpi-atomeille. Muilla amiineilla katsottiin kuitenkin aiheelliseksi tutkia muitakin rajaorbitaaleja. Laskuista huomataan, että CT-luonteisten siirtymien oskillaattorivahvuus riippuu siihen osallistuvien orbitaalien muodosta ja niiden päällekkäisyydestä. Joissakin tapauksessa yhdisteen HOMO-LUMO-siirtymän oskillaattorivahvuus on huomattavan pieni. Näillä yhdisteillä voi kuitenkin olla muita rajaorbitaaleja, usein esimerkiksi HOMO-1, jota ovat geometrialtaan optimaalisempia ja osallistuvat voimakkaampiin siirtymiin. Kuvassa 17 on esimerkki tällaisesta yhdisteestä.

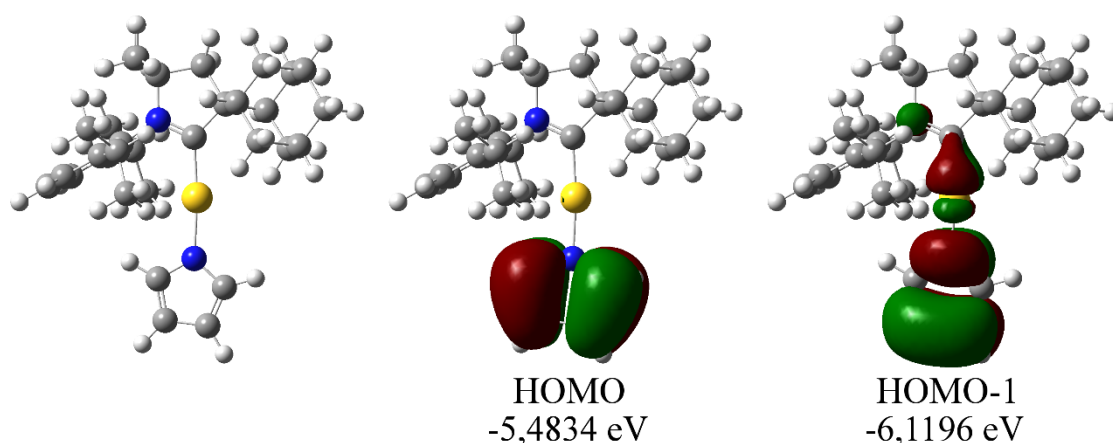


Kuva 17: 4,7-dihydro-1*H*-dipyrrolo[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrolin [22] HOMO ja HOMO-1 sekä niiltä LUMOLle lähtevän siirtymä oskillaattorivahvuudet

Orbitaalien välisen peittointegraalin kasvaminen johtaa keskimäärin suurempaan laskettuun oskillaattorivahvuuteen CT-siirtymissä. Näiden kahden arvon keskeinen korrelaatio ei kuitenkaan ole kovin suurta. Silmämääräisen vertailun perusteella ja verrattessa kullan suhteellisia kontribuutioita miehitettyihin orbitaaleihin (liite 2), voidaan kuitenkin ehdottaa, että amiinille lokalisoituneen orbitaalin on myös ulotuttava kullan päälle, jotta singlettisiirtymällä olisi huomattava oskillaattorivahvuus.

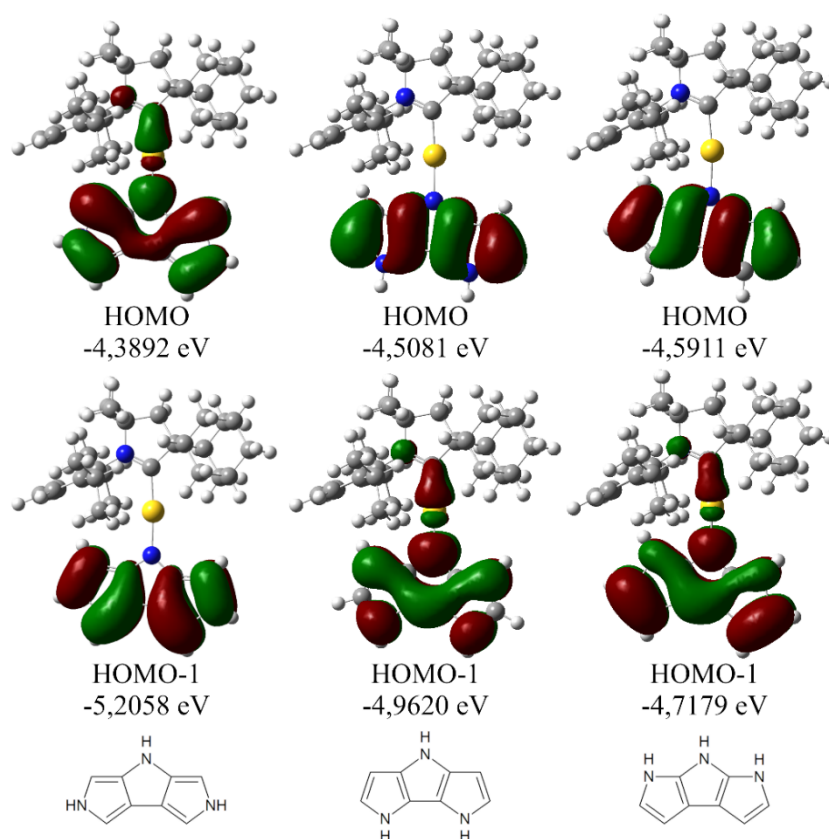
Useimmat tutkituista amiineista ovat tasomaisia, jolloin HOMO koostuu suurimmaksi osaksi amiinin π -systeemistä. Tästä syystä on järkevää, että rengasrakenteen konjugaatio vaikuttaa huomattavasti sen energiaan ja muotoon. Esimerkiksi vedyttyjen karbatsolien [27–31] vertailu näyttäisi, että HOMO jatkuu konjugaation suuntaan ja loppuu ensimmäiseen tyydyttyneeseen hiileen. Jos amiinit ovat pieniä tai niillä ei ole kiinnittävältä tyypeltä jatkuvaa konjugaatiota, HOMO:n elektronitiheys on keskittynyt suurimmaksi osaksi C–Au–N-sidoksille, lisäksi huomattavasti HOMO–LUMO-päällekkäisyyttä.

Pyrroli toimii hyvänä aromaattisena pohjana rengasmaiselle amiinille ja suurimman osan tutkituista amiineista voi ajatella perustuvan pyrroliin, johon on kiinnittynyt muita renkaita. Eräs tapa ymmärtää yhdisteiden rajaorbitaaleja on rakentaa monirenkaiset amiinit kiinnittävästä renkaasta alkaen ja huomioida, minkä muotoista orbitaalia uudet ryhmät stabiloivat. Pyrrolin HOMO:n merkki muuttuu kuljettaessa kohtisuorassa Au–N-sidokseen ja HOMO-1 on sidoksen suuntainen (kuva 18). Lisäksi jälkimmäisen peittointegraali LUMO:n kanssa on yli kaksinkertainen.



Kuva 18: Pyrroli-CMA:n HOMO ja HOMO-1

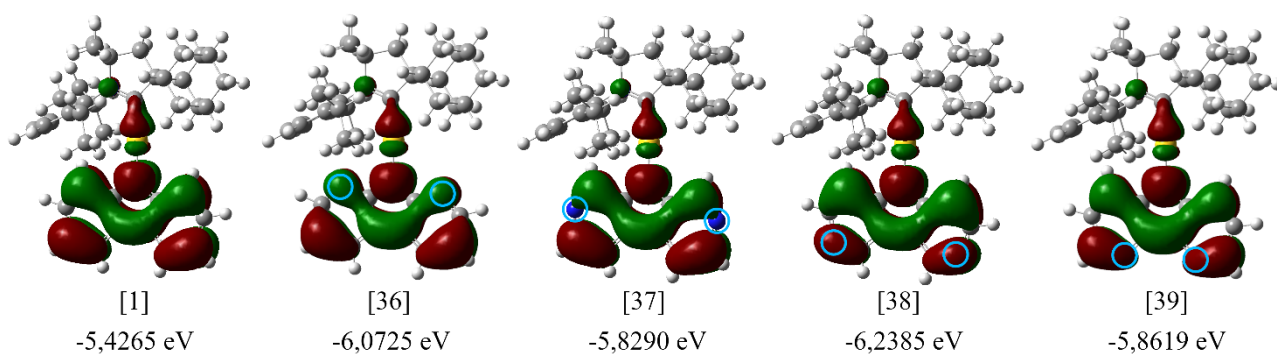
Voidaan katsoa, että karbatsolin [1] HOMO vastaa pyrrolin HOMO-1:tä ja siihen kiinnittyneet bentseenirenkaat ovat stabiloineet vaakasuoran orbitaalin HOMOa alemmaksi. Tämä stabilointi tapahtuu vain pyrrolin sivuilla ja siten isoindoli ja muut vastaavat yhdisteet säilyttävät orbitaalien järjestyksen. Se selittää esimerkiksi eron indolin [7] ja isoindolin [12] rajaorbitaalien välillä. Tarkemmin ottaen on todennäköistä, että efekti näkyy silloin, kun kiinnittävän typhen viereiset hiilet ovat mukana uudessa konjugaatiossa, koska ne osuvat pyrrolin HOMO-1:n solmukohtaan. Samanlainen tarkastelu antaa kvalitatiivisia tuloksi myös muille pyrrolista rakennettaville amiineille. 1H-oktahydrokarbatsoli [28] on käytännössä pyrroli, jonka sivuihin on kiinnittynyt tyydyttyneitä ryhmiä, jotka eivät stabiloi orbitaaleja huomattavasti. Dihydrodipyrrolopyrrolit [22] ja [23] koostuvat pyrroleista, jotka ovat asettuneet samanlaiset sivut vastakkain ja niiden orbitaalit pysyvät hyvin samannuotoisina (kuva 19). Amiinien HOMOt ja HOMO-1:t yhdistyvät vastaavien kanssa säilyttäen keskinäisen järjestyksensä. Yhdisteen 21 tapauksessa on todennäköistä, että keskimmäisen renkaan HOMO ja sivummaisten HOMO-1-orbitaalit vaikuttavat ristiin, jolloin energian muuttumista on vaikeampi ennustaa. Laskut kuitenkin osoittavat, että tässä tapauksessa vaakasuoran orbitaalin energia madaltuu huomattavasti ja orbitaalien järjestys muuttuu.



Kuva 19: Dihydrodipyrrolopyrrolien [21–23] HOMOt ja HOMO-1:t

7.1. Heteroatomit

Renkaan hiilien korvaaminen muilla, usein suhteessa elektronegatiivisemmilla alkuaineilla voi muuttaa sen ominaisuuksia huomattavasti. Renkaaseen lisättyjen typpiatomien vaikutusta voidaan arvioida esimerkiksi vertaamalla pyrrolodipyridiinejä [36–39] karbatsoliin (kuva 20). Karbatsoli ja pyrrolodipyridiinit ovat rakenteeltaan samanlaisia ja aromaattisia.



Kuva 20: Karbatsolin [1] ja pyrrolodipyridiiniinien [36–39] HOMOt ja niille lasketut energiat. Typpiatomien sijainnit ympyröity

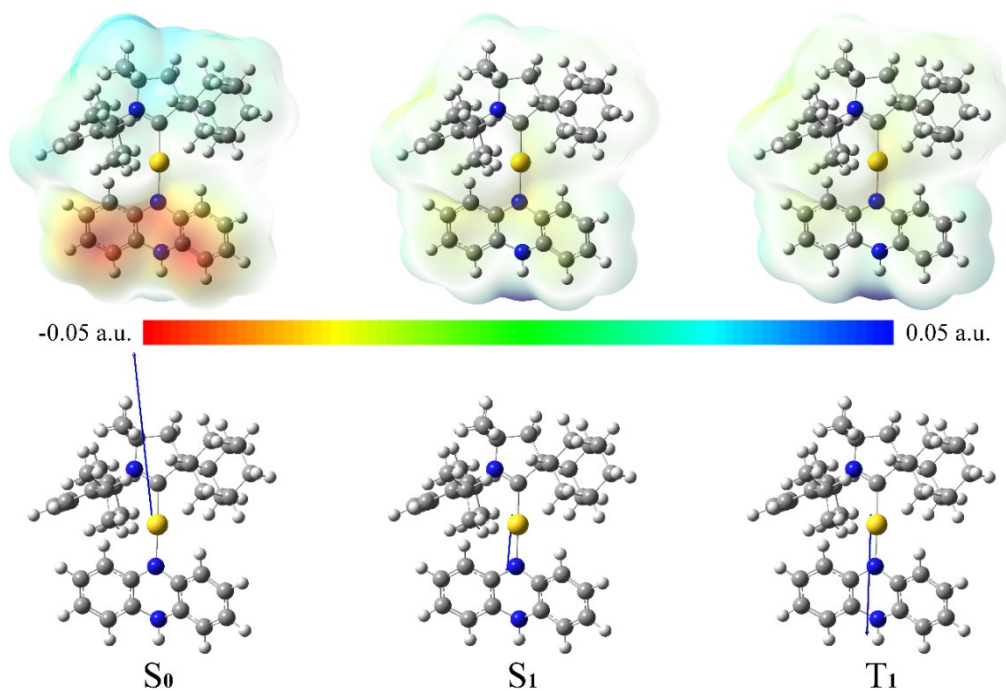
Huomataan, että elektronegatiiviset heteroatomit renkaassa vaikuttavat stabiloivan huomattavasti niitä molekyyliorbitaaleja, joihin ne osallistuvat merkittävästi ja että stabiloivan efektin suuruus vuorottelee viereisten sijaintien välillä. Yhdisteiden 36 ja 38 HOMO-energiat ovat alempia kuin yhdisteiden 37 ja 39. On mahdollista, että heteroatomien sijainti lähellä orbitaalin solmukohtia ei vaikuta orbitaalin energiaan yhtä paljoa. Atsaindolit [8–11] ja pyridoindolit [32–35] vaikuttavat toimivan samoin, mutta ne ovat vaikeampia tulkita. Eroja voi koittaa myös selittää orbitaalien kombinaatioiden avulla, kuten ennen. Pyridiinirenkaan ylimmät miehityt rajaorbitaalit eivät ole degeneroituja, kuten bentseenillä ja niiden suunnan takia on väliä, miltä renkaan sivulta pyridiini yhdistyy. Tämä johtaa eri asentojen välisiin eroihin orbitaalien vuorovaikutuksissa ja siten energioiden hajaantumiseen. Tätä on kuitenkin huomattavasti vaikeampi ennustaa ja tulkita. Kuvasta 20 nähdään, että kaikki yhdisteiden 36–39 HOMOt ovat huomattavan samannäköisiä toistensa ja karbatsolin HOMOn kanssa. Tästä voidaan kuitenkin myös päätellä, ettei pyridiinin suhteellisella asennolla ole samanlaista orbitaalien uudelleenjärjestelytaipumusta kuin huomattiin dihydrodipyrrolopyrrolien tapauksessa.

8. Elektroniset siirtymät

Perustilan optimoiduilla geometrioilla luotiin TD-DFT laskut, joilla määritettiin yhdisteiden kuusi alimman energian singletti- ja triplettilataa. Näistä valittiin tarkasteluun singlettisiirtymät, joiden oskillaattorivahvuudet ovat huomattavimmat sekä tripletit, joihin osallistuvat samat orbitaalit. Triplettsiirtymien oskillaattorivahvuudet ovat odotetusti nolliä, koska laskuissa ei huomioitu spin-ratakytkentää. On myös tarkoituksenmukaista jaotella yhdisteille löydetyt siirtymät niihin, joilla on ligandien välistä varauksensiirtoluonnetta ja niihin, jotka ovat lokaaleja eli amiinin sisäisiä.

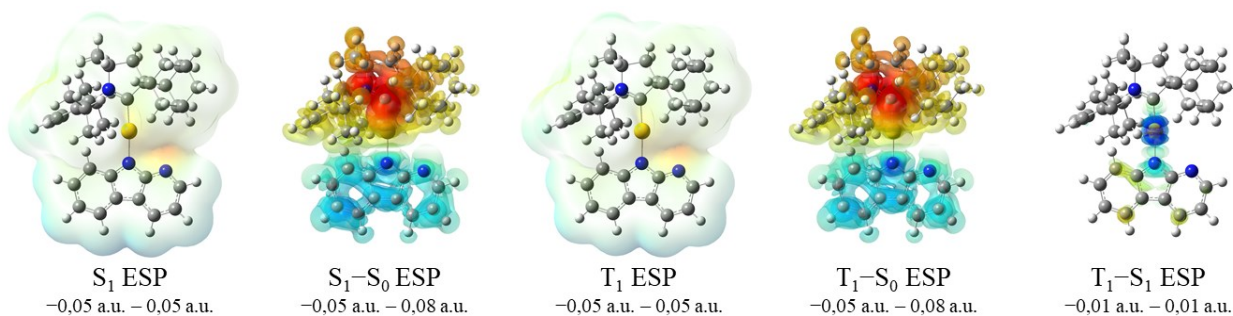
8.1. Varauksensiirto

Elektronien virittyessä karbeenin orbitaaleille, kummankin ligandin elektrostaattinen potentiaali neutraloituu selvästi ja molekyylin varausjakauma tasautuu. Joissakin tapauksissa amiinin varaus voi jopa muuttua hieman positiiviseksi. Kulta-atomi pysyy yleisesti kaikilla tiloilla neutraalina, mutta saa heikosti negatiivisen Mulliken-varauksen elektronin ollessa LUMOlla. Huomataan, että typpiatomit amiinin renkaassa pitävät kiinni elektronitiheydestä ja ne näkyvät selvästi punaisina ESP-kuvissa. Jos niihin on kiinnittynyt vetyjä, tämä näkyy suurempana positiivisuutena muihin vetyihin verrattuna. Liitteessä 2 on kuvattu tärkeimpien siirtymien potentiaalierotukset perustilaan, josta nämä muutokset näkyvät selvästi. Koska varausjakauma muuttuu, on myös odotettavissa, että siirtymät muuttavat molekyylin dipolimomenttia selvästi. Perustilalla dipolimomenttien suuruus vaihtelee amiinin rakenteesta ja erityisesti mahdollisten elektronegatiivisten heteroatomien sijainneista riippuen, mutta on noin 6–15 D välillä. CT-luonteisille virityksille on tavallista, että dipolimomentti vaihtaa suuntaa. Kuvassa 21 on käytetty esimerkkinä 5,10-dihydrofenatsiini-CMA:ta [42].



Kuva 21: 5,10-dihydrofenatsiinin [42] sähköiset potentiaalit ja dipolimomenttivektorit

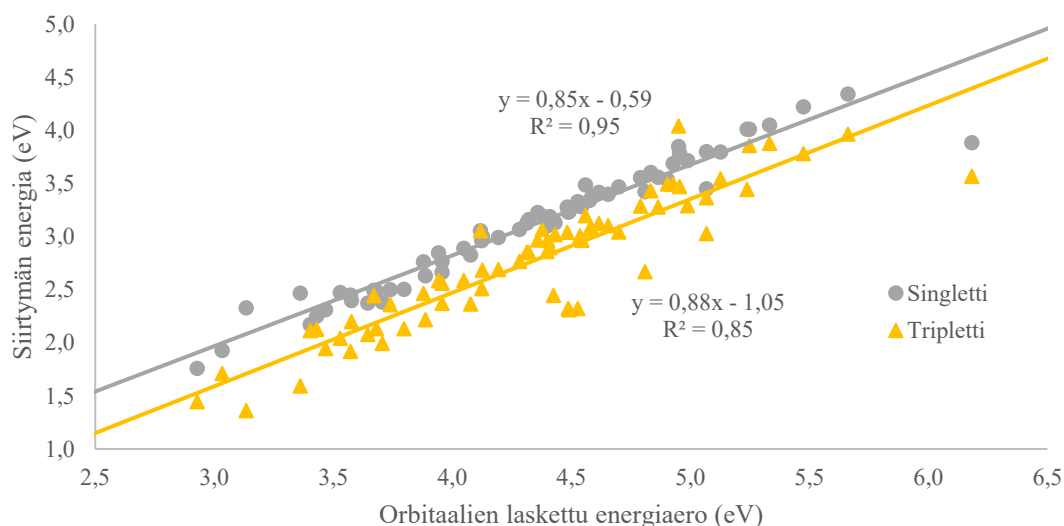
Voisi odottaa, että CT-luonteisten singletti- ja triplettilojen dipolimomentit ovat lähellä toisiaan. Tämä pätee ainakin karbatsolin tapauksessa, erotusvektorin normin ollessa 1,2 D. Tämä ei kuitenkaan vaikuta olevan yleisesti totta. On mahdollista, että erot johtuvat esimerkiksi singletti- ja triplettilojen erilaisesta sekoittumisesta. Erotusvektorien normit eivät kuitenkaan vaikuta korreloivan selvästi minkään tutkituista muuttujista kanssa. Singletti- ja triplettilojen välisiä eroja pystytään tarkastelemaan kuvaamalla tilojen potentiaalien väliset erotukset.



Kuva 22: 9*H*-pyrido[3,4-*b*]indolin viritettyjen tilojen ESP-kuvat ja niiden erotukset perustilaan sekä toisiinsa

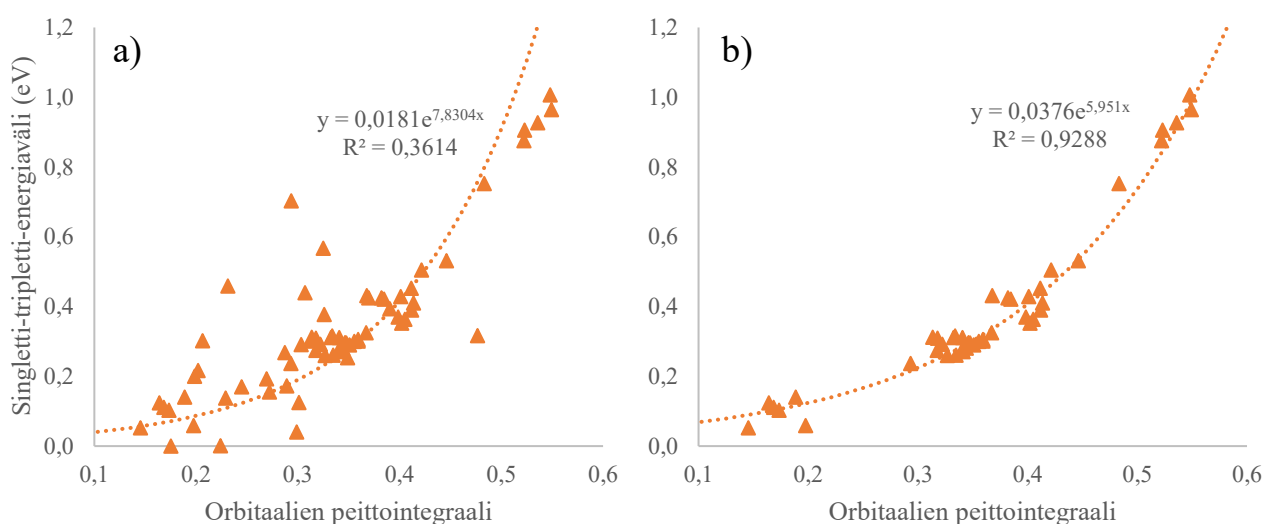
Elektrostaattisen potentiaalin kuvaajat kaikille yhdisteille löytyvät liitteestä 2, mutta otamme tässä esimerkiksi 9*H*-pyrido[3,4-*b*]indolin (kuva 22). Monessa tapauksessa nähdään, että singlettitilalla elektronitiheys pyrkii keskittymään triplettiä enemmän kullakin orbitaaleilla (Helen ja Credgingtonin määritelmän mukaan $5d_{yz}$)⁵⁰ ja amiinin kiinnittymiskohdan lähelle. Erojen voi olettaa johtuvan singletti- ja triplettitilojen erilaisesta spinkorrelaatiosta. Triplettitilan elektronitiheys keskittyy enemmän alueille, joissa HOMO-LUMO-päällekkäisyys on pientä. Kuvissa kannattaa kiinnittää erityistä huomiota arvojen vaihteluväliin, potentiaalierot singletti- ja triplettitilojen välillä vaihtelevat yhdisteiden välillä huomattavasti, mutta ovat pääasiallisesti suuruudeltaan pieniä.

Karbatsoli-CMA:n tärkeimpien viritettyjen tilojen S_1 ja T_1 on laskettu syntyvän hyvin puhtaasti HOMO–LUMO-siirtymästä. Tällöin voisi odottaa, että viritettyjen tilojen energiat ovat ennustettavissa orbitaalien energioiden perusteella. Tämä pätee tietyin rajauksin myös tässä työssä tutkittuihin yhdisteihin. Jos kaikkien työssä kerättyjen siirtymien (mukaan lukien lokaalien siirtymien) energiat sovitetaan lineaariseen malliin pienimmän neliösumman menetelmällä, huomataan että singlettisiirtymien tapauksessa korrelaatio on huomattavan korkea $R^2 = 0,95$. Tämä johtuu luultavasti siitä, että singletit ovat useimmiten yli 90 prosenttisesti yhtä kahden orbitaalin välistä siirtymää. Triplettitiloissa suurempi sekoittuminen on kuitenkin yleistä, mikä on luultavasti syy huomattavasti pienempään korrelaatioon $R^2 = 0,72$. Jos joukkoa rajataan vain siirtymiin, joissa varaus siirtyy ligandien välillä, triplettienergioiden korrelaatio kasvaa selvästi (kuva 23).



Kuva 23: Ligandi-ligandi-varauksensiirtoluonteisten siirtymien laskettu energia niihin eniten osallistuvien orbitaalien energiaeron funktiona

Kuvaan 23 listattujen CT-tilojen singletti-tripletti-energiavälin nähdään vaihtelevan välillä 0,25–1,00 eV. Siirtymillä, joiden oskillaattorivahvuus on lähellä nollaa, ero voi olla myös tätä pienempi. Eroja voidaan verrata karbatsolin S_1-T_1 -väliin, joka on noin 0,3 eV. On siis odotettavissa, että ainakin osa tutkituista yhdisteistä olisi energieettisesti sopivia rISCin toteutumiseen. Ero on jokseenkin verrannollinen hallitsevien molekyyliorbitaalien peittointegraaliin (kuva 24a), mutta ei myöskään korreloi hyvin ilman erityisiä rajoituksia. Poikkeavuudet suorasta riippuvuudesta vaikuttavat syntyvän erityisesti triplettilojen sekoittumisesta, jolloin yhden molekyyliorbitaaliparin tutkiminen ei ymmärrettävästi riitä siirtymän energian ennustamiseen. Jos tarkasteltaisiin vain siirtymiä, jotka ovat hyvin puhtaasti kahden orbitaalien välisiä, arvot korreloisivat hyvin eksponentti- tai potenssiyhtälön kanssa (kuva 24b).

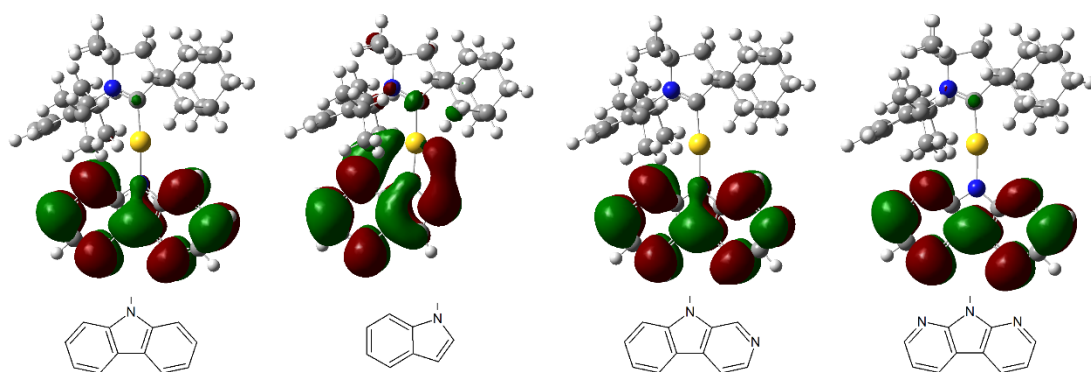


Kuva 24: S-T-energiaväli CT-siirtymään pääasiassa osallistuvien molekyyliorbitaalien peittointegraalin funktiona. Vasemmalla kaikki CT-siirtymät ja oikealla vain ne, jotka ovat yli 85 %:sti kahden orbitaalien välisiä.

Eri ligandeille sijoittuneiden orbitaalien päällekkäisyys vaikuttaa riippuvan aiemmin esitellyin tavoin orbitaalien muodoista. Ilman riittävää amiinin kokoa ja konjugaatiota, amiinille keskittyneiden orbitaalien elektronitiheys levittyy kultasillalle lisäten orbitaalien peittoa ja T-S eroa. Täten esimerkiksi yksirenkaisten amiinien tehokas käyttäminen on epätodennäköistä. Arvot tutkittujen yhdisteiden siirtymille ja peittointegraaleille löytyvät liitteestä 2.

8.2. Lokaalit siirtymät

Monella CMA yhdisteellä nähdään ns. lokaaleja siirtymiä, joiden oskillaattorivahvuus (singleiteillä) on merkittävä, mutta virittyvä elektroni ei siirry karbeeniligandille. Näitä siirtymiä ei tutkittu systemaattisesti kaikilta yhdisteiltä, mutta niitä voi odottaa olevan useimmilla. Alimman energian lokaalit siirtymät vastaavat irtonaisen amiinin HOMO-LUMO-siirtymiä. Joitakin näihin osallistuvia miehittämättömiä orbitaaleja eri yhdisteille on esitetty kuvassa 25. Amiinille lokalisoituneet singlettisiirtymät ovat energialtaan noin 1–2 eV CT-tilaa korkeammalla. Esimerkiksi karbatsoli-CMA:n lokaali virittyminen HOMO–LUMO+3 on 0,99 eV korkeampana energialtaan kuin $S_1 \leftarrow S_0$. Siirtymien oskillaattorivahvuudet vaihtelevat suuresti.



Kuva 25: Karbatsolin [1] LUMO+3, indolin [7] LUMO+4, 9*H*-pyrido[3,4-*b*]indolin [33] LUMO+3 ja 9*H*-pyrrolo[2,3-*b*:5,4-*b'*]dipyridiinin [36] LUMO+1

9. Optimoidut virittyneet tilat

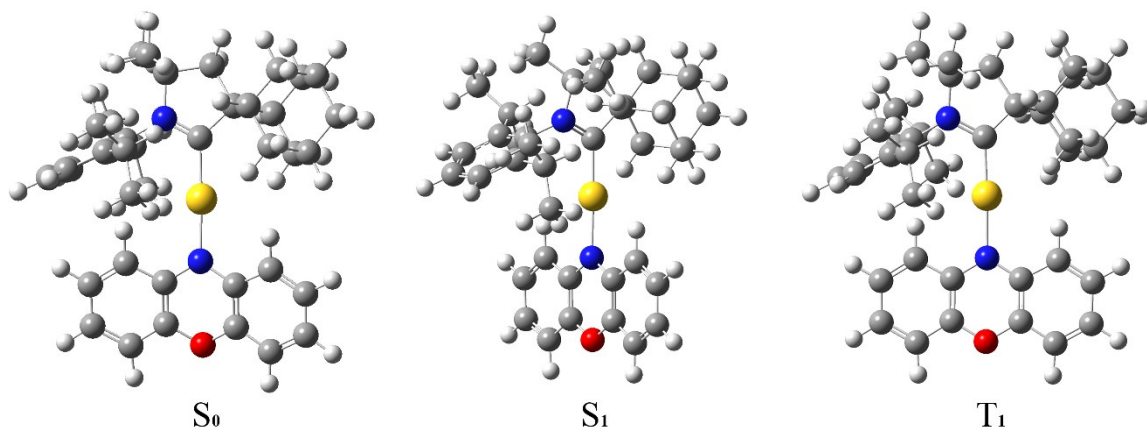
Virittyneiden tilojen optimointia koitettiin seitsemällä yhdisteellä: 1, 6, 36–39 ja 43. Kaikkien kyseisten yhdisteiden vahvimmat CT-siirtymät ovat HOMO–LUMO-luonteisia. Myös indolin [7] optimoimista yritettiin, mutta sille löytyi mahdollisesti useampi stabiili virittynyt konformaatio, joita ei ehditty tutkia. S_1 -tilan ensimmäinen optimointi aloitettiin koplanaarista asemasta ja johti tilaan, jossa ligandi-ligandi-torsiokulma on noin 26° . Jos optimointi aloitettiin 45° käännöstä, optimointi johti lähemmäs kohtisuoraa asemaa. Niiden välistä kinetiikkaa ei tutkittu. Indolin S_2 ja T_2 -tilojen optimointi ei onnistunut.

Tarkasteluun otettiin myös geometriset arvot, joiden on ehdotettu vaikuttavan CMA-yhdisteen tripletti-singletti-vuorovaikutuksiin. CMA-yhdisteille tehtyjen TD-DFT-laskujen mukaan usean yhdisteen singlettitilan energiainimi on ligandien asettuessa kohtisuoraan tai lähes kohtisuoraan asemaan, kun taas triplettitilat pitävät perustilan koplanaarin muodon. Tämä ei kuitenkaan ole täysin yleispätevää ja potentiaalienergiapinnan on todettu olevan hyvin tasainen.^{40,41,48,51} Kaikki seitsemän tässä tutkittua yhdistettä kuitenkin noudattavat esitettyä kaavaa ja niiden ominaisuudet tutkittiin myös kohtisuorassa asemassa. Mitattuna ligandien kiinnittymiskohtien viereisten atomien avulla, singlettitilojen ligandi-ligandi-torsiokulmat ovat välillä 85°–95°, kun taas triplettitilojen torsiokulmat muuttuvat alle 15 astetta perustilasta. C-Au-N-kulman muutoksesta virittyneiden tilojen geometrian relaksoituessa on vaikea sanoa saatujen tulosten perusteella mitään. Joidenkin yhdisteiden tapauksessa kulma suorenee ja joissakin tapauksessa se vääntyy, yleensä korkeintaan muutaman asteen verran. Poikkeuksena on 5*H*-pyrrolo[3,2-*c*:4,5-*c'*]dipyridiini [38], jonka T₁-tilan optimointi johti C–Au–N-linjan vääntymiseen n. 20 astetta pois koplanaarista asemasta.

Aiemmin todettiin CT-luonteisten viritettyjen tilojen dipolimomenttien vaihtavan suuntaa, mutta pysyvän melko neutraaleina (esimerkki kuvassa 21). Dipolimomentit ovat myös optimoiduissa tiloissa erisuuntaiset kuin perustilalla, mutta arvoltaan suurempia kuin pystysuorissa virityksissä. Poikkeuksena yhdisteet 38 ja 39, joilla on elektronegatiivisia typpi-atomeja kaukana molekyylin keskikohdasta, ja joiden dipolimomentit eivät siten muutu yhtä ennustettavasti. Muutamassa tapauksessa (esim. yhdisteet 37 ja 43) pystysuoran virityksen erilaiset singletin ja tripletin dipolimomentit lähestyvät relaksaatioissa toisiaan ja ovat lopulta samansuuntaisia ja lähes samansuuruisia.

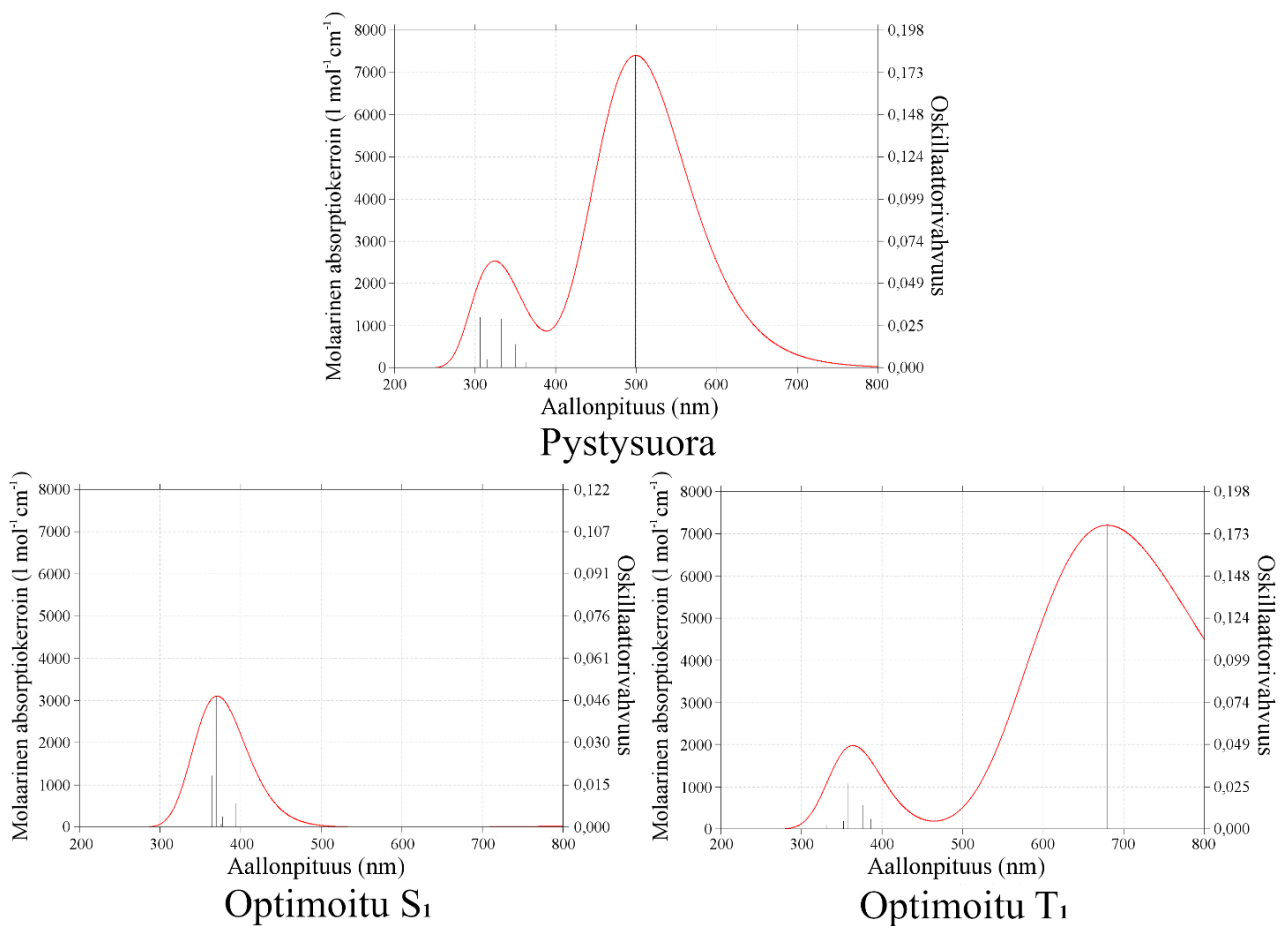
Amiinille lokalisoituneiden orbitaalien muoto pysyy hyvin samanlaisena ligandien kääntyessä. Rajaorbitaaleille lasketut energiat kuitenkin muuttuvat, oletettavasti koska ne ulottuvat koplanaarissa asemassa kultasillan yli. Yleisesti singlettiin optimoitaessa HOMO:n energia vaikuttaa nousevan vaihtelevasti noin 0,1–0,4 eV ja LUMO:n energia putoaa noin 0,5–0,7 eV. Yhdessä nämä johtavat HOMO–LUMO-eron pienenemiseen. Kohtisuorassa asemassa kaikkien singlettisiirtymien oskillaattorivahvuudet kuitenkin putoavat nolnaan tai lähelle nolaa. Samalla tripletti-singletti-energiaero pienenee huomattavasti. Geometrian optimoiminen CT-siirtymille vaikuttaa myös lokaalien virittymisten oskillaattorivahvuuksiin. Karbatsolin tapauksessa oskillaattorivahvuus putoaa singlettiin optimoitaessa ja kasvaa hieman triplettiin optimoitaessa. Ilmiötä voidaan yrittää selittää sillä, että lokaali virittyminen on sekoittunut lievästi (n. 16 %) tiloihin, joissa varausta siirtyy ligandien välillä. Sama vaikuttaa tapahtuvan muilla optimoiduilla yhdisteillä.

Esimerkkinä relaxoitumisen vaikutuksista voidaan esitellä fenoksatsiini-CMA [43]. Tämä on yksi yhdisteistä, joista on saatavilla myös jonkin verran kokeellista tietoa. Yhdisteen optimoidut geometriat on esitetty kuvassa 26.



Kuva 26: Fenoksatsiini-CMA:n [43] optimoidut perus- ja viritetyt tilat

Yhdisteellä on emittoiva HOMO-LUMO-singlettisiirtymä, jonka energia on perustilalla 2,49 eV ja sitä vastaava tripletti T_1 energialla 2,13 eV. S_1 -tilan optimointi johtaa geometriaan, joissa ligandit ovat kohtisuorassa. Samalla virittyneiden tilojen energiat putoavat huomattavasti. Kohtisuorassa asemassa $E_{S_1} = 1,25$ eV ja $E_{T_1} = 1,23$ eV, mikä sopii esitettyyn malliin tilojen energioiden lähestymisestä. CT-siirtymän oskillaattorivahvuus putoaa kuitenkin odotetusti lähes nolnaan. T_1 -tilan optimointi antaa virittyneille tiloille energiat $E_{S_1} = 1,83$ eV ja $E_{T_1} = 1,41$ eV. Tuloksia voidaan verrata kokeellisiin spektreihin, jotka Romanov *et al.* ovat määrittäneet.⁴⁰ Tässä työssä saadut laskennalliset spektrit fenoksatsiini-CMA:lle on esitetty kuvassa 27. Perustilan geometriassa spektrin piikit vastaavat tetrahydrofuraanissa mitattujen absorptioiden aallonpituuksia. Ne ovat kuitenkin suuruudeltaan eri luokkaa ja $S_1 \rightarrow S_0$ -piikin (499 nm) molaarinen absorptiokerroin on yli kaksinkertainen kokeelliseen verrattuna. Singlettiin optimoitaessa CT-siirtymien piikki häviää ja vertailua on vaikea tehdä. Triplettiin optimoidun molekyylin HOMO–LUMO-siirtymä on sinisiirtynyt perustilan geometriaan verrattuna ja vastaa aallonpituudeltaan hyvin tolueniin liuenneen fenoksatsiini-CMA:n fotoluminenssispektriä. Koska siirtymien tarkat arvot riippuvat suuresti liuosolosuhteista, joita laskuissa ei huomioitu, tämän tarkempaa vastaavuutta ei voitukaan odottaa. Tulokset ovat kuitenkin laadullisesti johdonmukaisia kokeiden kanssa.



Kuva 27: Fenoksatsiini-CMA:n absorptiospektrit. Ylhäällä perustilan geometriassa, alhaalla relaksoituneiden S₁- ja T₁-tilojen geometrioissa

Taulukkoon 3 on listattu kaikki yhdisteet, joille tehtiin optimoitujen tilojen tarkastelu sekä niiden rajaorbitaalien sekä S₁/T₁-tilojen energiat.

Taulukko 3: Optimoitujen virittyneiden tilojen geometrioissa lasketut energia-arvot. CMA-yhdisteiden numerointi viittaa liitteeseen 1

Optimoitu virittyneeseen singlettiin:

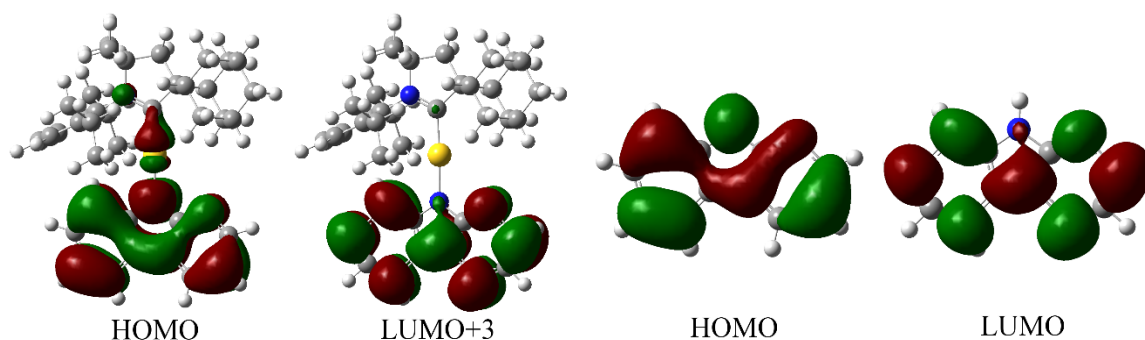
CMA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	H-L ero (eV)	S ₁				T ₁			
				Energia (eV)	Aallonpituus (nm)	f	H-L suht. kontribuutio	Energia (eV)	S-T ero (eV)	Aallonpituus (nm)	H-L suht. kontribuutio
1	-5,26	-1,79	3,47	2,12	585	0,0000	97,6	2,11	0,010	588	97,4
6	-3,54	-1,63	1,91	0,55	2262	0,0000	98,8	0,54	0,011	2308	98,8
36	-5,96	-1,47	4,49	2,96	418	0,0003	86,7	2,87	0,091	431	64,8
37	-5,67	-1,90	3,77	2,42	513	0,0000	97,3	2,41	0,011	515	97,0
38	-6,10	-1,98	4,14	2,69	461	0,0000	96,3	2,68	0,015	463	95,4
39	-5,69	-1,94	3,76	2,35	527	0,0000	97,2	2,34	0,012	530	96,9
43	-4,43	-1,89	2,53	1,24	996	0,0011	98,6	1,23	0,012	1005	98,4

Optimoitu virittyneeseen triplettiin:

CMA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	H-L ero (eV)	S ₁				T ₁			
				Energia (eV)	Aallonpituus (nm)	f	H-L suht. osuus	Energia (eV)	S-T ero (eV)	Aallonpituus (nm)	H-L suht. osuus
1	-5,336	-1,636	3,699	2,544	487	0,1795	97,9	2,226	0,318	557	96,4
6	-3,949	-1,311	2,638	1,978	627	0,4318	95,1	0,846	1,132	1466	98,4
36	-6,031	-0,947	5,084	3,991	311	0,0409	53,1	3,908	0,082	317	80,3
37	-5,734	-1,726	4,007	2,824	439	0,1732	97,9	2,538	0,286	489	95,1
38	-6,112	-2,034	4,078	2,592	478	0,0862	89,8	2,203	0,389	563	72,3
39	-5,765	-1,785	3,979	2,783	446	0,1944	97,4	2,445	0,338	507	95,2
43	-4,555	-1,659	2,896	1,827	679	0,1782	97,3	1,410	0,417	879	97,9

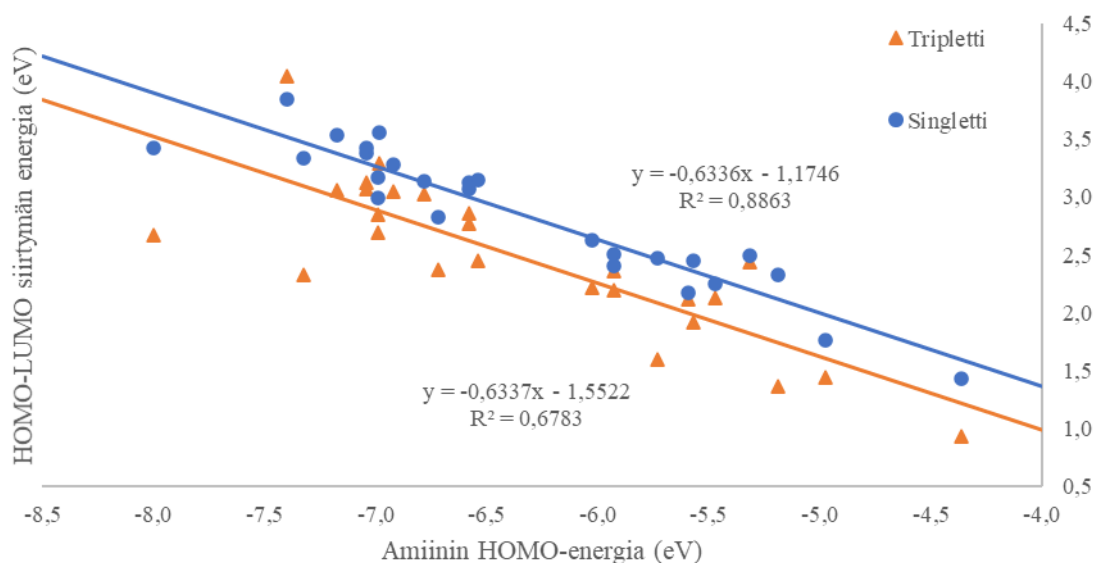
10. Irtonaiset amiinit

Koska CMA-yhdisteen ylimmät miehittyneet orbitaalit ovat lokalisoituneet amiinin päälle, tutkittiin myös, voidaanko niiden muotoa ja amiinin sisäisiä osittaisvarauksia ennakoida irtonaisen amiinin avulla. Orbitaaleille löytyykin usein selvät vastineet, kuten kuvassa 28. Jokaisen yhdisteen irtonainen amiini mallinnettiin ja optimoitiin laskuihin valitulla teorian tasolla. TD-DFT-laskuja ei tehty. Irtonainen tässä tarkoittaa, että CMA:n metallikeskus korvattiin vetyatomilla.



Kuva 28: 9*H*-pyrido[2,3-*b*]indoli CMA:n [32] HOMO ja LUMO+3 ja niitä vastaavat irtonaisen amiinin rajaorbitaalit

HOMO–LUMO-siirtymien energioiden arviointi amiinin HOMO:n energiasta noudattaa odotettavissa olevaa trendiä ja korreloi ainakin singletin osalta hyvin (kuva 29). Irtonaisen amiinin orbitaali on aina energialtaan alempi, kuin CMA:n vastaava. Suurempi amiini vaikuttaa johtavan hieman pienempään energiaeroon irtonaisen amiinin ja CMA:n välillä, mutta CMA:n orbitaalien energia on yleensä 0,9–1,3 eV korkeampi kuin irtonaisen amiinin vastaavien. On epäselvää stabiloivatko kulta-atomi ja levittyminen osittain CAAC-ligandille orbitaaleja vai syntyykö ero esimerkiksi molekyylin sisäisestä kantajoukon superpositiovirheestä. Energian muutos nähdään nimittäin myös orbitaaleilla, jotka eivät ylety kulta-atomin yli ja joiden solmukohta osuu kultaan kiinnittyneen typhen kohdalle.



Kuva 29: CMA-yhdisteen HOMO–LUMO-siirtymien energiat irtonaisen amiinin HOMO-energioiden funktiona

Aiemmin todettiin, että CMA-yhdisteiden lokaalit virittymiset ovat usein amiinin HOMO:n ja LUMO:n välisiä. Kaikkien amiinin orbitaalien energiat eroavat verrattuna CMA:n vastaaviin, mutta lokaaleihin siirtymiin osallistuvien keskinäinen energiaero muuttuu vain vähän. Atsaindoliin [8–11] tapauksessa väli on irtonaiselle amiinille 0,3 eV suurempi. Varsinaisia johtopäätöksiä ei voida kuitenkaan vetää, koska tutkittujen lokaalien viritysten määrä on hyvin pieni.

11. Yhteenvetoa

Karbeeni-metalli-amideilla on käyttömahdollisuuksia sovelluksissa, joissa OLED-laitteelta vaaditaan korkeaa tehokkuutta tai erityisen nopeaa vastetta. Lisäksi yhdisteiden synteesi on suoraviivaista ja materiaalien valmistuksessa päästään suuriin saantoihin. Teoriassa yhdisteiden valontuottoa, kuten syntyvän valon väriä pystytään ohjaamaan helposti muuttamalla ligandien elektronisia ominaisuuksia ja molekyylien ympäristöä. Karbeeni-metalli-amidit soveltuvat fysikaalisten ominaisuuksiensa puolesta suurimpaan osaan käytössä olevista OLED-laitteiden valmistusmenetelmistä.

CMA-yhdisteiden tehokkaat fotofysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat perustuvan aktiivisten orbitaalien suureen etäisyyteen ja pieneen vuorovaikutukseen sekä metallikeskuksen spin-ratakystikennän helpottamiin siirtymiin eri tilojen välillä. Yhdisteet vaikuttavat toimivan TADF-mekanismilla huoneenlämmössä niin liuoksessa kuin kiinteissä olomuodoissa, mutta pääasiassa fosforesenssin kautta lämpötilan alentuessa. Tämä viittaisi siihen, että kääntymisen ligandi–ligandikulman ympäri ei ole välttämätöntä systeemien välisten siirtymien kannalta. Energiavälin pieneneminen geometrian relaxoituuessa on kuitenkin hyödyllistä. On ehkä mainittava, että erilaiset näkemykset ovat osaltaan johtaneet myös käytettävän termistön sekoittumiseen. Hamze *et al.*³⁴ huomauttavat, että lämpöaktivoitu fluoresenssi ei välttämättä ole täysin oikea termi yhdisteiden toiminnalle, koska CT-tilat ovat suuresti sekoittuneita, eivätkä siten spin-puhtaita. Singlettitilalla on suurta triplettiluonnetta johtaen hitaaseen fluoresenssiin ja triplettitilalla singlettiluonnetta, mikä edesauttaa tehokasta fosforesenssia.

CMA-yhdisteeseen valitulla amiinilla on suuri vaikutus emittoivien siirtymien energetiikkaan ja oskillaattorivahvuuksiin. On todennäköistä, että CMA-yhdisteiden toimintaan vaikuttaa samanaikaisesti niin moni muuttuja, ettei suuria korrelaatioita niiden välillä juurikaan havaita. Tässä työssä ei myöskään tutkittu muita rISCiin vaikuttavia tekijöitä kuin virittyneiden tilojen välisiä energioita. Molekyylivärihdyksien tai spin-ratakystikennän tuomat muutokset olisi arvioitava erikseen. Toiveena on kuitenkin, että tässä työssä esitetyt yleistykset auttavat jatkossa tutkittavien amiiniligandien valinnassa. Mahdollisia tutkittavia yhdisteitä on lähes rajaton määrä. Olisi mielenkiintoista vertailla eri heteroatomeja, varsinkin niitä, jotka pystyvät luomaan hiiliatomien kanssa aromaattisia renkaita. Tässä työssä heteroatomit ovat lähes aina olleet typpiä. Toistaiseksi ei myöskään tiedetä, miten tutkimamme amiinit toimivat liittyneenä muihin metallikeskuksiin. Toimivia CMA-yhdisteitä on luotu esimerkiksi kuparista ja hopeasta, mutta tämän työn kaikissa yhdisteissä on käytetty kultaa.

Laskennallisten menetelmien valinta vaikuttaa selvästi saatuihin arvoihin. Toistaiseksi olemme olettaneet, että tuntemattomien yhdisteiden tapauksessa raskaampi funktionaalin ja kantajoukon yhdistelmä antaa tarkemman tuloksen. Tutkimuksen jatkamiseksi olisi kuitenkin tärkeää pystyä vertaamaan ja yhdistämään laskennallisia tuloksia kokeellisesti mitattuihin arvoihin. Tässä työssä tutkittujen yhdisteiden todellisista ominaisuuksista on saatavilla hyvin rajallisesti tietoa. Kokeellisesta näkökulmasta on myös otettava huomioon, että tässä työssä ei tutkittu CMA-yhdisteiden stabiiliutta tai sitä, onko niiden synteesi mahdollista. Koska amiinit kiinnittyvät metalliligandiin anioneina, niiden happovakioiden arvioiminen laskennallisesti voisi myös olla perusteltua.

On toistuvasti huomattu, että molekyylin ollessa perustilalla amiinin osat lähellä CAAC-ligandia vaikuttavat hyvin suuresti pyörähdyksen aktivaatioenergiaan. Jos pyörähdys C-Au-N-akselin ympäri

on tärkeää yhdisteen toimivuuden kannalta, kuten kirjallisuudessa on esitetty, tämä voi aiheuttaa amiiniligandien erilaista käytöstä. Perustilan tutkiminen ei kuitenkaan ole yhtä merkityksellistä kuin tämän kinetiikan tunteminen virittyneille tiloille. Koska useassa tapauksessa geometrialtaan relaksoituneet, virittyneet singletti- ja triplettitilat eroavat toisistaan käännöllä C–Au–N-akselin ympäri, tämä efekti voi vaikuttaa rISC-mekanismiin toimintaan. Tätä ei kuitenkaan rajallisten laskentaresurssien takia pystytty tarkastelemaan virittyneillä tilolla. Pyörähdysten tarkasteleminen TD-DFT:llä on huomattavan raskasta. Singletti- ja triplettitilojen ESP-erotus (kuten kuvassa 22) voisi olla hyödyllistä määrittää kussakin viritettyyn tilaan optimoidussa geometriassa. Tämä tarkoittaisi siis hypoteettisen triplettikonfiguraation vertailemista singlettiin singletin optimoidussa geometriassa ja päinvastoin. Erotukset pystysuorien virittymien välillä ovat olleet jokseenkin valaisevia.

Kaikilla työssä tutkituilla yhdisteillä on varauksensiirtoluonteisia siirtymiä suhteellisen alhaisella energialla ja huomattavalla oskillaattorivahvuudella. Nämä siirtymät eivät kuitenkaan ole aina puhtaasti HOMO:n ja LUMO:n välisiä. Joidenkin yhdisteiden korkeamman energian siirtymät voivat olla huomattavasti vahvempia. Varsinkin triplettitiloilla myös siirtymien sekoittuminen on yleistä. Spektroskopiassa tunnettu Kashan sääntö ennustaa emissioiden tapahtuvan merkittävästi vain alimmilta virittyneiltä tiloilta, tilojen välisten säteilemättömien siirtymien takia. Useiden tutkituista molekyyleistä voisi odottaa olevan luminoivia, mutta todellista tehokkuutta on tämän työn perusteella vaikea ennakoida yhdisteille, joiden vahvimmat siirtymät eivät ole HOMO–LUMO-luonteisia tai energialtaan alimpia.

Heteroatomeilla ja aukoilla konjugaatiossa voidaan jonkin verran muokata orbitaalien muotoa ja järjestystä. Tämä vaikuttaa kuitenkin myös selvästi orbitaalien energiaan ja sitä kautta CMA:n emittoivan valon aallonpituuteen. Amiinin muokkaaminen ei vaikuta suuresti LUMO-energiaan, koska se on suurimmaksi osaksi lokalisoitunut CAAC-ligandille. Monirenkaisia amiineja, joiden keskus on pyrroli, voidaan muokata ryhmillä, jotka stabiloivat vaakasuoraa orbitaalia, mutta eivät kyllä suuntaista. Esimerkiksi kongujoimalla pyrrolin tyypin viereisiä hiiliä. Tämänlainen tarkastelu muistuttaa molekyyliorbitaalien luomista atomiorbitaalien lineaarikombinaatioiden avulla. Jos orbitaalien suunta kultasiltaa kohti on tärkeää yhdisteen toimimisen kannalta, tällä yksinkertaistetulla mallilla pystytään ennakoimaan yhdisteiden soveltuvuutta.

Yksinkertaiset teoriat, kuten siirtymäenergioiden arvioiminen suoraan HOMO-LUMO-välin avulla tai oletus siitä, että tripletti-singletti-väli pienenee orbitaalien päällekkäisyyden pienentyessä pätevät hyvin tilanteissa, joissa siirtymät ovat hyvin puhtaasti kahden molekyyliorbitaalien välisiä. Suurempi sekoittuminen on kuitenkin varsinkin tripleteille yleistä, vaikeuttaen ominaisuuksien ennustamista molekyyliorbitaalien avulla. Säännönmukaisuutta niille yhdisteille, joiden virittyneet tilat ovat suuresti sekoittuneita, ei ole onnistuttu päättelemään. Tässä työssä ei tutkittu esimerkiksi luonnollisia

siirtymäorbitaaleja (Natural Transition Orbital, NTO), jotka voisivat tarjota paremman korrelaation lukuarvojen välillä. Tämänlaisen tarkastelun toteuttaminen ei kuitenkaan välttämättä tarjoa hyötyjä esimerkiksi laskentatyön vähentämiseksi.

12. Viitteet

1. Kodan, M. OLED displays and lighting, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2017**, a) s. 20 b) s. 39 c) ss. 50–66 d) ss. 86–94 e) ss. 133–148 f) s. 158 g) ss. 186–209
2. Tsujimura, T. OLED display: fundamentals and applications, Wiley, **2012**, a) s. 10 b) s. 16 c) s. 26 d) s. 57
3. Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974.
4. Mori, K.; Sakaguchi, Y.; Iketsu, Y.; Suzuki, J. *Displays* **2001**, *22*, 43.
5. Fröbel, M.; Fries, F.; Schwab, T.; Lenk, S.; Leo, K.; Gather, M. C.; Reineke, S. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 9684.
6. Helander, M. G.; Wang, Z. B.; Qiu, J.; Greiner, M. T.; Puzzo, D. P.; Liu, Z. W.; Lu, Z. H. *Science* **2011**, *332*, 944.
7. Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G.; Raychaudhuri, P.; Madathil, J. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 544.
8. Park, C. H.; Kim, J. G.; Jung, S.-G.; Lee, D. J.; Park, Y. W.; Ju, B.-K. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 8690.
9. Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 125328.
10. Sun, Y.; Forrest, S. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 483.
11. Wei, Q.; Pöttsch, R.; Liu, X.; Komber, H.; Kiriya, A.; Voit, B.; Will, P. A.; Lenk, S.; Reineke, S. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2545.
12. Xiang, C.; Koo, W.; So, F.; Sasabe, H.; Kido, J. *Light Sci. Appl.* **2013**, *2*, e74.
13. Kim, W. H.; Mäkinen, A. J.; Nikolov, N.; Shashidhar, R.; Kim, H.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3844.
14. Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
15. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
16. Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943.

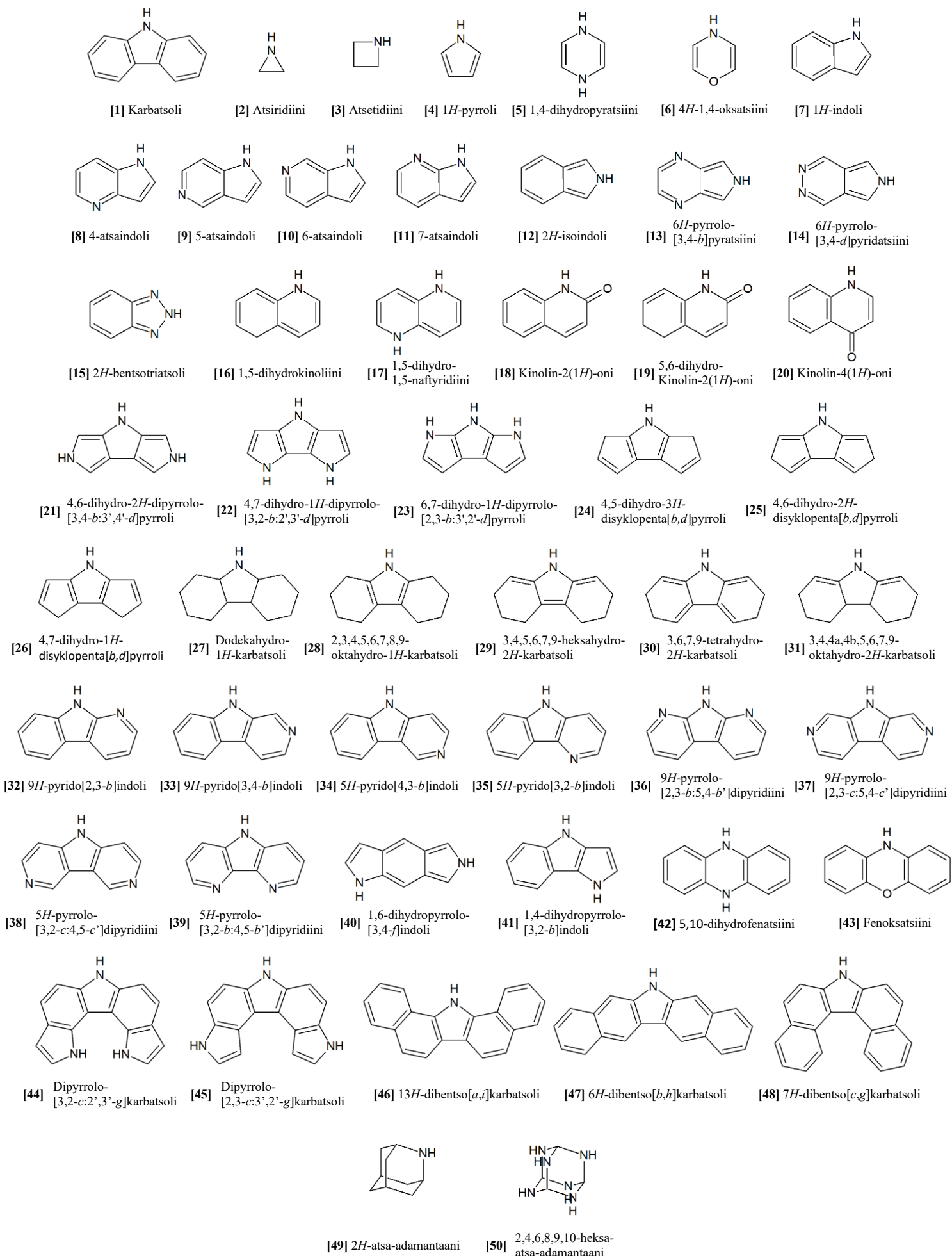
17. Choudhury, K. R.; Lee, J.; Chopra, N.; Gupta, A.; Jiang, X.; Amy, F.; So, F. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 491.
18. Bin, Z.; Liu, Z.; Duan, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4769.
19. Volz, D.; Wallesch, M.; Fléchon, C.; Danz, M.; Verma, A.; Navarro, J. M.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1988.
20. Helander, M.; Qiu, J.; Wang, Z.; Lu, Z.-H. Functionalization of a substrate. US 20150069354 A1, 2015.
21. Luo, J.; Lin, J.; Zhang, N.; Guo, X.; Zhang, L.; Hu, Y.; Lv, Y.; Zhu, Y.; Liu, X. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5542.
22. Hung, L. S.; Zheng, L. R.; Mason, M. G. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 673.
23. Wu, C. C.; Wu, C. I.; Sturm, J. C.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1348.
24. Milliron, D. J.; Hill, I. G.; Shen, C.; Kahn, A.; Schwartz, J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 572.
25. Kopola, P.; Tuomikoski, M.; Suhonen, R.; Maaninen, A. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5757.
26. Kim, J. M.; Lee, C. H.; Kim, J. *J. Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 203301.
27. Zhang, Y.; Aziz, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14088.
28. Wang, Q.; Aziz, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8733.
29. Peiró, L. T.; Méndez, G. V.; Ayres, R. U. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2939.
30. Manhart, A.; Buchert, M.; Blehert, D.; Pingel, D. Electronics Goes Green 2012+, IEEE, Berliini, **2012**, ss. 1–5.
31. Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.
32. Melaimi, M.; Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046.
33. Romanov, A. S.; Becker, C. R.; James, C. E.; Di, D.; Credgington, D.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 4625.
34. Hamze, R.; Peltier, J. L.; Sylvinson, D.; Jung, M.; Cardenas, J.; Haiges, R.; Soleilhavoup, M.; Jazzar, R.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. *Science* **2019**, *363*, 601.
35. Romanov, A. S.; Bochmann, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 2439.
36. Romanov, A. S.; Di, D.; Yang, L.; Fernandez-Cestau, J.; Becker, C. R.; James, C. E.; Zhu, B.; Linnolahti, M.; Credgington, D.; Bochmann, M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6379.
37. Gernert, M.; Müller, U.; Hahnel, M.; Pflaum, J.; Steffen, A. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 2206.
38. Chotard, F.; Romanov, A. S.; Hughes, D. L.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4234.

39. Hamze, R.; Shi, S.; Kapper, S. C.; Muthiah Ravinson, D. S.; Estergreen, L.; Jung, M.-C.; Tadle, A. C.; Haiges, R.; Djurovich, P. I.; Peltier, J. L.; Jazzar, R.; Bertrand, G.; Bradforth, S. E.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616.
40. Romanov, A. S.; Jones, S. T. E.; Gu, Q.; Conaghan, P. J.; Drummond, B. H.; Feng, J.; Chotard, F.; Buizza, L.; Foley, M.; Linnolahti, M.; Credgington, D.; Bochmann, M. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 435.
41. Di, D.; Romanov, A. S.; Yang, L.; Richter, J. M.; Rivett, J. P. H.; Jones, S.; Thomas, T. H.; Jalebi, M. A.; Friend, R. H.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. *Science* **2017**, *356*, 159.
42. Romanov, A. S.; Yang, L.; Jones, S. T. E.; Di, D.; Morley, O. J.; Drummond, B. H.; Reponen, A. P. M.; Linnolahti, M.; Credgington, D.; Bochmann, M. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3613.
43. Feng, J.; Yang, L.; Romanov, A. S.; Ratanapreechachai, J.; Reponen, A. P. M.; Jones, S. T. E.; Linnolahti, M.; Hele, T. J. H.; Köhler, A.; Bässler, H.; Bochmann, M.; Credgington, D. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908715.
44. Romanov, A. S.; Chotard, F.; Rashid, J.; Bochmann, M. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 15445.
45. Taffet, E. J.; Olivier, Y.; Lam, F.; Beljonne, D.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1620.
46. Föllner, J.; Marian, C. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5643.
47. Thompson, S.; Eng, J.; Penfold, T. J. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 014304.
48. Eng, J.; Thompson, S.; Goodwin, H.; Credgington, D.; Penfold, T. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4659.
49. Hall, C. R.; Romanov, A. S.; Bochmann, M.; Meech, S. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5873.
50. Hele, T. J. H.; Credgington, D. **2018**, arXiv:1802.00804 [physics.chem-ph].
51. Romanov, A. S.; Jones, S. T. E.; Yang, L.; Conaghan, P. J.; Di, D.; Linnolahti, M.; Credgington, D.; Bochmann, M. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1.
52. Conaghan, P. J.; Menke, S. M.; Romanov, A. S.; Jones, S. T. E.; Pearson, A. J.; Evans, E. W.; Bochmann, M.; Greenham, N. C.; Credgington, D. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802285.
53. Marian, C. M. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 187.
54. Shi, S.; Jung, M. C.; Coburn, C.; Tadle, A.; Sylvinson, D. M. R.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576.
55. Moral, M.; Muccioli, L.; Son, W. J.; Olivier, Y.; Sancho-Garcia, J. C. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 168.
56. Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, OUP Oxford, **2011**, s.187
57. Chang, Y. C.; Tang, K. C.; Pan, H. A.; Liu, S. H.; Koshevoy, I. O.; Karttunen, A. J.; Hung, W. Y.; Cheng, M. H.; Chou, P. T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9623.

58. Fernandez-Cestau, J.; Rama, R. J.; Rocchigiani, L.; Bertrand, B.; Lalinde, E.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2020.
59. Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. *ChemPhysChem.* **2017**, *18*, 3508.
60. Peach, M. J. G.; Tozer, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9783.
61. Chan, B. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5781.
62. Yu, H. S.; He, X.; Li, S. L.; Truhlar, D. G. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5032.
63. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
64. Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
65. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
66. Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. GaussView, Version 6.0, Semichem, Inc., Shawnee Mission KS, **2016**.
67. Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
68. Lu, T.; Chen, F. *Acta Chim. Sin.* **2011**, *69*, 2393.
69. Brémond, E.; Savarese, M.; Adamo, C.; Jacquemin, D. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3715.
70. Eyring, H.; Grant, D. M.; Hecht, H. *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 466.

13. Liitteet

1. Tutkittujen amiiniligandien rakennekaavat
2. Tutkittujen CMA-yhdisteiden rajaorbitaalit, varausjakaumat ja siirtymien arvot



Liite 1: Tutkittujen amiiniligandien rakennekaavat

Tässä liitteessä ovat kaikki työssä tutkitut yhdisteet sekä kuvat niiden rakenteesta, tärkeimmistä rajaorbitaaleista ja elektrostaattisen potentiaalin jakautumisesta. Myös erotukset potentiaaleissa virittyneiden tilojen ja perustilan sekä tripletti- ja singlettitilan välillä on esitetty. ESP-kuvissa on alla olevan kuvan mukainen väriskaala. Negatiiviset arvot on kuvattu punaisina ja positiiviset sinisinä. Erotuskuvissa väri viittaavat suhteelliseen varausjakaumaan.

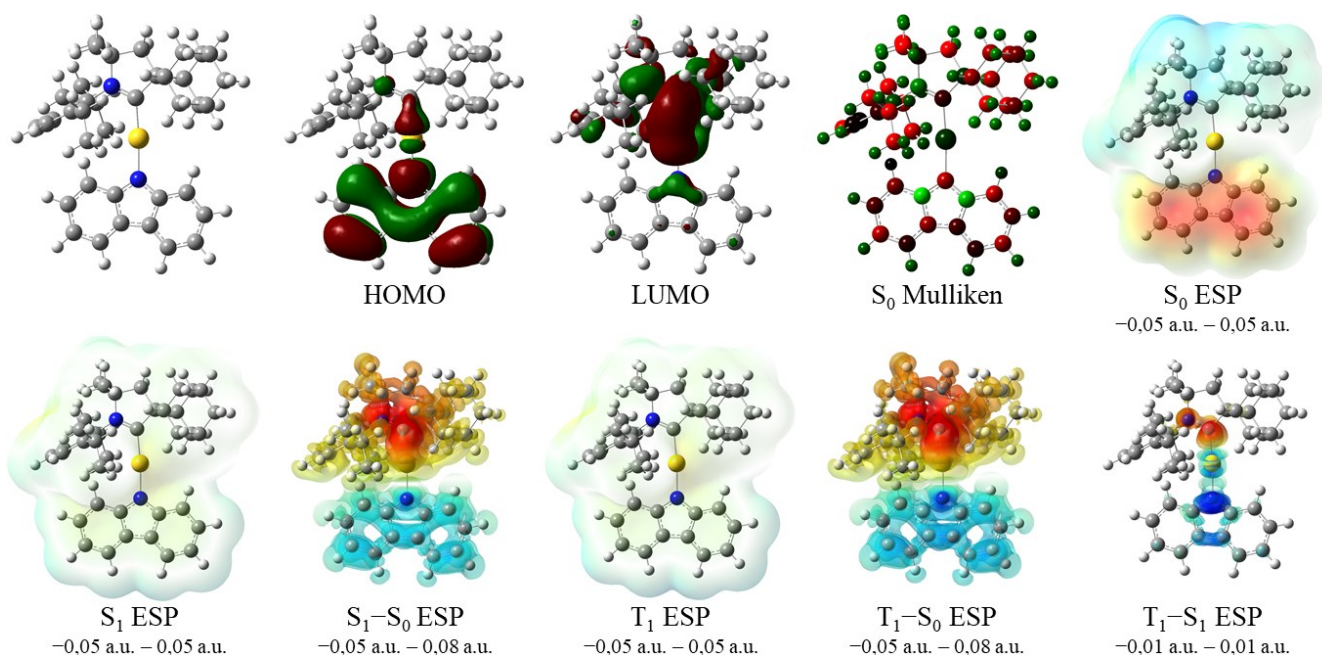


Välin päätyarvot on merkitty kuvien alapuolelle. Jos yhdisteiden Mulliken-varaukset on esitetty, niiden värit ovat alla olevan kuvan mukaisia.



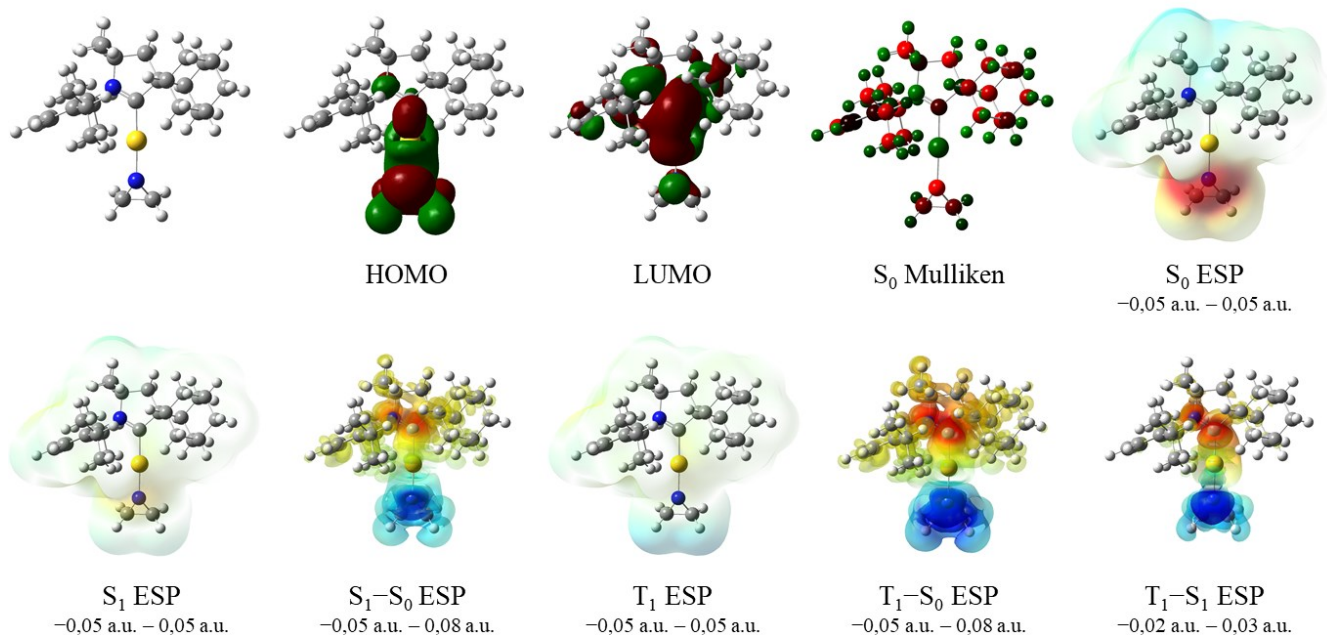
Kuvien alla olevassa taulukossa on ilmoitettu huomattavimmat siirtymät, niiden energiat, oskillaattorivahvuudet ja energiaero, niihin pääasiassa osallistuvien orbitaalien energiat, energiaerot ja peittointegraalit S sekä tilojen dipolimomentit. Dipolimomenttien etumerkki viittaa vektorin suhteelliseen suuntaan. Positiivinen dipolimomenttivektori osoittaa karbeenia kohti ja negatiivinen amiinin suuntaan. Myös osallistuvien orbitaalien suhteelliset kontribuutiot siirtymään on ilmoitettu. Au_{HOMO} ja Au_{LUMO} tarkoittavat kullan laskettuja (Mulliken) kontribuutioita siirtymään osallistuviin molekyyliorbitaaleihin.

[1] Karbatsoli



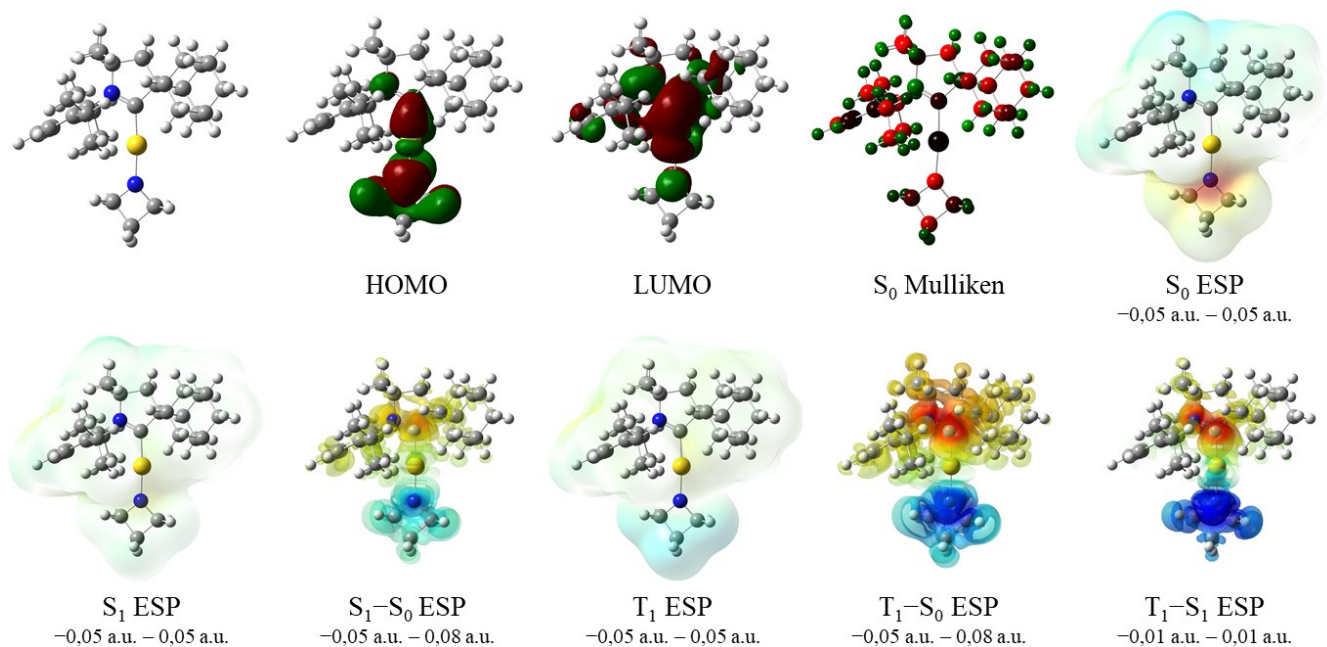
	E_{HOMO} (eV)	Au_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	Au_{LUMO} (%)	ΔE_{L-H} (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	ΔE_{S-T} (eV)
HOMO - LUMO	-5,43	3,0	-1,14	11,4	4,28	0,36 +10,5	S_1 3,07	404	0,1927	-2,9	97,4	0,30
							T_1 2,77	448	0,0000	-4,1	94,6	

[2] Atsiridiini



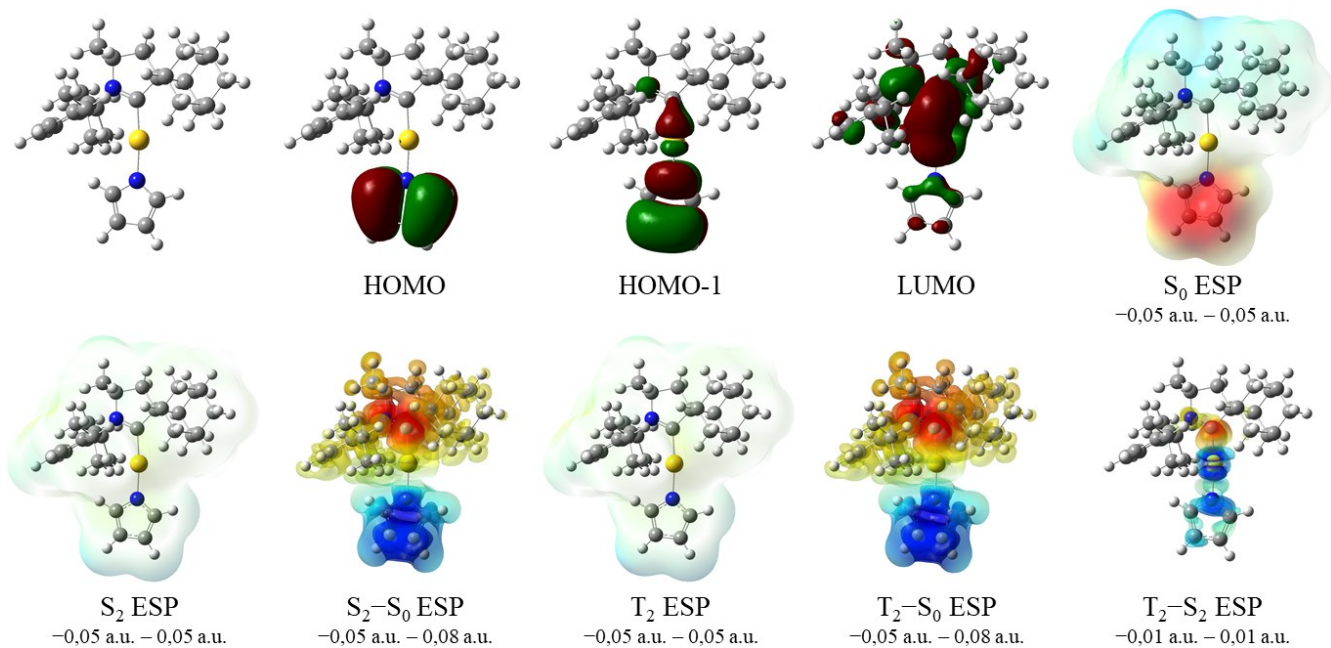
	E _{HOMO} (eV)	Au _{HOMO} (%)	E _{LUMO} (eV)	Au _{LUMO} (%)	ΔE _{L-H} (eV)	S	S ₀ D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	ΔE _{S-T} (eV)
HOMO - LUMO	-5,54	11,6	-0,73	13,8	4,81	0,48	+6,6	S ₁ 3,42 T ₁ 2,67	362 464	0,1969 0,0000	-1,0 -3,2	93,3 95,1	0,75

[3] Atsetidiini



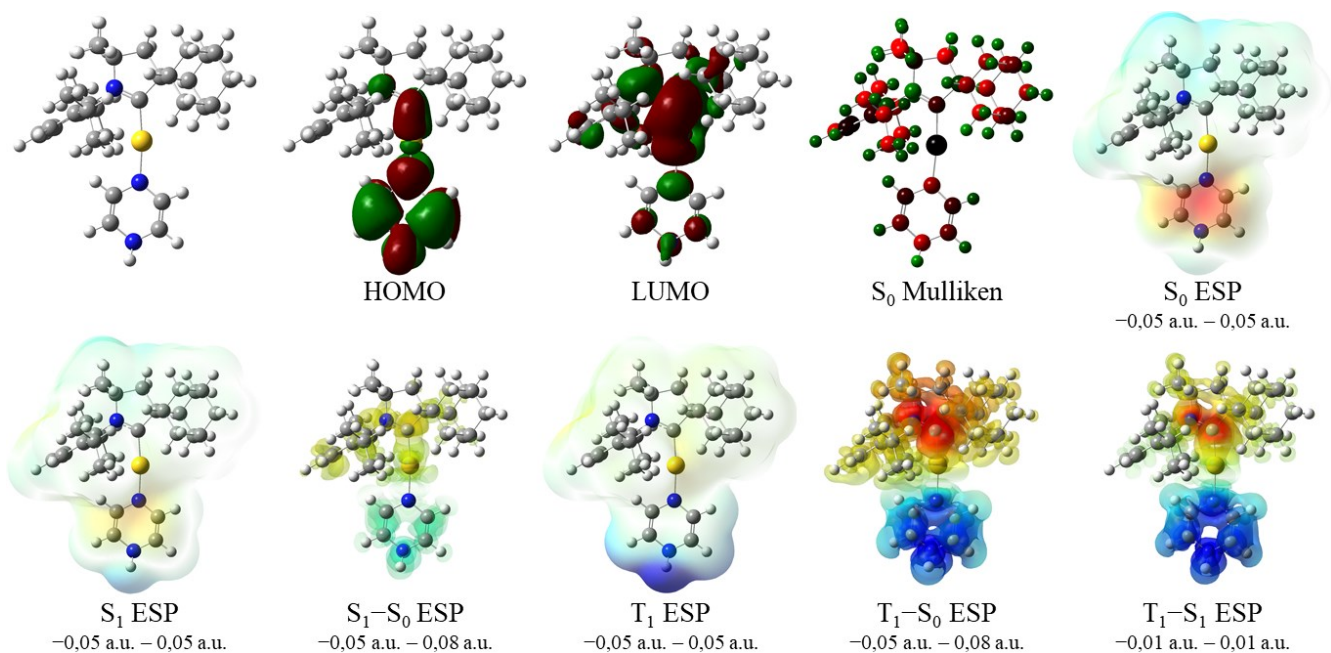
	E _{HOMO} (eV)	Au _{HOMO} (%)	E _{LUMO} (eV)	Au _{LUMO} (%)	ΔE _{L-H} (eV)	S	S ₀ D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	ΔE _{S-T} (eV)
HOMO - LUMO	-5,13	9,9	-0,60	12,1	4,53	0,55	+5,5	S ₁ 3,33 T ₁ 2,32	372 534	0,3206 0,0000	+0,2 -4,2	95,2 95,4	1,01

[4] 1*H*-pyrroli



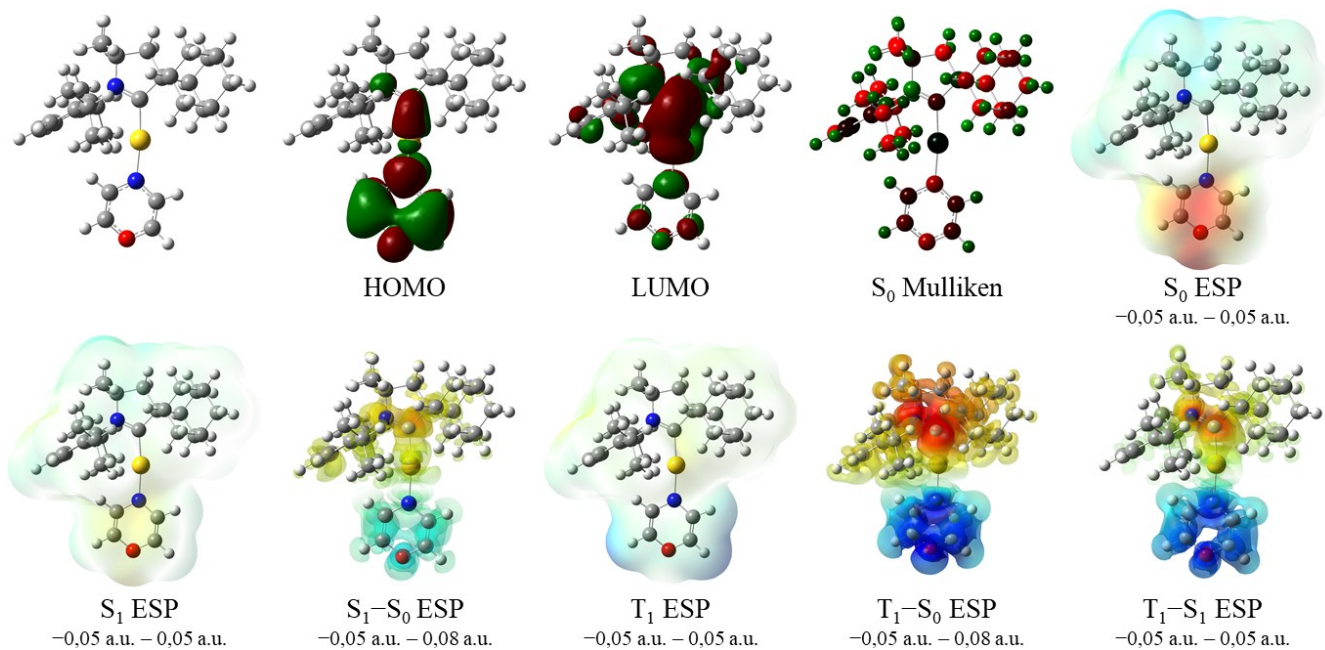
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,48	0,2	-1,05	10,9	4,43	0,17	+9,9	S_1 3,13	396	0,0003	-5,4	99,2	0,11
								T_1 3,02	410	0,0000	-4,6	96,0	
HOMO-1 - LUMO	-6,12	6,1	-1,05	10,9	5,07	0,37	+9,9	S_2 3,80	326	0,2404	-2,2	95,4	0,43
								T_2 3,37	368	0,0000	-2,9	92,5	

[5] 1,4-dihydropyratsiini



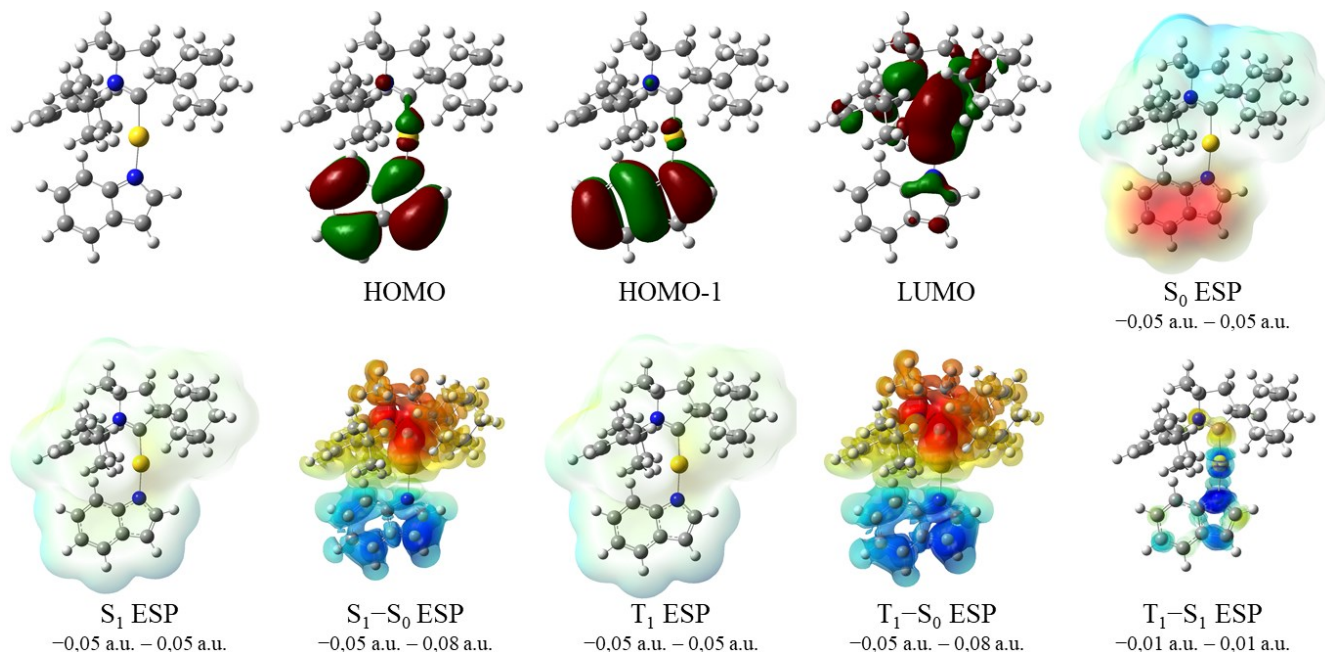
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-3,89	3,8	-0,75	11,3	3,13	0,55	+6,2	S_1 2,33	533	0,4363	+1,7	95,8	0,96
								T_1 1,36	909	0,0000	-6,9	97,2	

[6] 4*H*-1,4-oksatsiini



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,23	4,1	-0,86	11,2	3,36	0,52	S_1 2,47 T_1 1,59	502 778	0,3867 0,0000	+2,5 -4,5	96,7 97,1	0,88

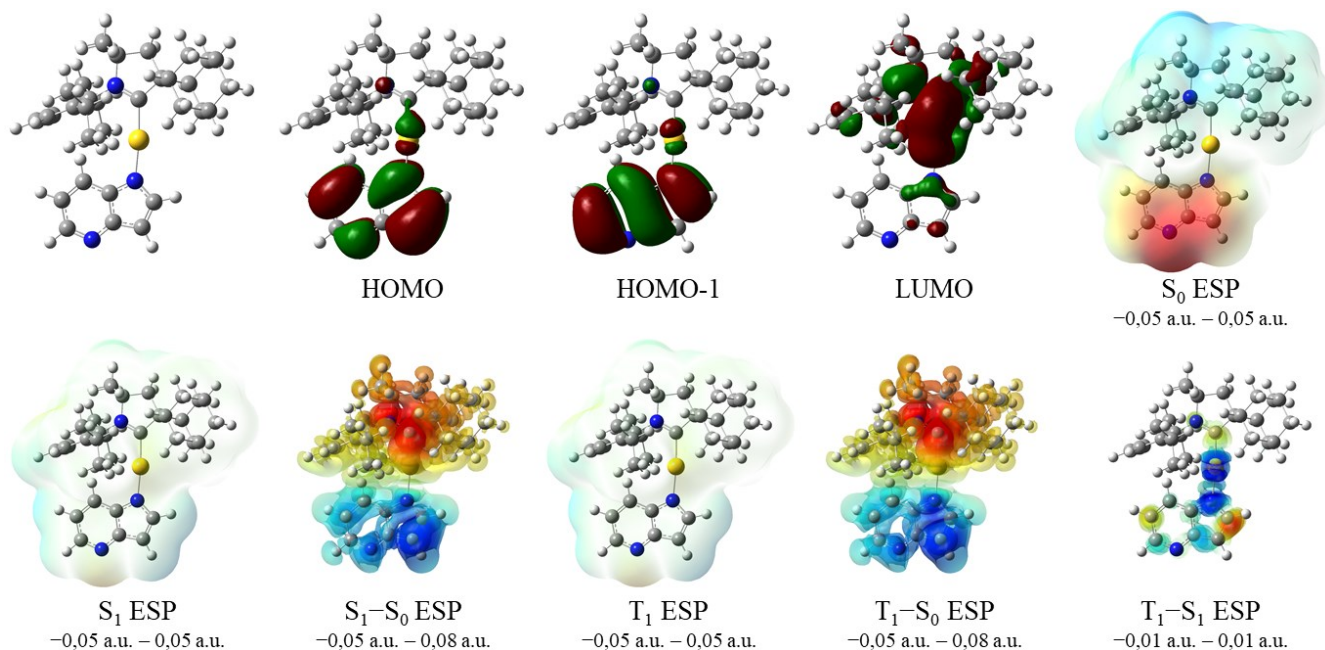
[7] 1*H*-indoli



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,43	2,1	-1,11	11,1	4,31	0,32	S_1 3,13 T_1 2,85	396 435	0,1419 0,0000	-4,0 -4,6	98,1 92,5	0,27
HOMO-1 - LUMO	-5,95	1,3	-1,11	11,1	4,83	0,24	S_2 3,60 T_2 3,43	344 361	0,0449 0,0000	-5,6 -1,3	98,5 66,0	0,17

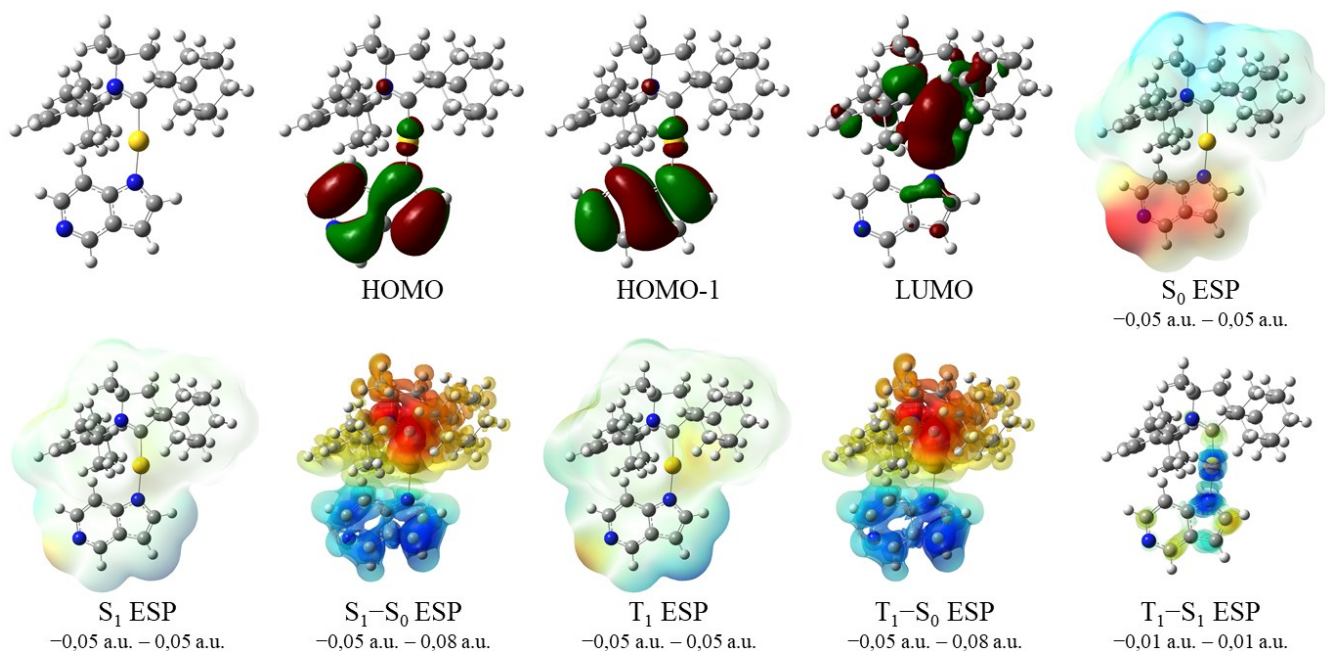
Liite 2: Tutkittujen CMA-yhdisteiden rajaorbitaalit, varausjakaumat ja siirtymien arvot

[8] 4-atsaindoli



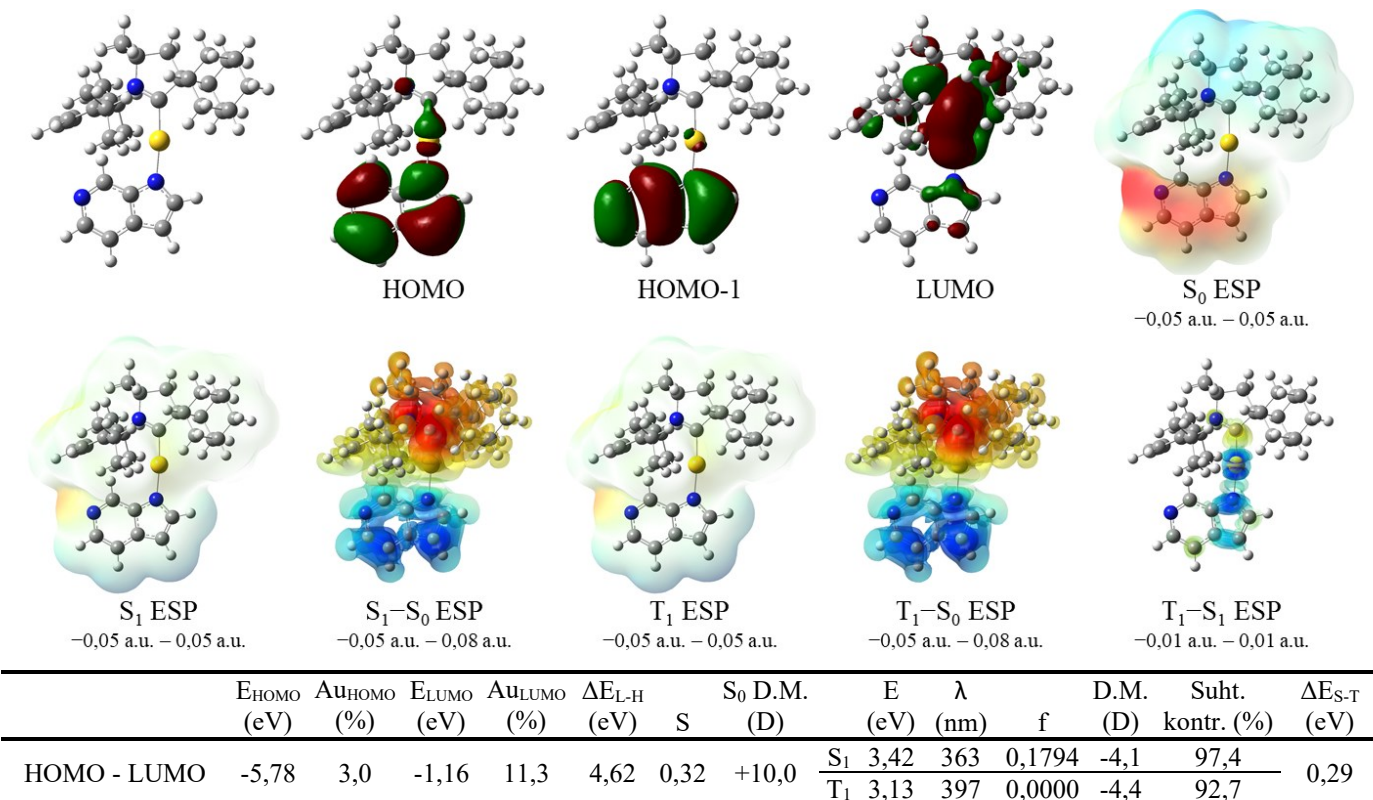
	E_{HOMO} (eV)	A_{UHOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{ULUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,81	2,5	-1,22	11,0	4,59	0,32 +12,6	S_1 3,38 T_1 3,07	367 404	0,1524 0,0000	-0,3 -1,5	97,4 85,6	0,31
HOMO-1 - LUMO	-6,15	1,9	-1,22	11,0	4,93	0,27 +12,6	S_2 3,69 T_2 3,49	336 355	0,0575 0,0000	-3,4 +4,6	97,6 50,7	0,19

[9] 5-atsaindoli

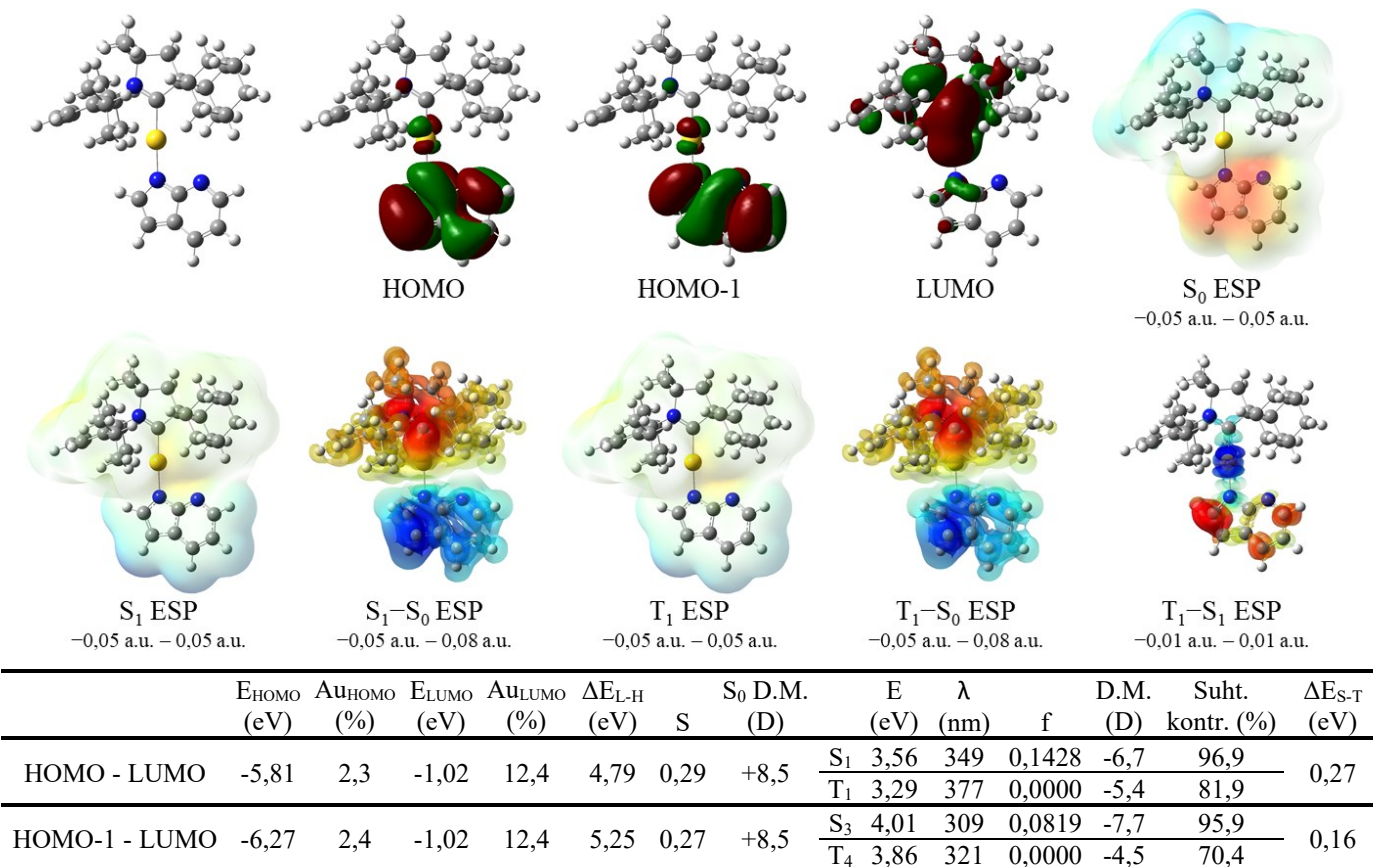


	E_{HOMO} (eV)	A_{UHOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{ULUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,71	1,8	-1,23	11,2	4,48	0,29 +12,1	S_1 3,28 T_1 3,04	378 408	0,1085 0,0000	-2,5 -2,5	98,0 91,6	0,24
HOMO-1 - LUMO	-6,56	2,9	-1,23	11,2	5,33	0,29 +12,1	S_3 4,05 T_4 3,88	306 320	0,0759 0,0000	-2,1 -1,1	93,8 81,5	0,17

[10] 6-atsaindoli

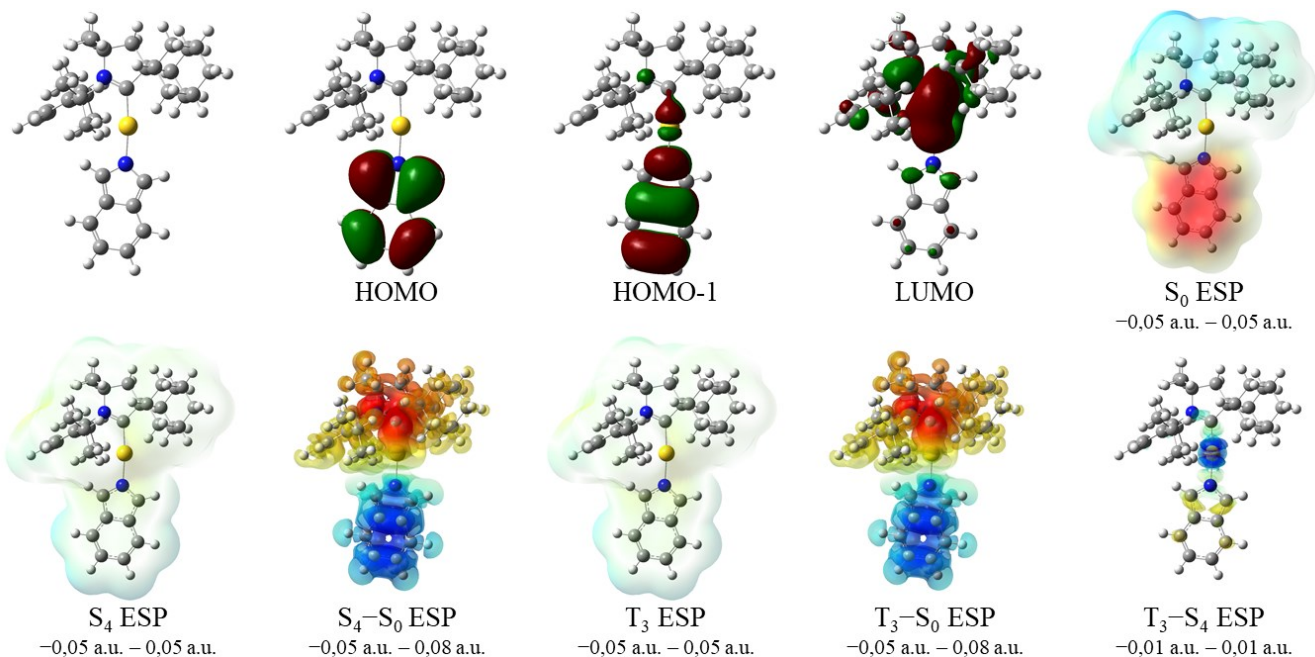


[11] 7-atsaindoli



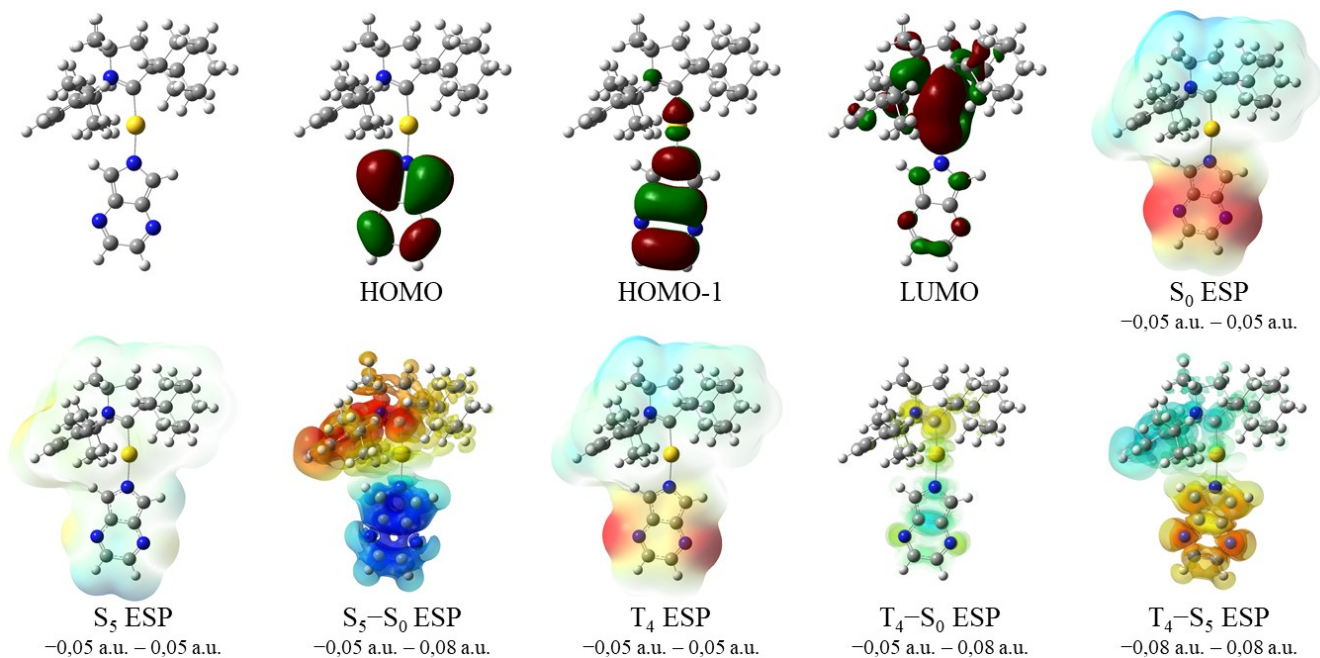
Liite 2: Tutkittujen CMA-yhdisteiden rajaorbitaalit, varausjakaumat ja siirtymien arvot

[12] 2*H*-isoindoli



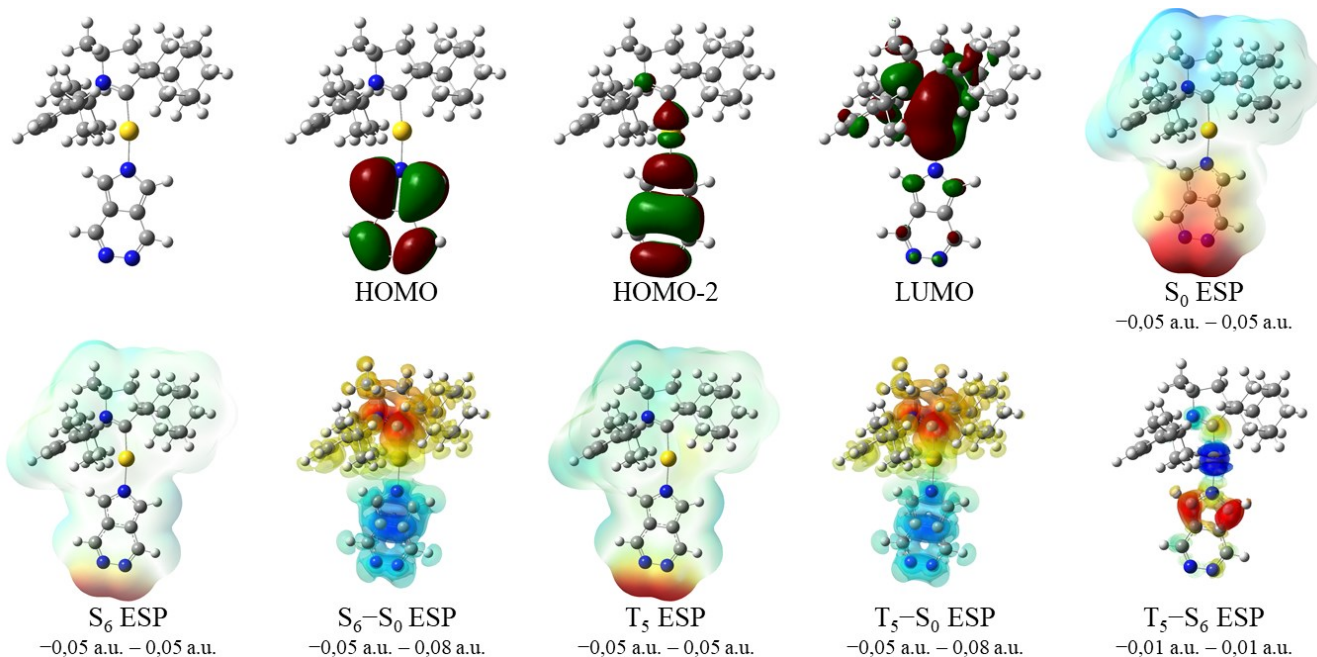
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,81	0,2	-1,23	10,7	3,58	0,20 +12,2	S_1 2,40 T_1 2,20	517 564	0,0013 0,0000	-6,6 -2,1	98,9 84,6	0,20
HOMO-1 - LUMO	-6,18	3,8	-1,23	10,7	4,95	0,31 +12,2	S_4 3,78 T_3 3,47	328 357	0,3030 0,0000	-3,9 -3,1	94,4 88,4	0,31

[13] 6*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyratsiini



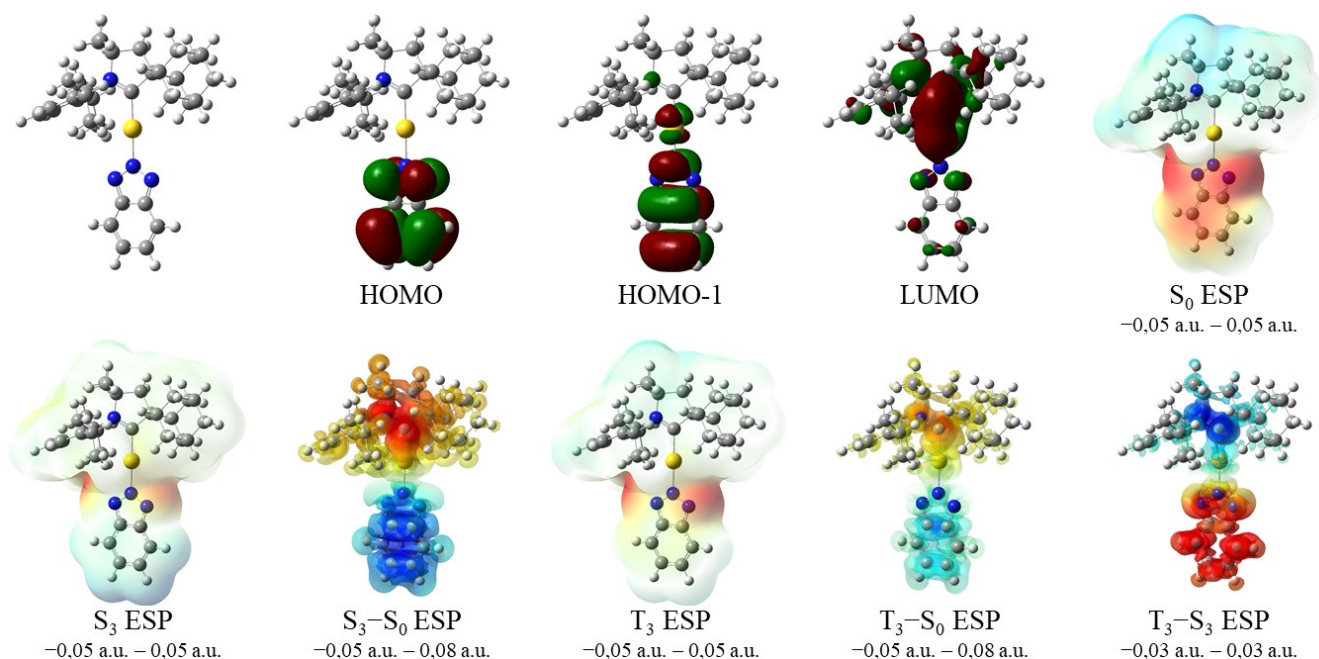
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,42	0,2	-1,35	10,5	4,08	0,23 +12,8	S_1 2,83 T_1 2,37	439 524	0,0029 0,0000	-3,4 +8,8	98,4 52,3	0,46
HOMO-1 - LUMO	-6,58	4,4	-1,35	10,5	5,24	0,32 +12,8	S_5 4,01 T_4 3,44	309 360	0,2326 0,0000	-3,0 +9,5	57,6 46,4	0,57

[14] 6*H*-pyrrolo[3,4-*d*]pyridatsiini



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,67	0,2	-1,48	10,8	4,19	0,21 +17,6	S_1 2,99	414	0,0020	-0,3	98,8	0,30
							T_1 2,69	461	0,0000	+7,0	72,1	
HOMO-2 - LUMO	-7,14	6,2	-1,48	10,8	5,66	0,33 +17,6	S_6 4,34	285	0,2271	+6,4	77,7	0,38
							T_5 3,97	313	0,0000	+6,9	78,3	

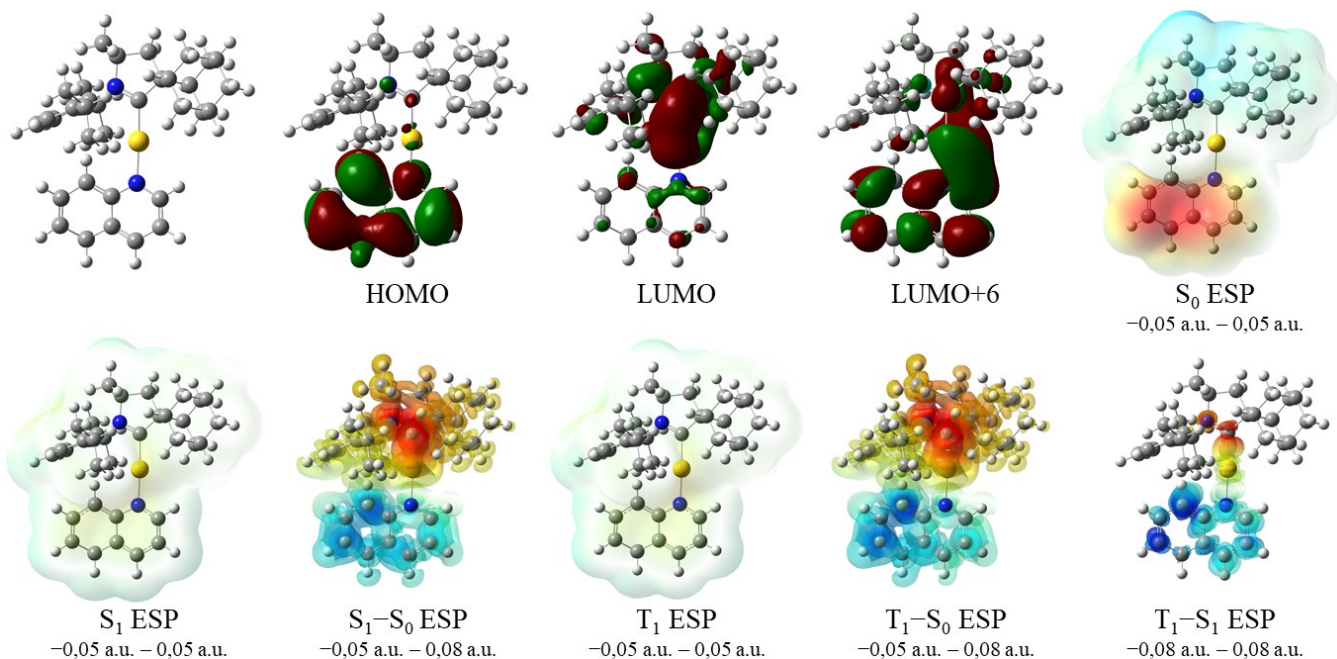
[15] 2*H*-bentsotriatsoli



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-6,21	0,2	-1,26	10,0	4,95	0,22 +10,2	S_1 3,85	322	0,0049	-4,6	67,7	-0,19
							T_5 4,04	307	0,0000	+5,4	59,2	
HOMO-1 - LUMO	-6,73	4,6	-1,26	10,0	5,47	0,31 +10,2	S_3 4,22	294	0,3690	-5,4	92,8	0,44
							T_3 3,78	328	0,0000	+1,7	65,6	

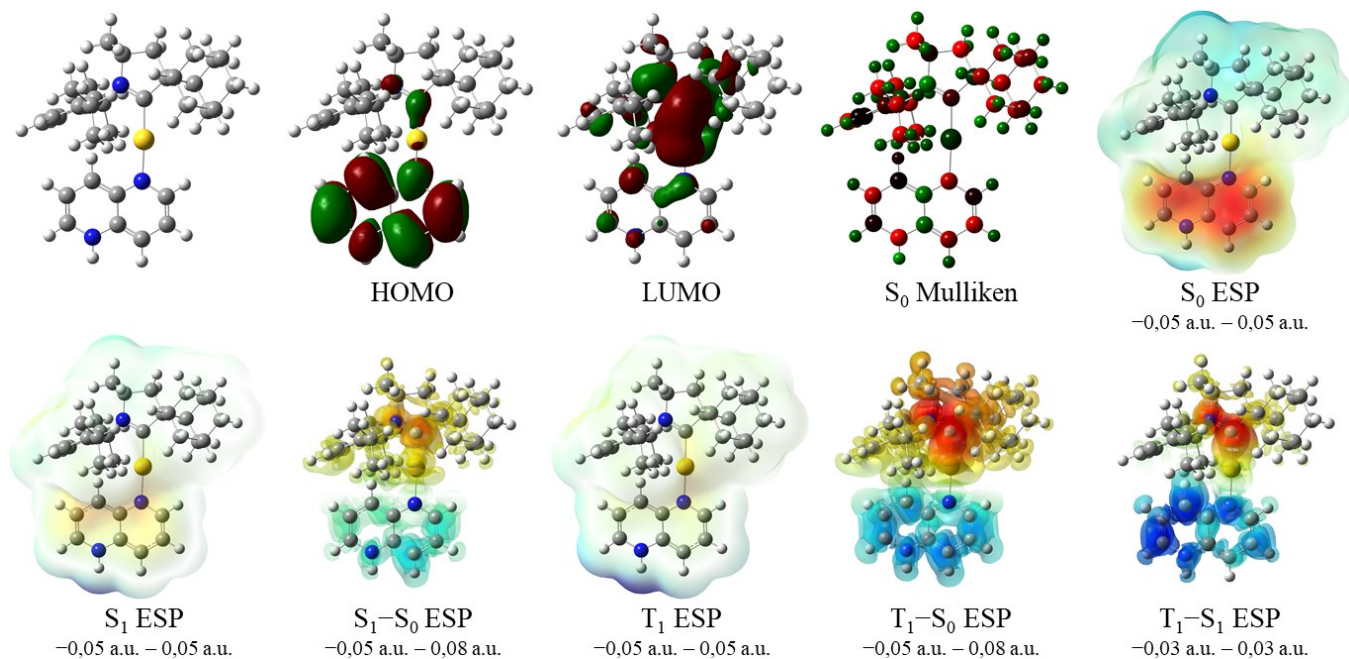
Liite 2: Tutkittujen CMA-yhdisteiden rajaorbitaalit, varausjakaumat ja siirtymien arvot

[16] 1,5-dihydrokinoliini



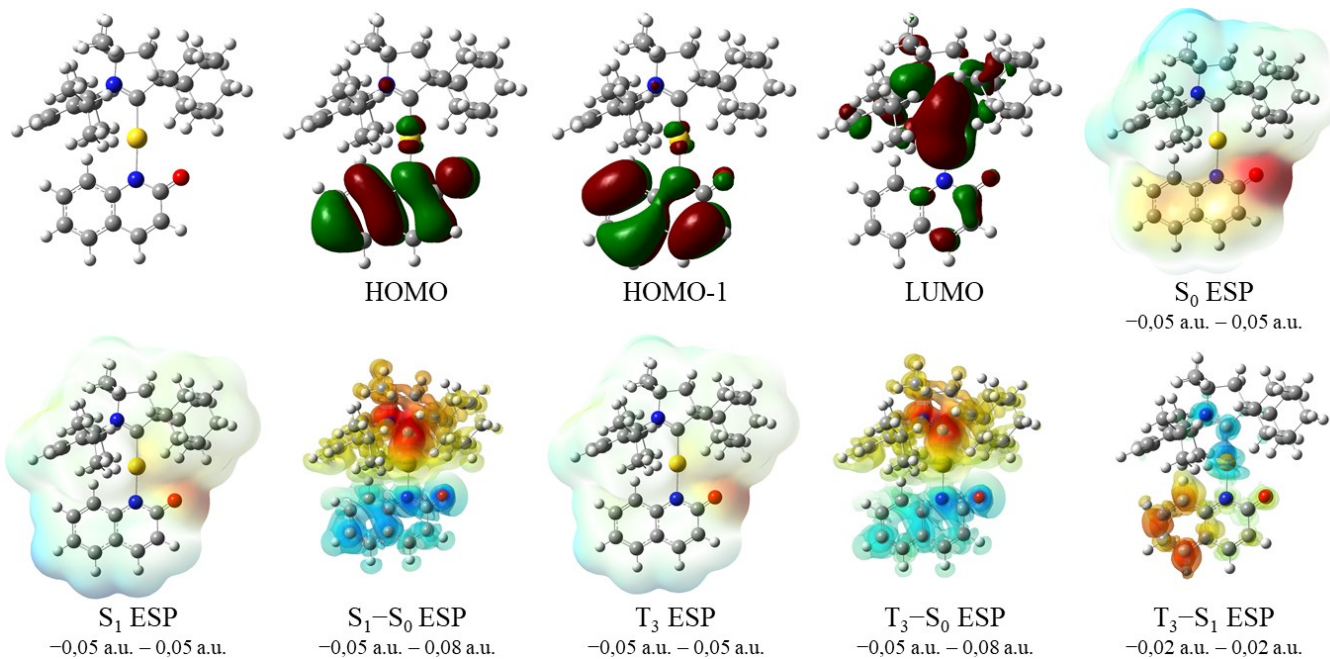
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,09	0,8	-1,16	11,4	2,93	0,34	+9,7	S_1 1,76 T_1 1,45	705 857	0,0828 0,0000	-2,3 -2,4	98,1 87,0	0,31
HOMO - LUMO+6	-4,09	0,8	1,26	21,6	5,35	0,53	+9,7	S_s 3,67 T_3 2,61	338 475	0,1206 0,0000	+5,8 +8,9	35,2 47,8	1,06

[17] 1,5-dihydro-1,5-naftyridiini



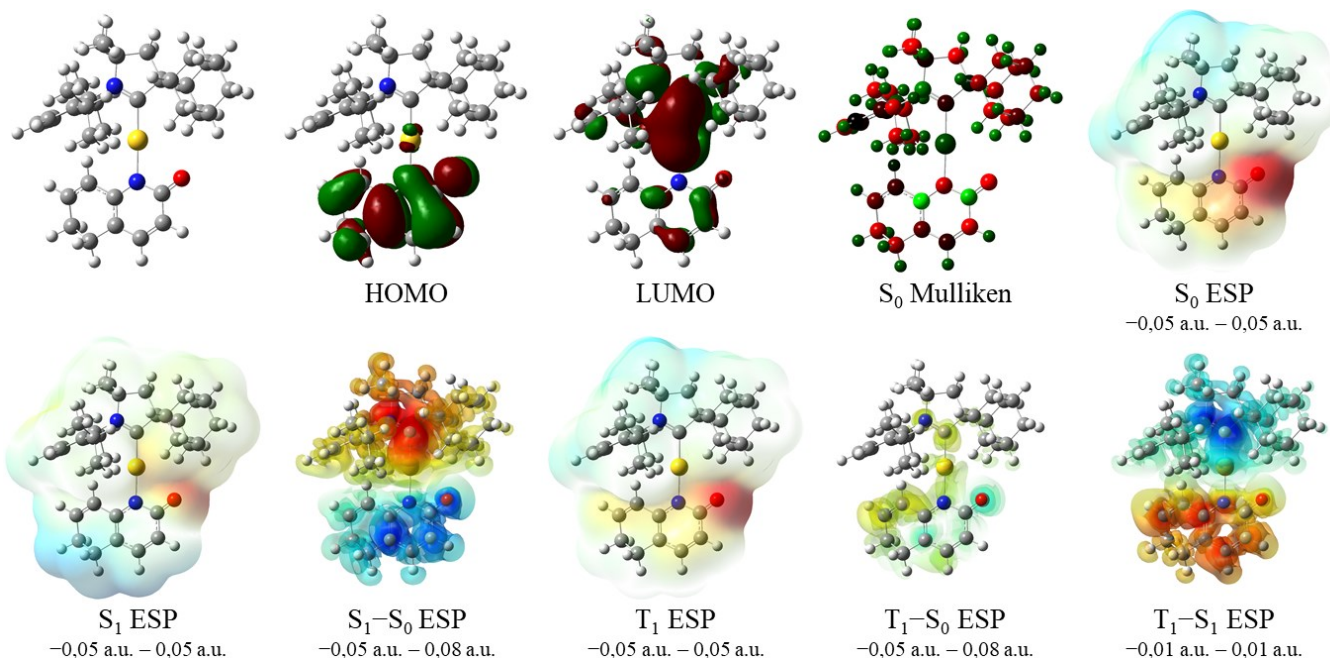
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-3,43	0,9	-0,98	11,3	2,44	0,42	+7,2	S_1 1,43 T_1 0,93	864 1334	0,1385 0,0000	-1,1 -6,0	97,8 92,6	0,51

[18] Kinolin-2(1*H*)-oni



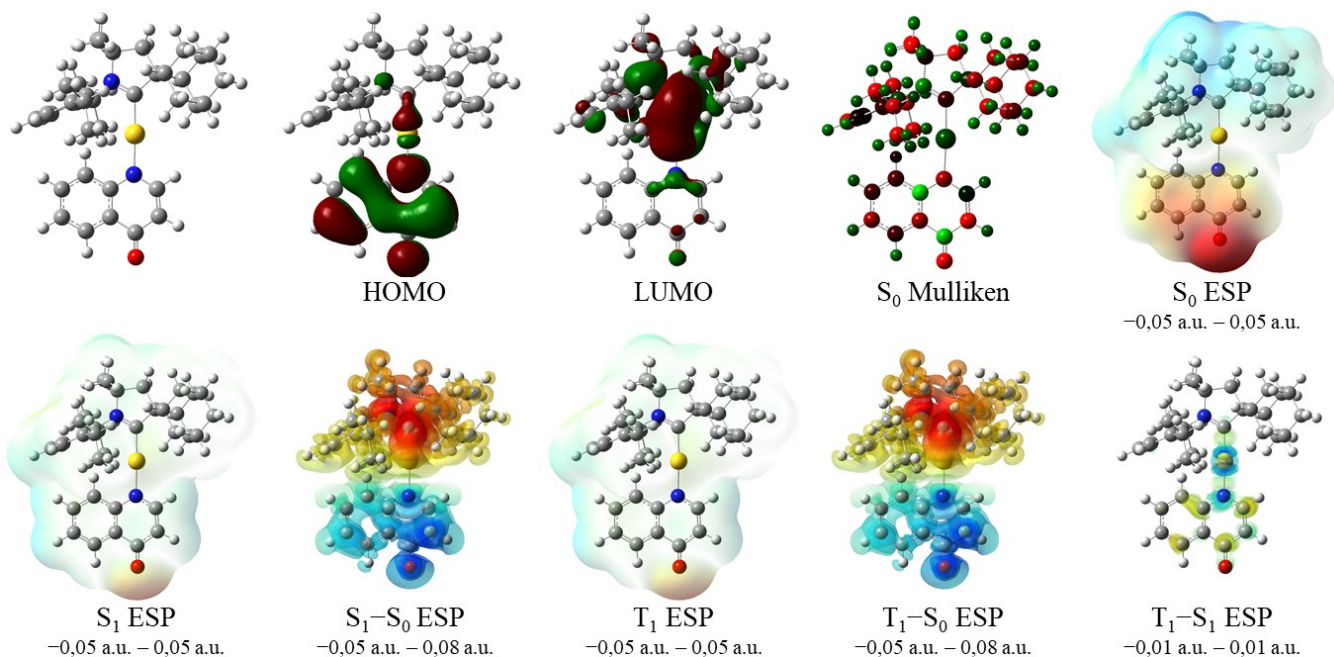
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,98	1,8	-1,07	11,5	4,90	0,30 +8,0	S_1 3,54	351	0,0914	-6,5	95,0	0,04
							T_3 3,50	355	0,0000	-4,3	55,0	

[19] 5,6-dihydrokinolin-2(1*H*)-oni



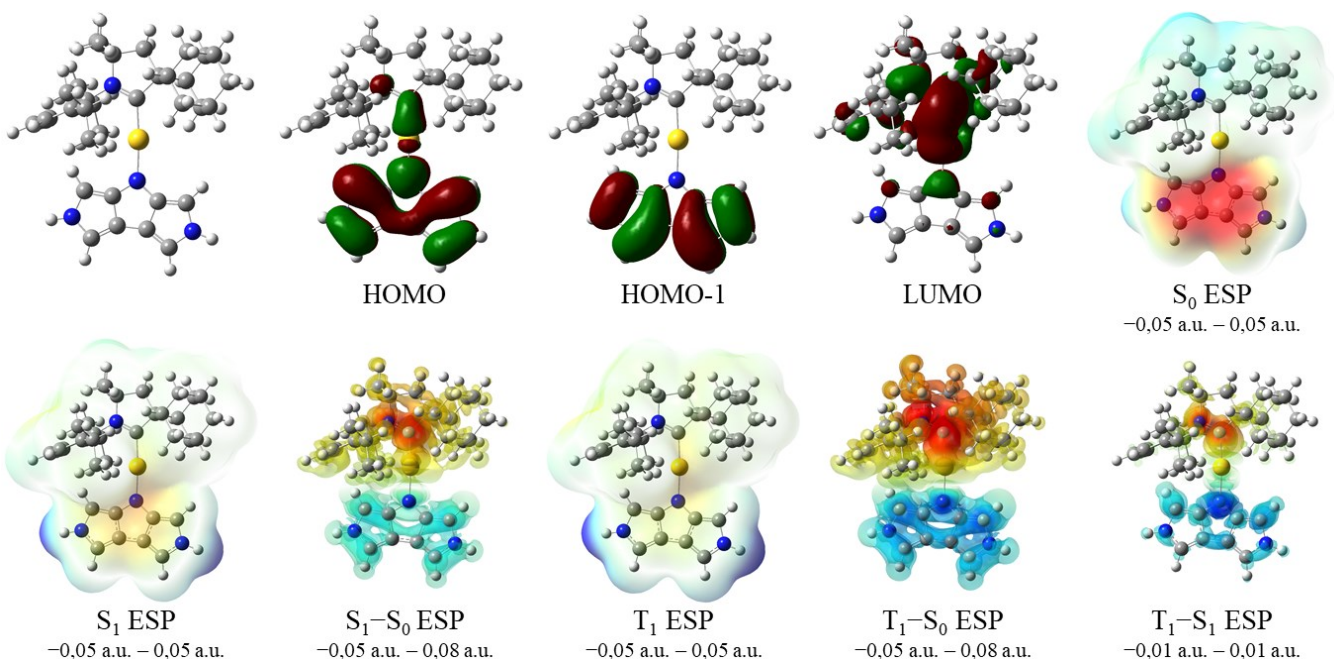
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,49	0,7	-1,06	11,4	4,42	0,29 +8,4	S_1 3,15	393	0,0702	-7,8	96,7	0,70
							T_1 2,45	507	0,0000	+5,9	27,9	

[20] Kinolin-4(1*H*)-oni



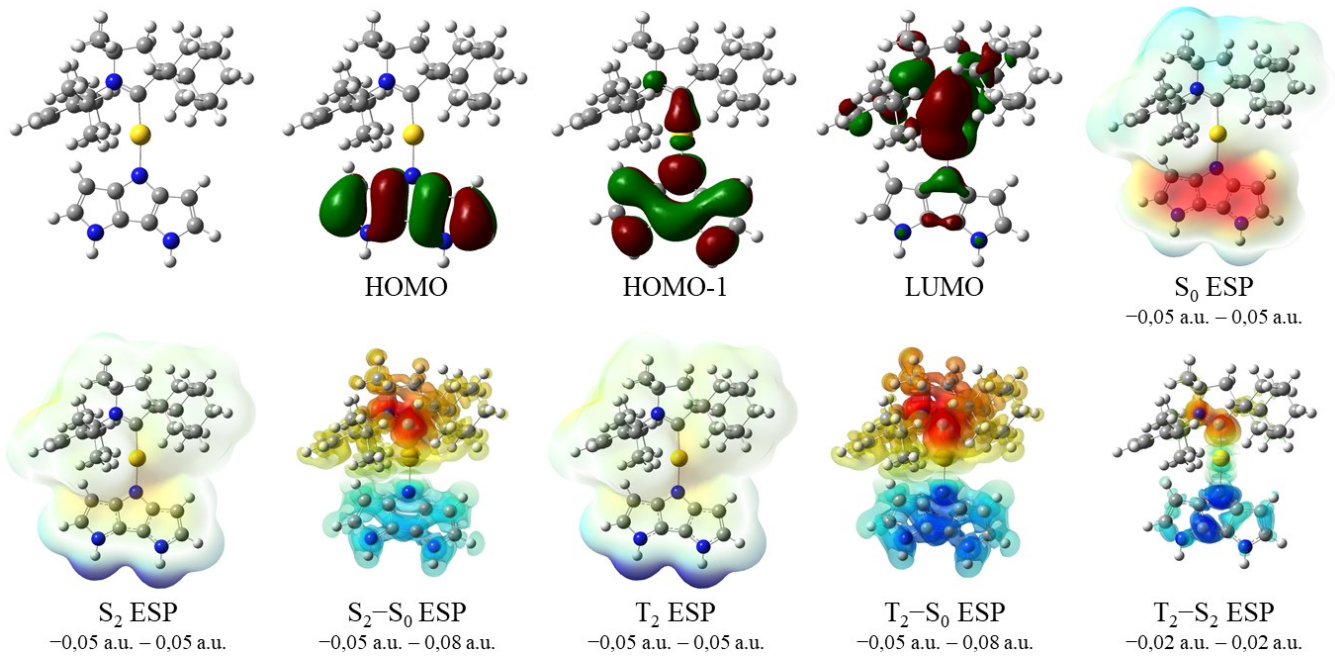
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,71	2,8	-1,39	11,2	4,32	0,33 +15,9	S_1 3,16	392	0,1969	+2,5	97,4	0,31
							T_1 2,85	435	0,0000	+2,5	89,5	

[21] 4,6-dihydro-2*H*-dipyrrolo[3,4-*b*:3',4'-*d*]pyrroli



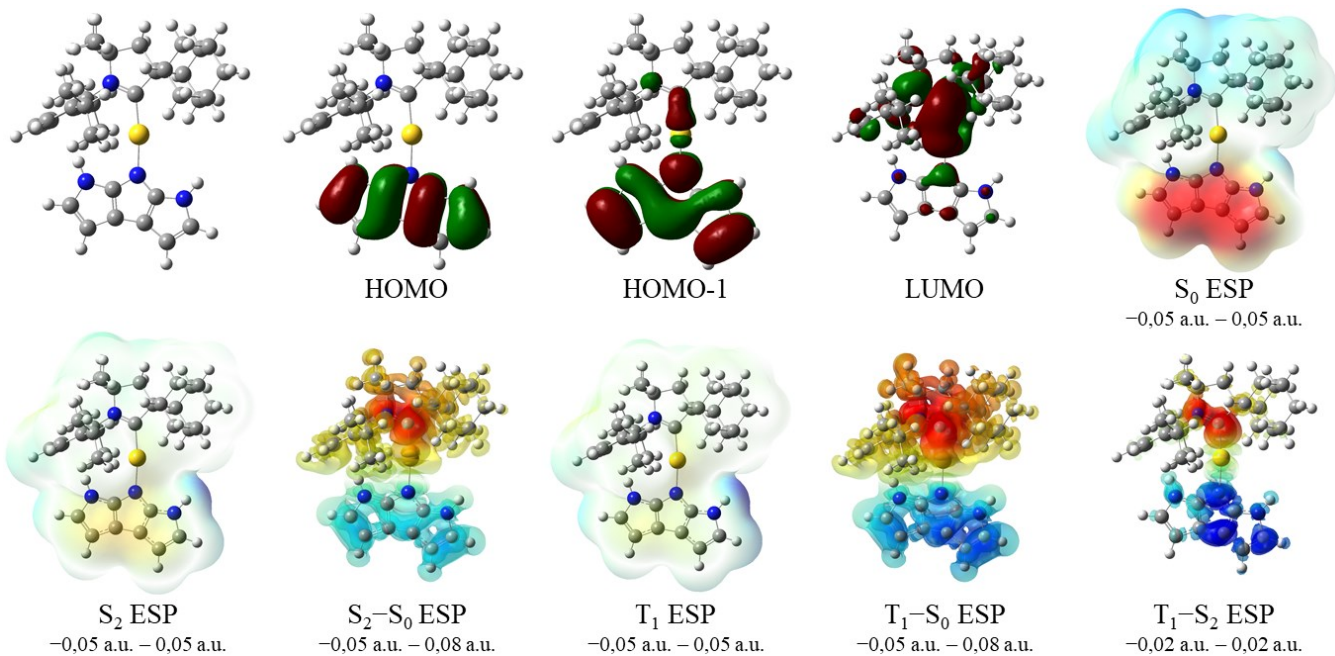
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,39	2,9	-0,82	11,6	3,57	0,45 +7,0	S_1 2,45	506	0,2420	-2,7	97,6	0,53
							T_1 1,92	646	0,0000	-6,8	96,5	
HOMO-1 - LUMO	-5,21	0,0	-0,82	11,6	4,39	0,15 +7,0	S_4 3,31	374	0,0020	-	87,4	0,04
							T_4 3,28	378	0,0000	-	82,6	

[22] 4,7-dihydro-1*H*-dipyrrolo[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrroli



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-4,51	0,1	-0,84	10,7	3,67	0,15	+5,6	S_1	2,50	497	0,0009	-11,1	99,3	0,05
								T_1	2,44	508	0,0000	-10,6	95,8	
HOMO-1 - LUMO	-4,96	2,5	-0,84	10,7	4,12	0,41	+5,6	S_2	2,96	419	0,2707	-6,2	97,5	0,45
								T_2	2,51	494	0,0000	-8,9	94,2	

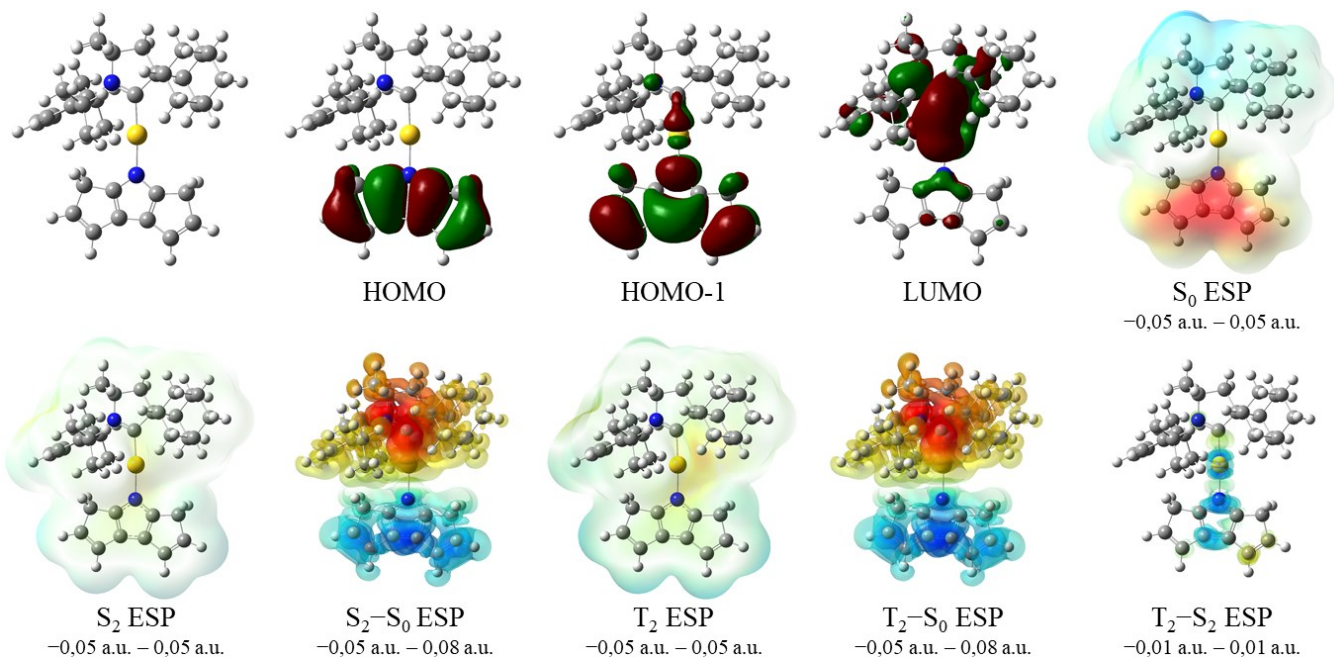
[23] 6,7-dihydro-1*H*-dipyrrolo[2,3-*b*:3',2'-*d*]pyrroli



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-4,59	0,1	-1,19	11,2	3,40	0,20	+12,7	S_1	2,17	570	0,0011	-2,6	97,2	0,06
								T_2	2,11	586	0,0000	-2,6	93,9	
HOMO-1 - LUMO	-4,72	2,5	-1,19	11,2	3,53	0,40	+12,7	S_2	2,47	501	0,2410	+0,9	95,5	0,43
								T_1	2,04	606	0,0000	-2,7	92,3	

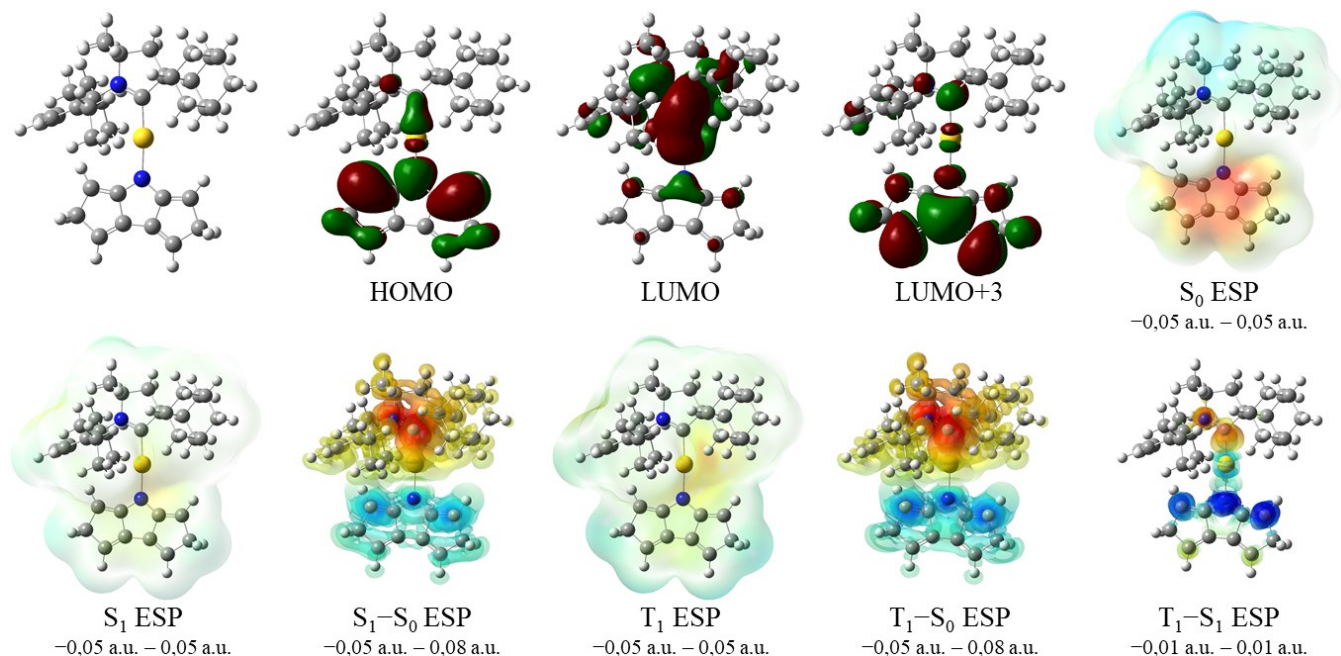
Liite 2: Tutkittujen CMA-yhdisteiden rajaorbitaalit, varausjakaumat ja siirtymien arvot

[24] 4,5-dihydro-3*H*-disyklopenta[*b,d*]pyrroli



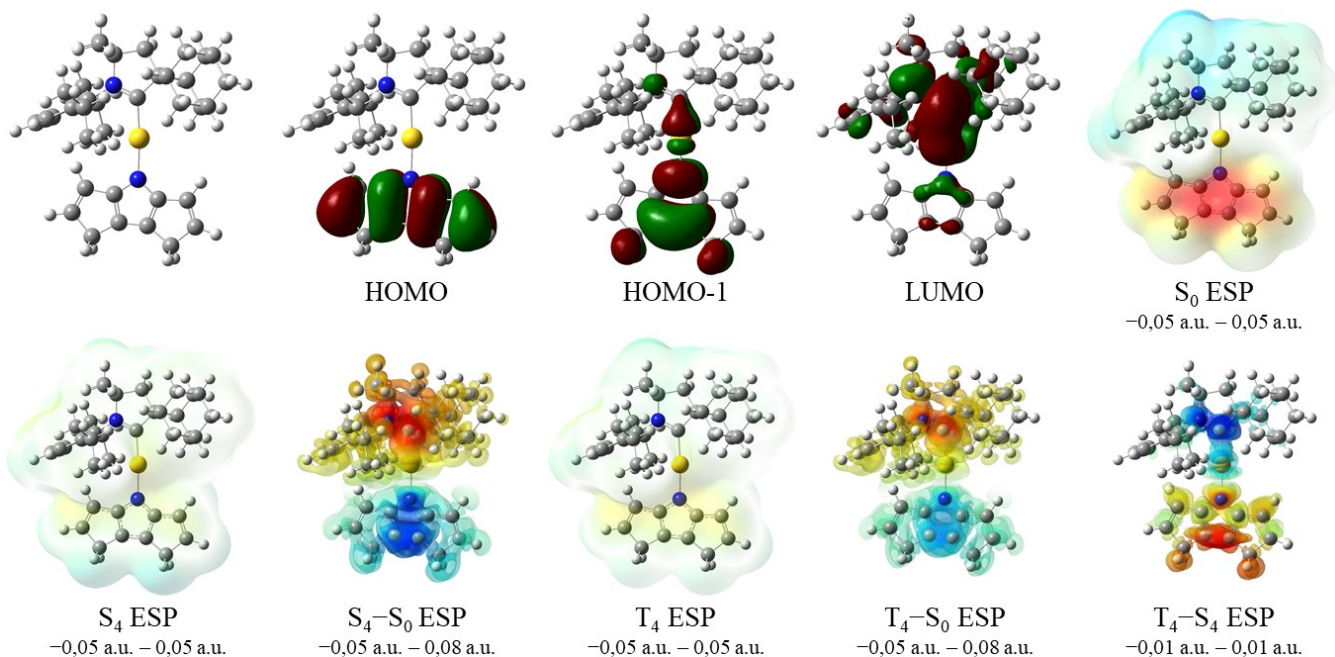
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,89	0,1	-1,15	11,8	3,74	0,19 +11,1	S_1 2,50 T_1 2,36	496 526	0,0006 0,0000	-4,9 -3,1	99,1 91,3	0,14
HOMO-1 - LUMO	-5,27	2,4	-1,15	11,8	4,13	0,33 +11,1	S_2 3,00 T_2 2,69	413 462	0,1840 0,0000	-3,0 -3,0	97,3 88,0	0,32

[25] 4,6-dihydro-2*H*-disyklopenta[*b,d*]pyrroli



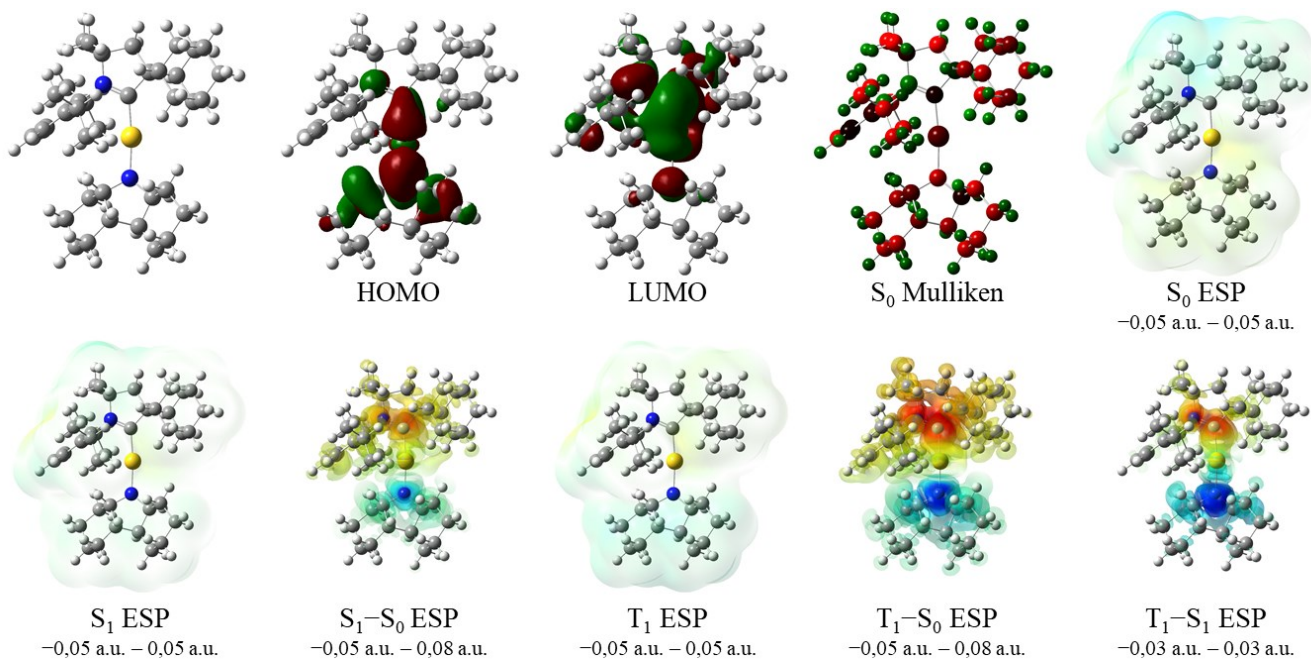
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,87	2,4	-0,99	11,7	3,89	0,41 +8,3	S_1 2,63 T_1 2,22	471 559	0,1311 0,0000	-2,1 -2,6	96,9 90,1	0,41
HOMO - LUMO+3	-4,87	0,1	0,22	11,7	5,09	0,52 +8,3	S_2 3,36 T_3 2,85	369 435	0,0314 0,0000	+12,6 +10,2	85,4 78,9	0,51

[26] 4,7-dihydro-1*H*-disyklopenta[*b,d*]pyrroli



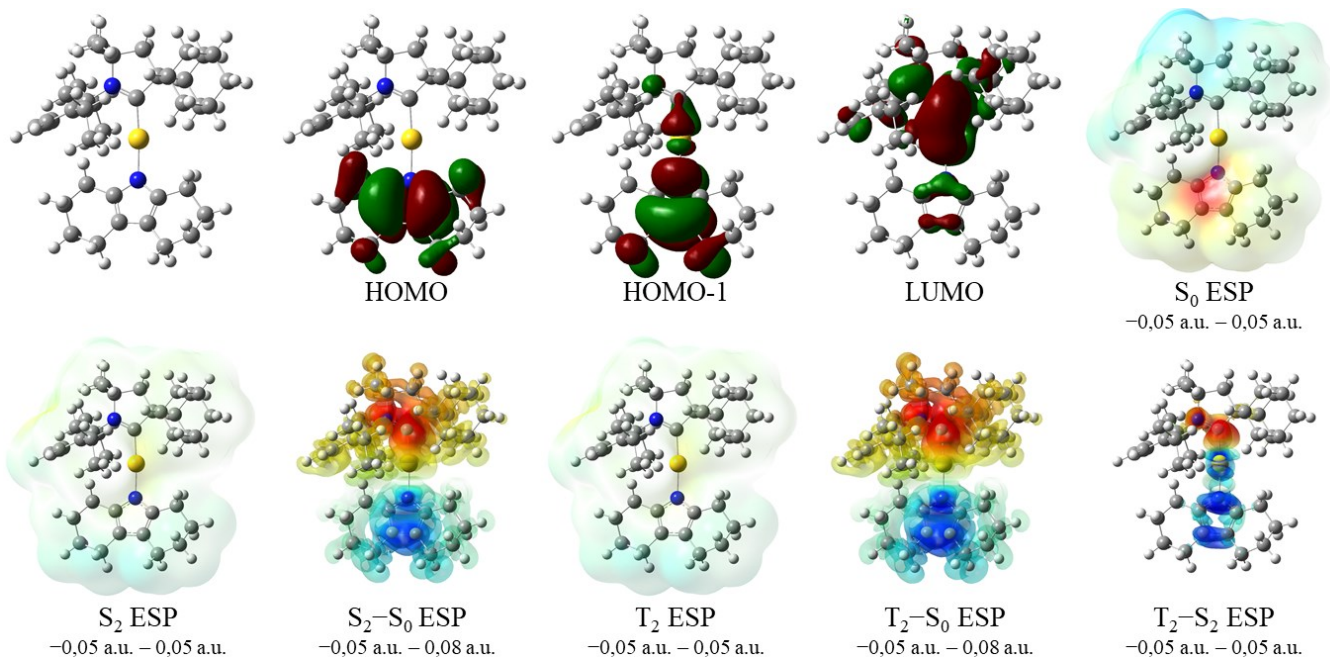
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,51	0,1	-1,08	11,0	3,43	0,16 +9,6	S_1 2,25	550	0,0021	-7,5	99,3	0,12
							T_1 2,13	582	0,0000	-4,7	88,0	
HOMO-1 - LUMO	-6,07	5,7	-1,08	11,0	4,99	0,37 +9,6	S_4 3,72	334	0,2768	-3,0	93,8	0,43
							T_4 3,29	377	0,0000	+0,6	56,8	

[27] Dodekahydro-1*H*-karbatsoli



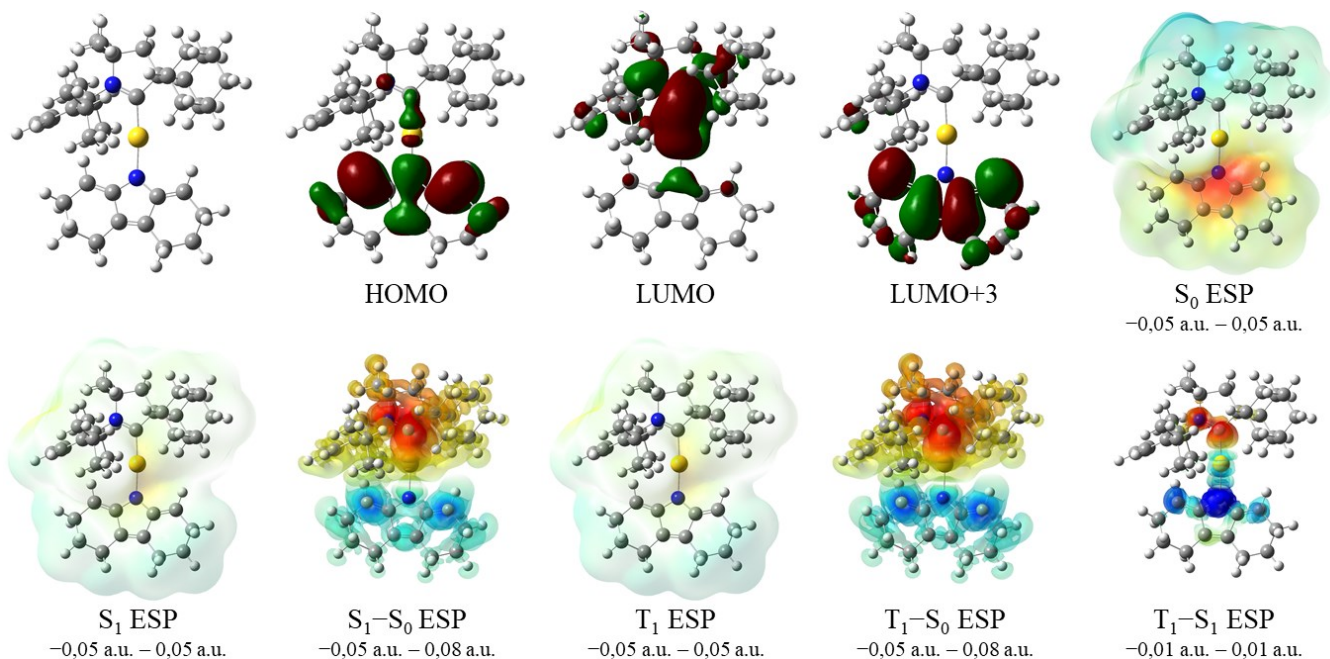
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,12	11,0	-0,63	14,4	4,49	0,54 +5,9	S_1 3,24	383	0,2869	-1,1	95,0	0,93
							T_1 2,31	537	0,0000	-4,3	95,3	

[28] 2,3,4,5,6,7,8,9-oktahydro-1*H*-karbatsoli



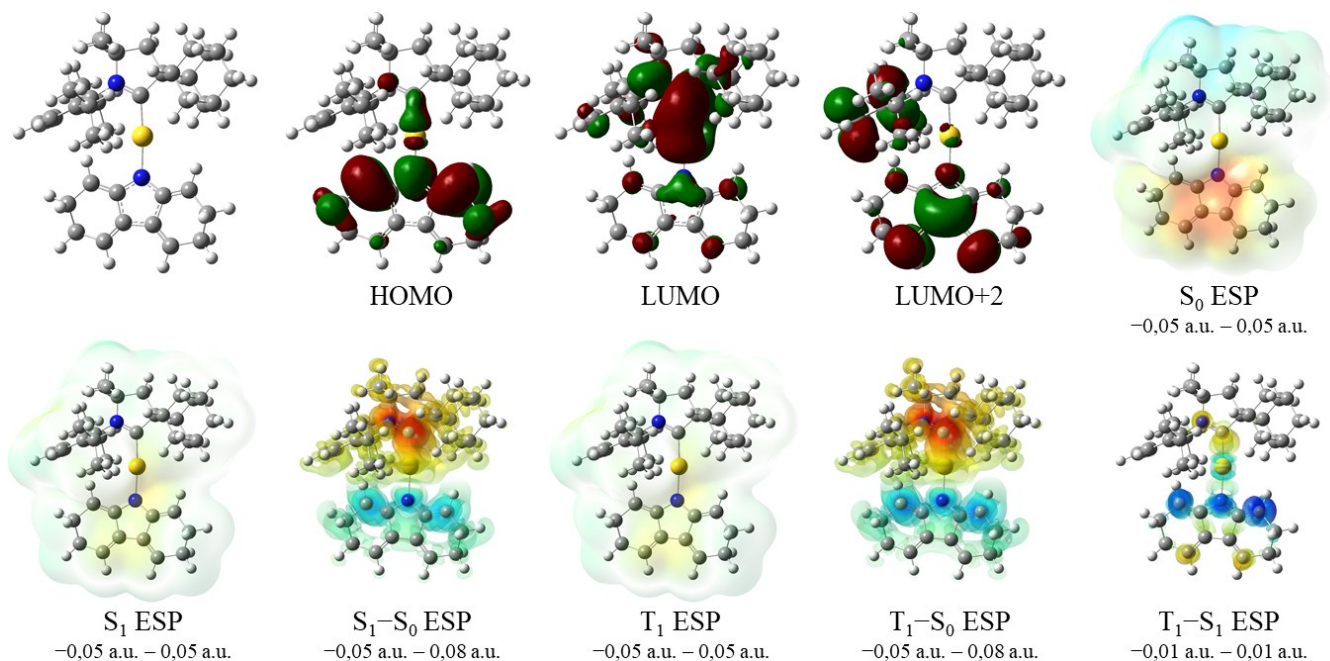
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,97	0,1	-1,01	12,7	3,96	0,17	+9,4	S_1 2,66	465	0,0005	-5,8	99,2	0,10
								T_1 2,56	484	0,0000	-5,1	96,1	
HOMO-1 - LUMO	-5,71	5,2	-1,01	12,7	4,70	0,38	+9,4	S_2 3,47	357	0,2554	-2,9	96,2	0,42
								T_2 3,04	407	0,0000	-4,1	93,3	

[29] 3,4,5,6,7,9-heksahydro-2*H*-karbatsoli



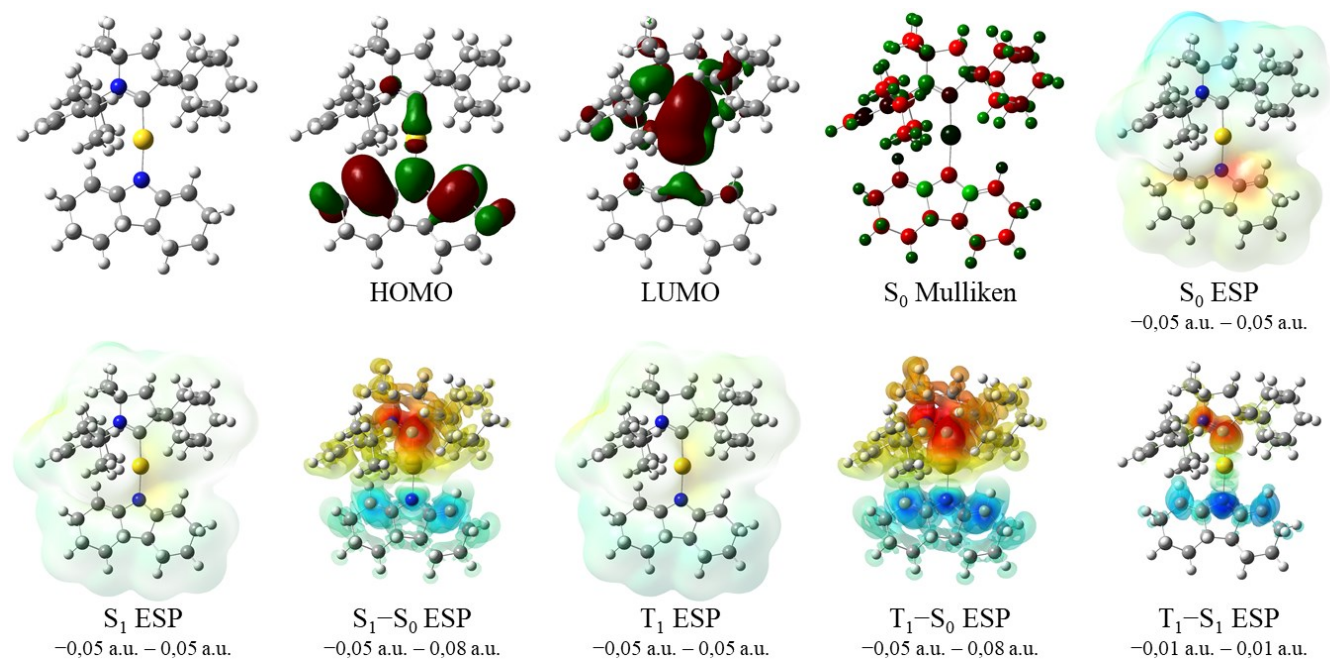
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	S_0 D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,54	1,3	-0,89	12,0	3,64	0,35	+7,3	S_1 2,38	522	0,0882	-4,3	98,2	0,30
								T_1 2,08	596	0,0000	-5,3	92,0	
HOMO - LUMO+3	-4,54	1,3	0,48	0,3	5,01	0,70	+7,3	S_4 3,84	323	0,3339	+10,0	87,5	1,65
								T_2 2,18	568	0,0000	+8,5	86,6	

[30] 3,6,7,9-tetrahydro-2*H*-karbatsoli



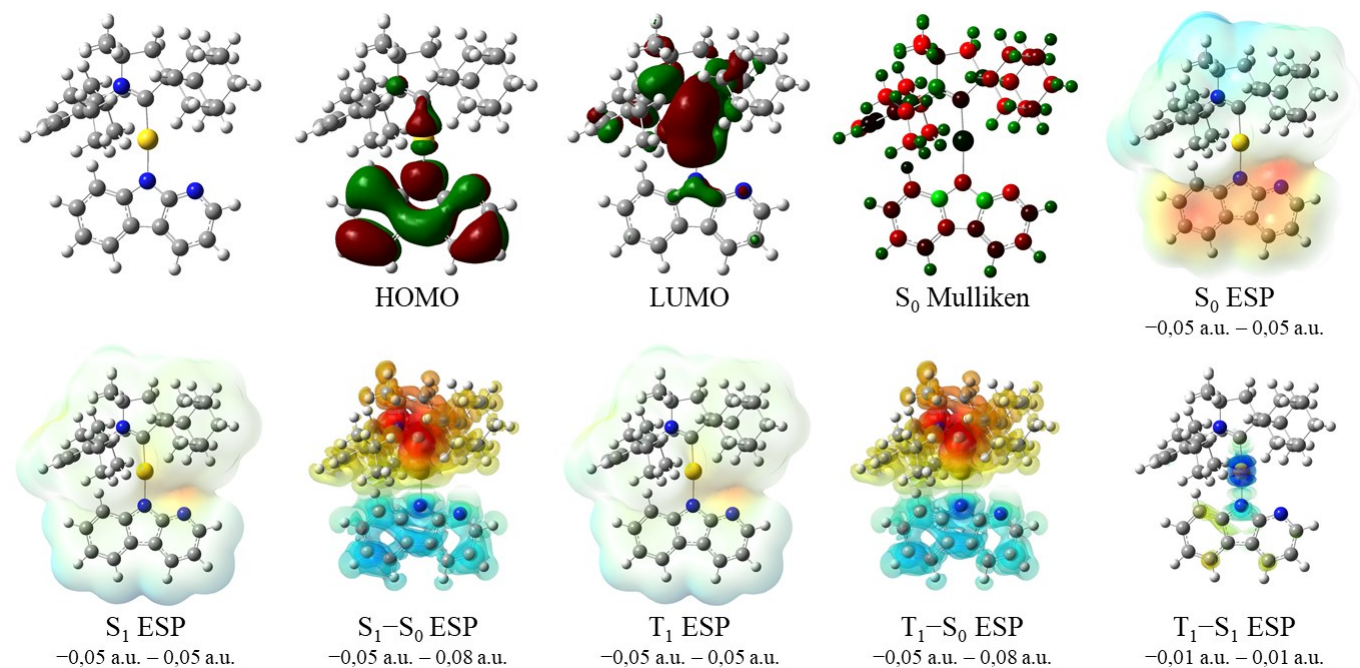
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-4,71	2,0	-1,00	11,9	3,70	0,41	+7,9	S_1 2,38	520	0,0873	-0,9	95,6	0,39
								T_1 1,99	622	0,0000	-0,9	87,5	
HOMO - LUMO+2	-4,71	2,0	-0,02	1,0	4,69	0,35	+7,9	S_2 3,09	401	0,0406	+11,3	54,9	0,46
								T_3 2,63	471	0,0000	+8,2	41,2	

[31] 3,4,4a,4b,5,6,7,9-oktahydro-2*H*-karbatsoli



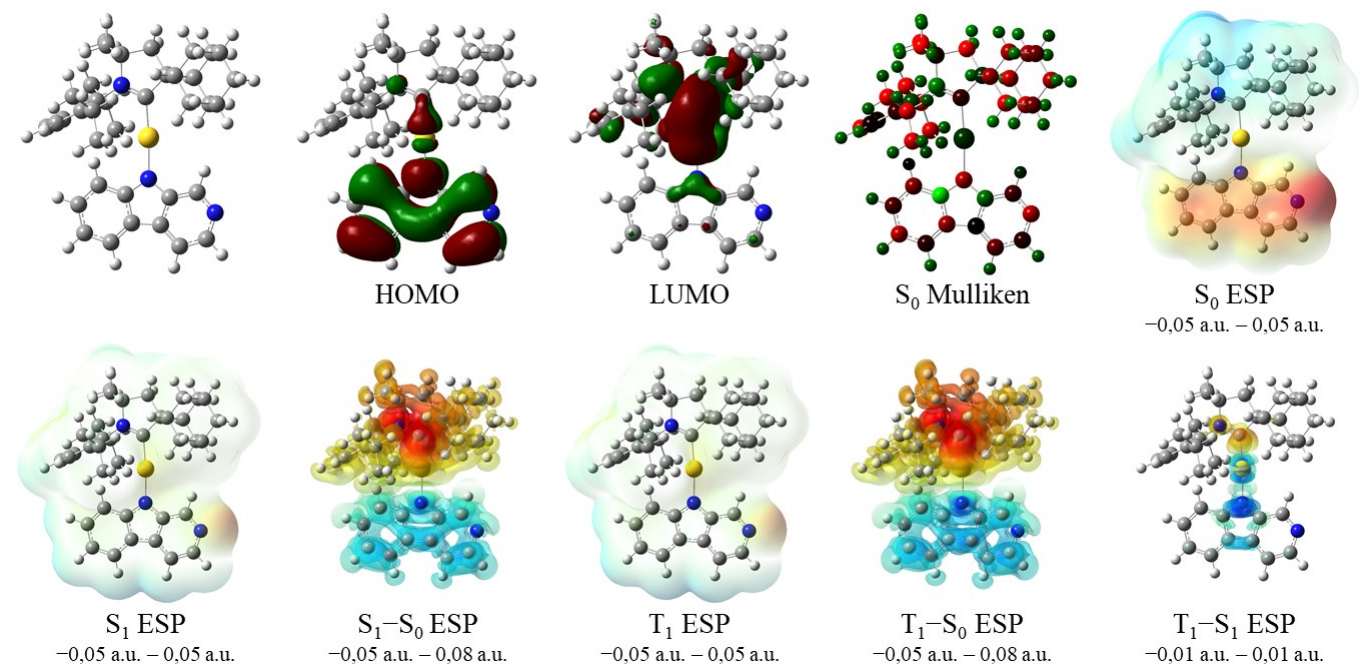
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-4,71	2,8	-0,91	12,1	3,80	0,40	+7,3	S_1 2,50	495	0,1355	-2,7	97,6	0,37
								T_1 2,13	581	0,0000	-5,2	96,6	

[32] 9*H*-pyrido[2,3-*b*]indoli



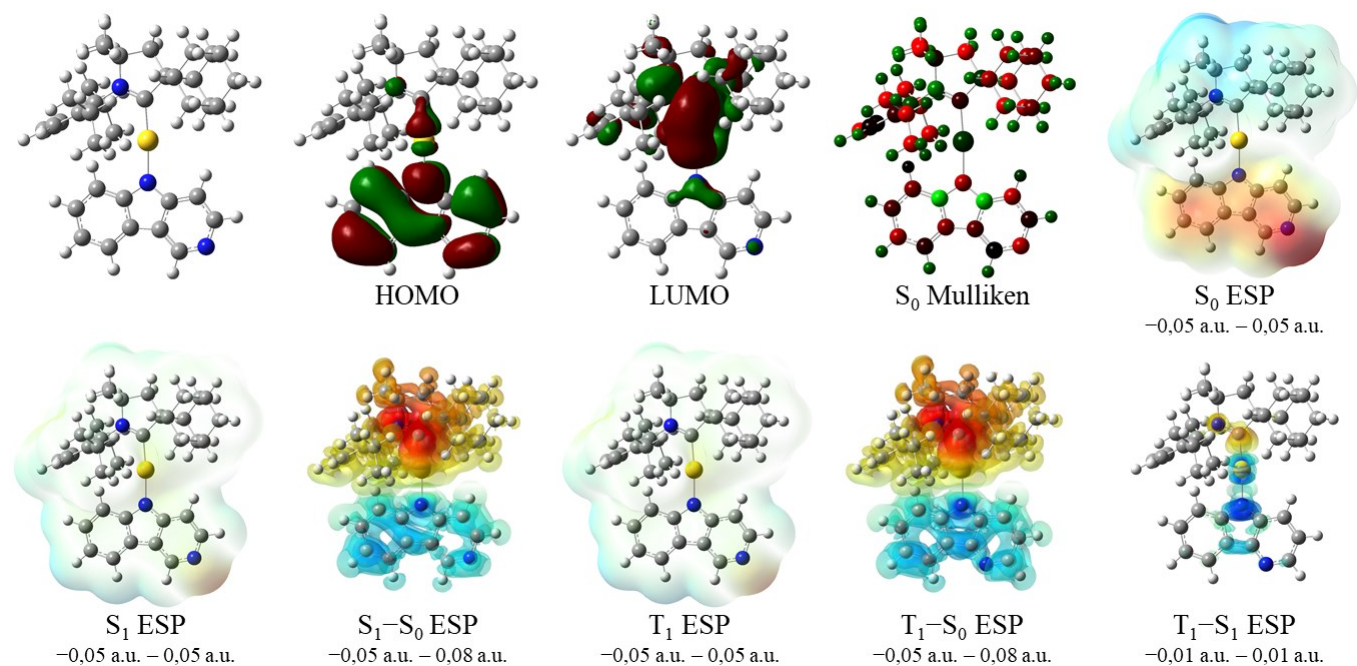
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-5,71	3,5	-1,06	11,6	4,65	0,35	+8,5	S_1 3,40	365	0,1888	-5,4	96,6	0,30
								T_1 3,10	399	0,0000	-4,8	87,6	

[33] 9*H*-pyrido[3,4-*b*]indoli



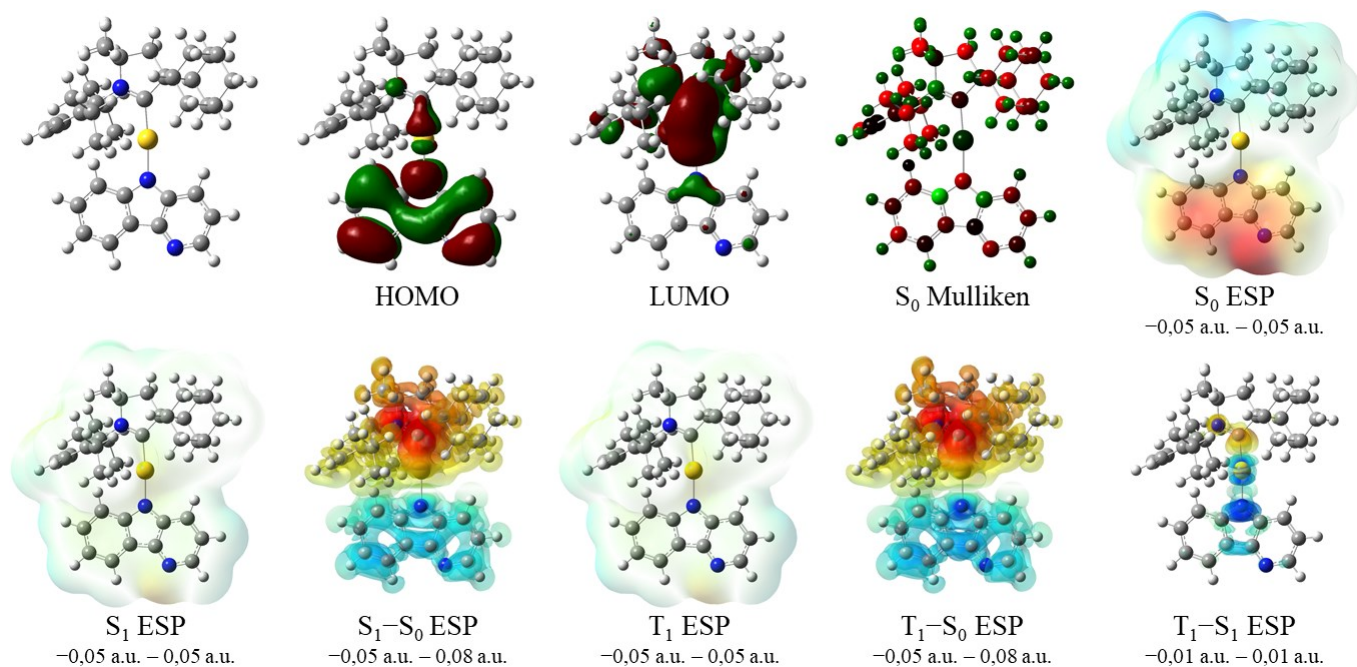
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)	
HOMO - LUMO	-5,63	3,1	-1,22	11,4	4,41	0,35	+11,1	S_1 3,19	389	0,1896	-4,3	97,4	0,29
								T_1 2,90	428	0,0000	-4,8	93,4	

[34] 5*H*-pyrido[4,3-*b*]indoli



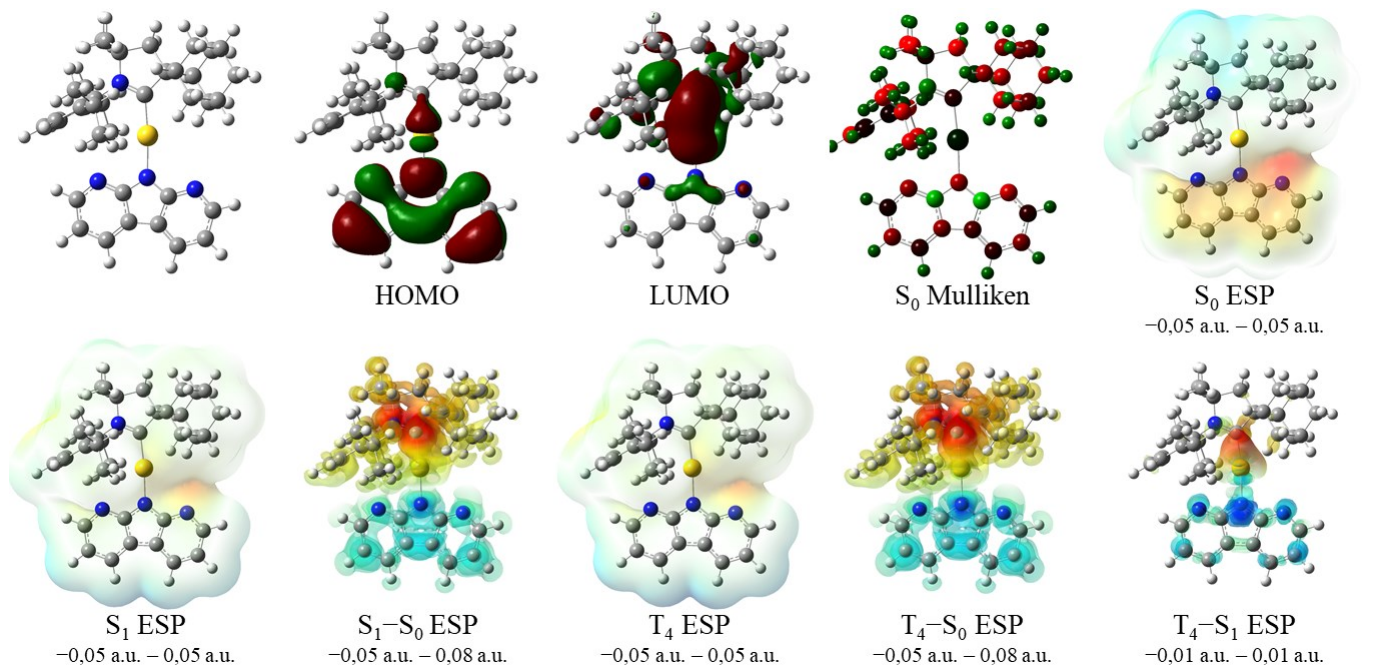
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,80	3,1	-1,27	11,5	4,54	0,34 +12,9	S_1 3,29	377	0,1707	-3,2	97,1	0,28
							T_1 3,01	412	0,0000	-3,2	92,7	

[35] 5*H*-pyrido[3,2-*b*]indoli



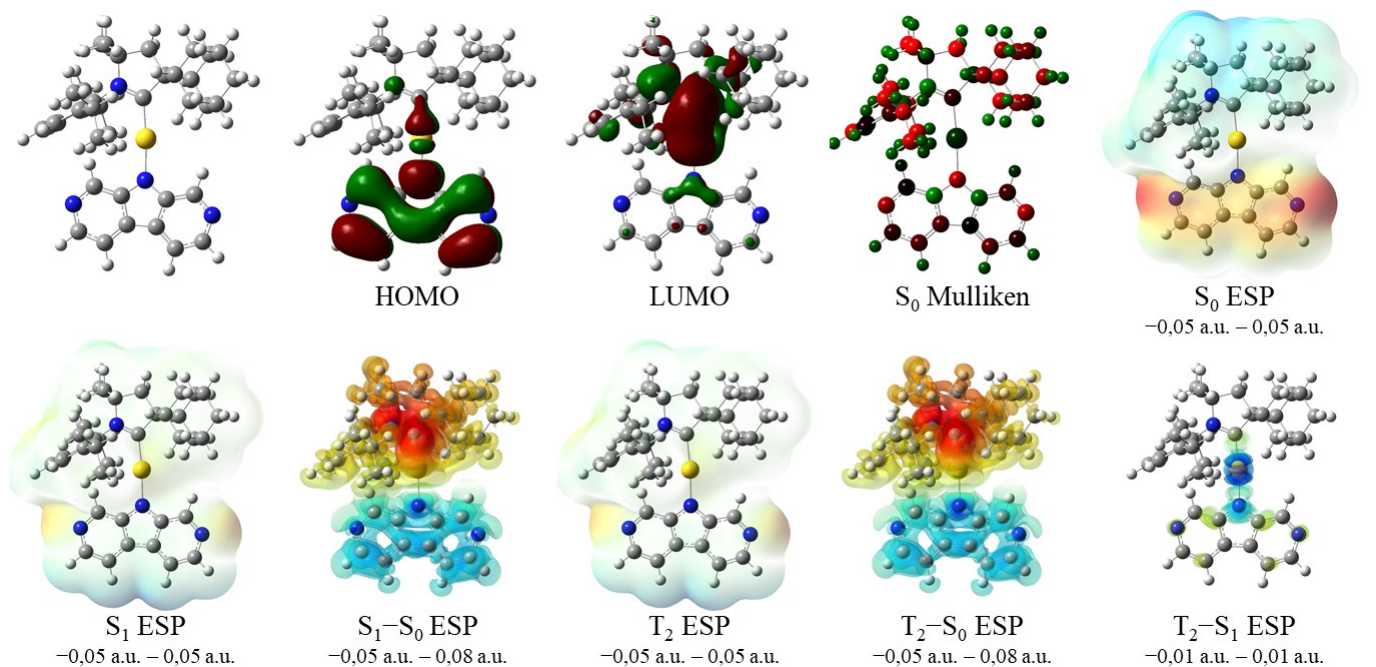
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,62	3,3	-1,22	11,5	4,40	0,36 +12,5	S_1 3,17	391	0,1935	-1,0	97,1	0,31
							T_1 2,86	433	0,0000	-1,5	87,7	

[36] 9*H*-pyrrolo[2,3-*b*:5,4-*b'*]dipyridiini



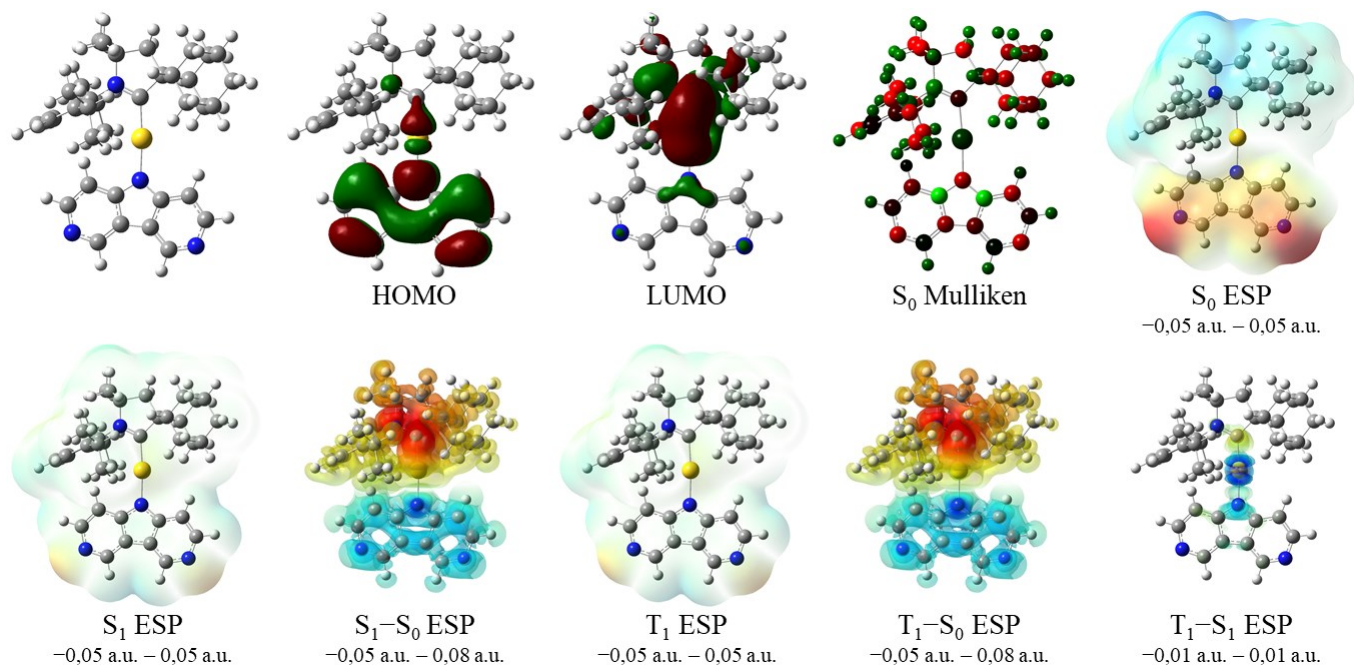
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-6,07	4,5	-0,95	12,0	5,13	0,35 +6,1	S_1 3,80	327	0,1332	-4,6	77,0	0,25
							T_4 3,54	350	0,0000	-5,7	76,6	

[37] 9*H*-pyrrolo[2,3-*c*:5,4-*c'*]dipyridiini



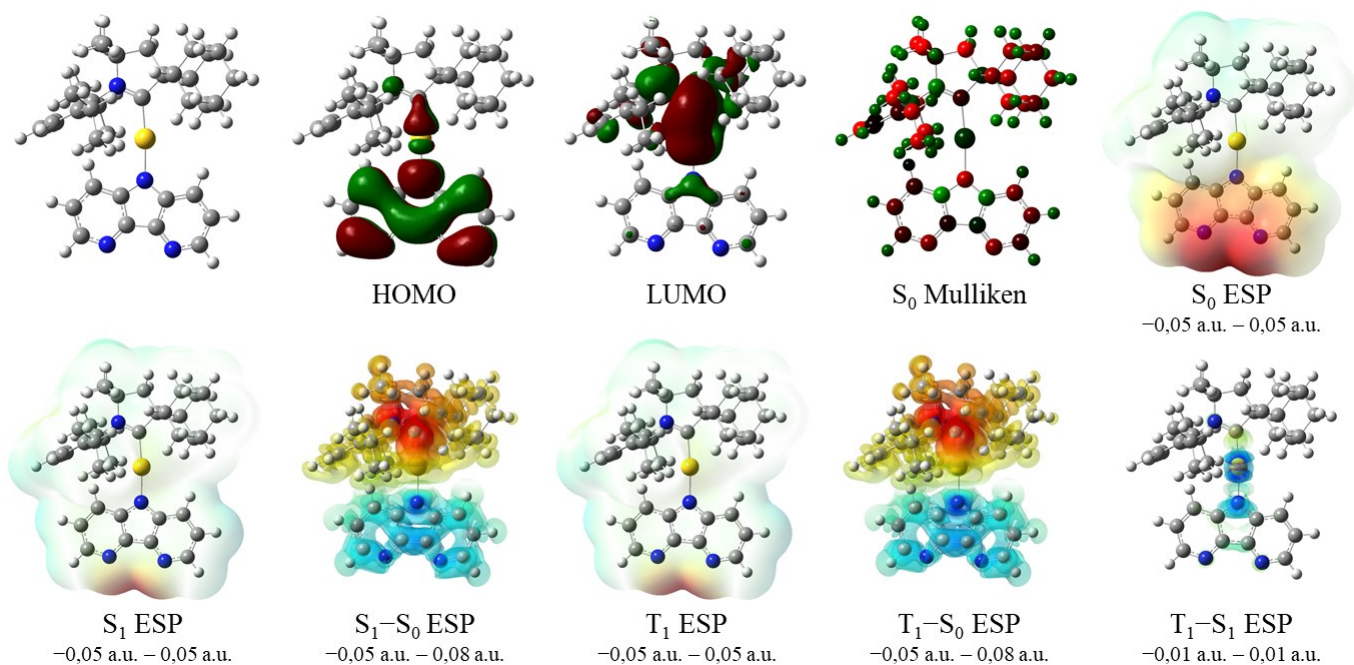
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,83	3,2	-1,25	11,6	4,58	0,34 +10,2	S_1 3,34	371	0,1893	-3,8	97,3	0,27
							T_2 3,07	404	0,0000	-3,4	89,3	

[38] 5*H*-pyrrolo[3,2-*c*:4,5-*c'*]dipyridiini



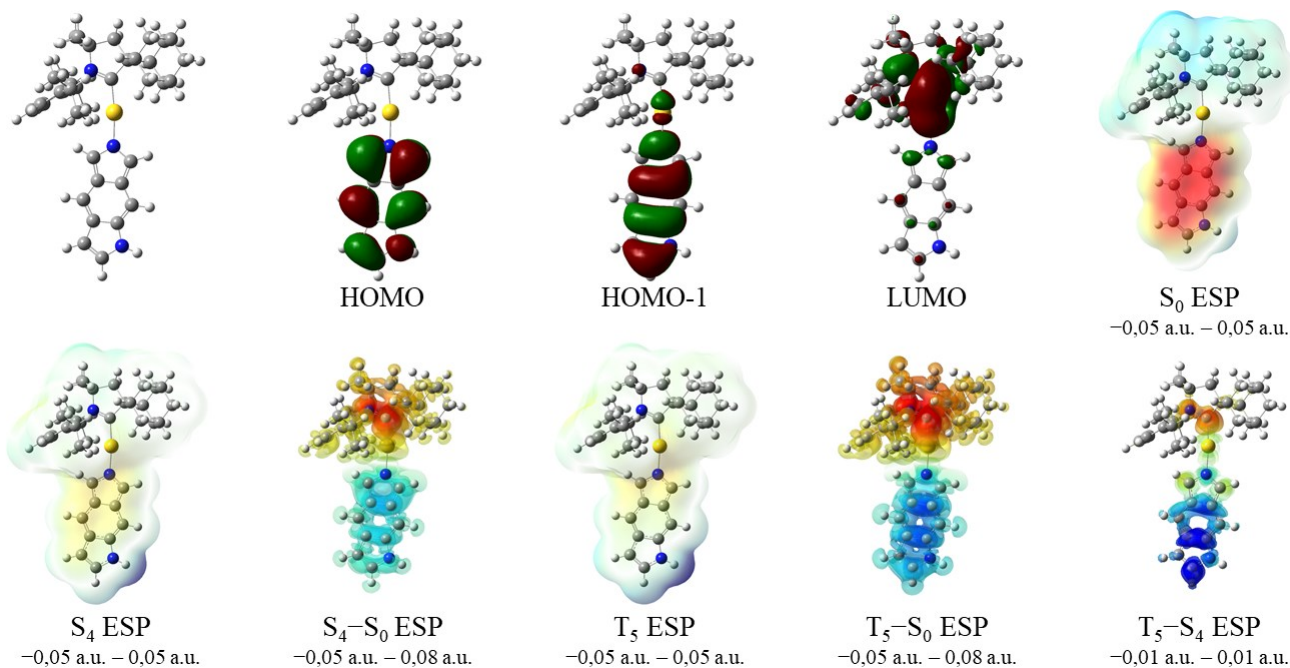
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 S	D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-6,24	3,8	-1,37	11,7	4,86	0,34	+14,3	S_1 3,56	348	0,1738	+1,4	97,0	0,28
								T_1 3,28	378	0,0000	+1,3	92,3	

[39] 5*H*-pyrrolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dipyridiini



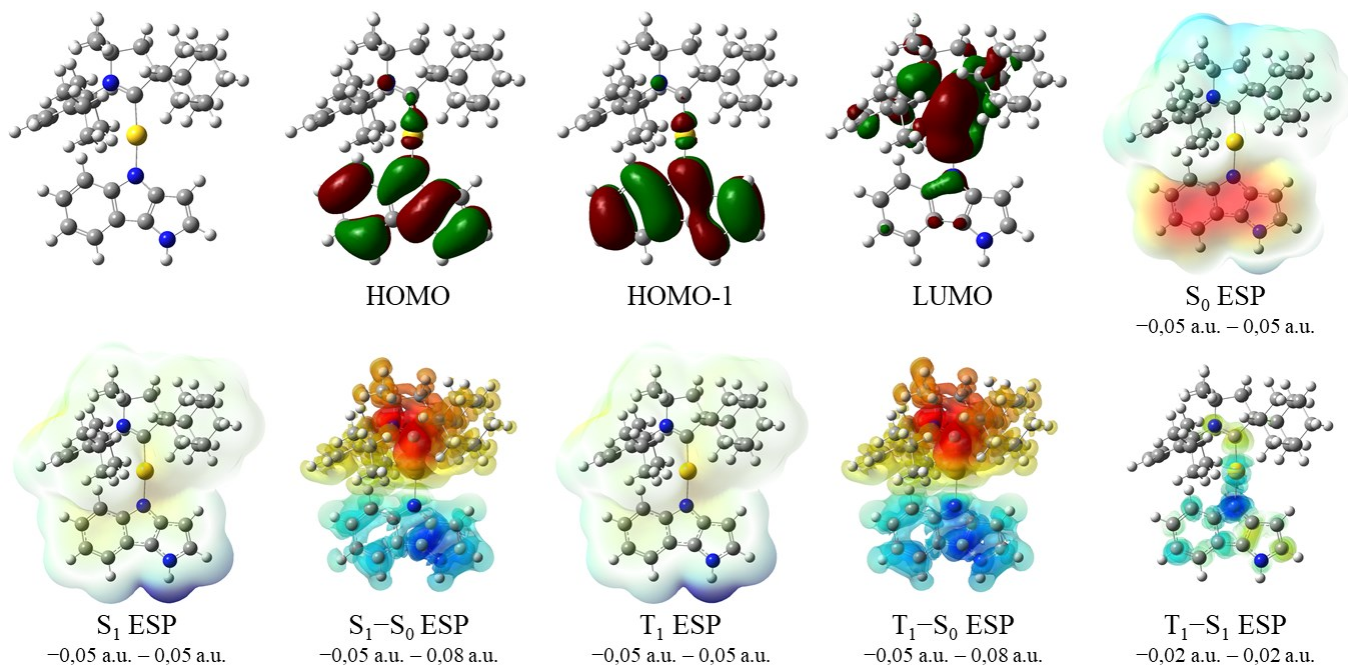
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 S	D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,86	3,8	-1,32	11,5	4,54	0,37	+14,8	S_1 3,29	377	0,2018	+2,1	96,6	0,32
								T_1 2,96	418	0,0000	+2,2	88,5	

[40] 1,6-dihydropyrrolo[3,4-*f*]indoli



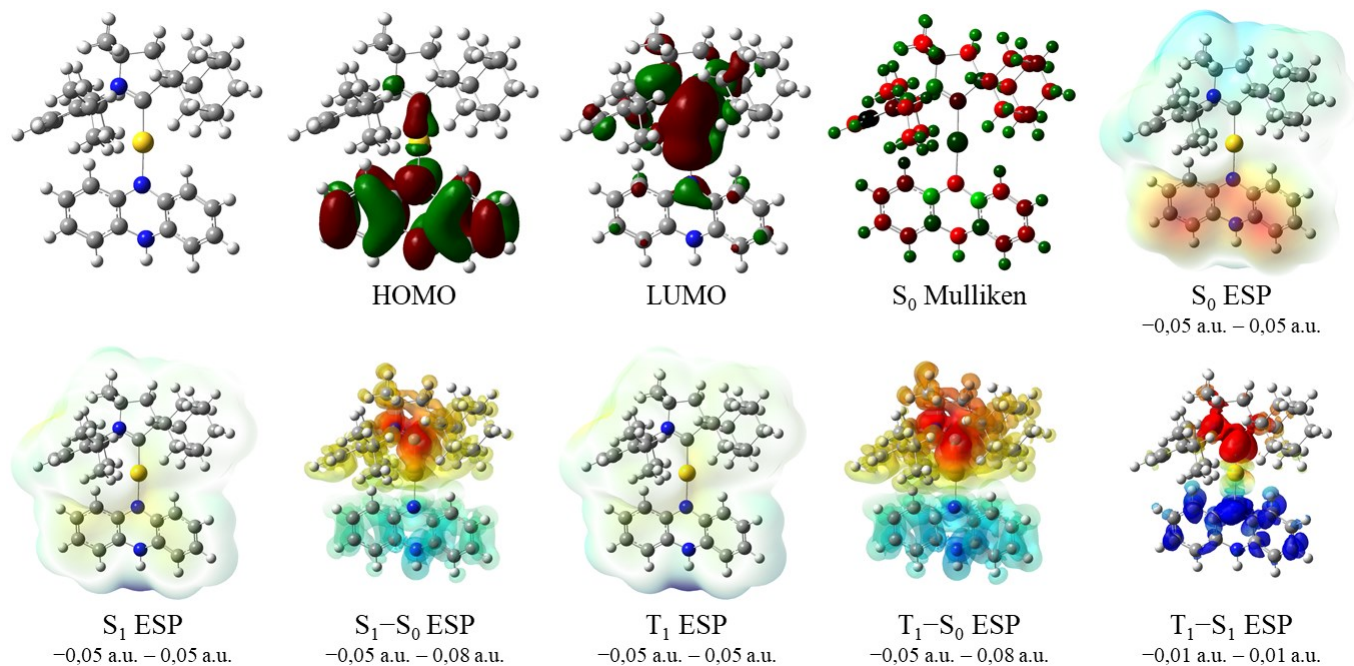
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,20	0,1	-1,17	10,7	3,03	0,20 +10,4	S_1 1,93 T_1 1,71	643 724	0,0016 0,0000	-10,5 -3,7	98,4 79,7	0,22
HOMO-1 - LUMO	-5,73	2,5	-1,17	10,7	4,56	0,30 +10,4	S_4 3,49 T_5 3,20	355 388	0,1857 0,0000	-1,5 -5,9	65,4 83,5	0,29

[41] 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]indoli



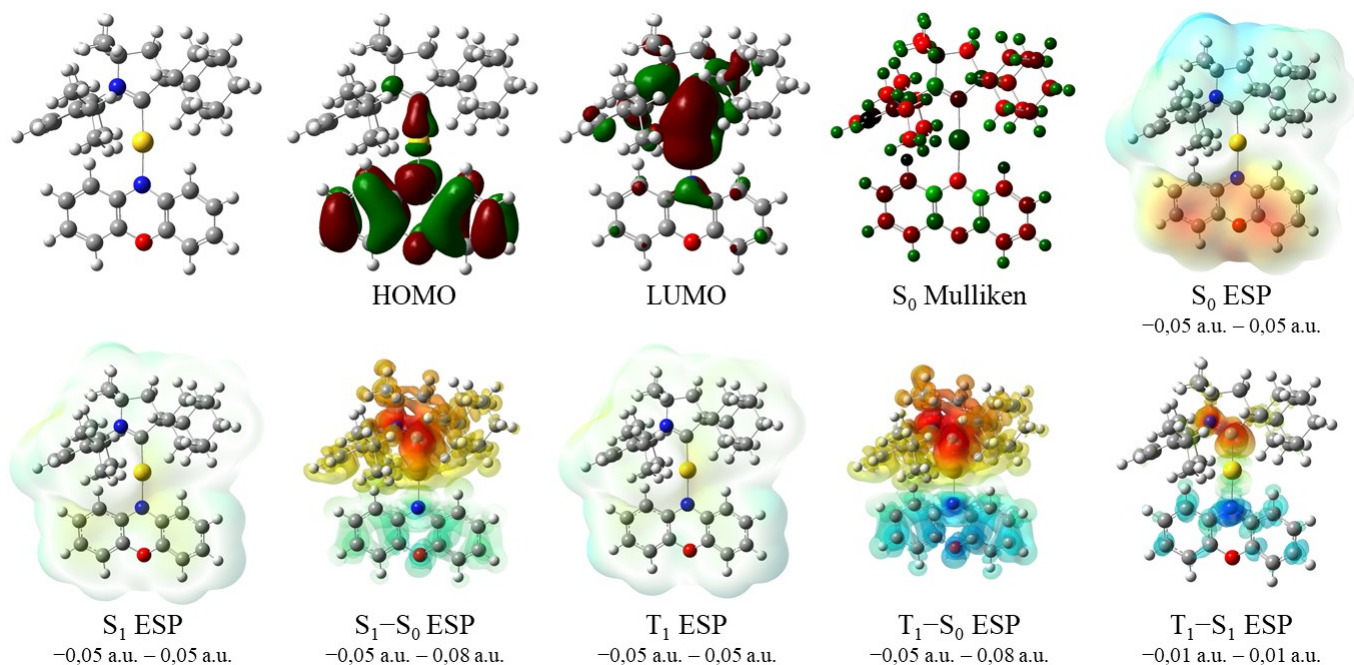
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,05	1,9	-1,00	11,4	4,05	0,31 +7,9	S_1 2,89 T_1 2,59	429 479	0,1454 0,0000	-6,2 -6,9	97,3 81,4	0,30
HOMO-1 - LUMO	-5,38	1,6	-1,00	11,4	4,38	0,30 +7,9	S_2 3,20 T_2 3,07	388 404	0,0761 0,0000	-7,4 -7,2	97,5 76,5	0,13

[42] 5,10-dihydrofenatsiini



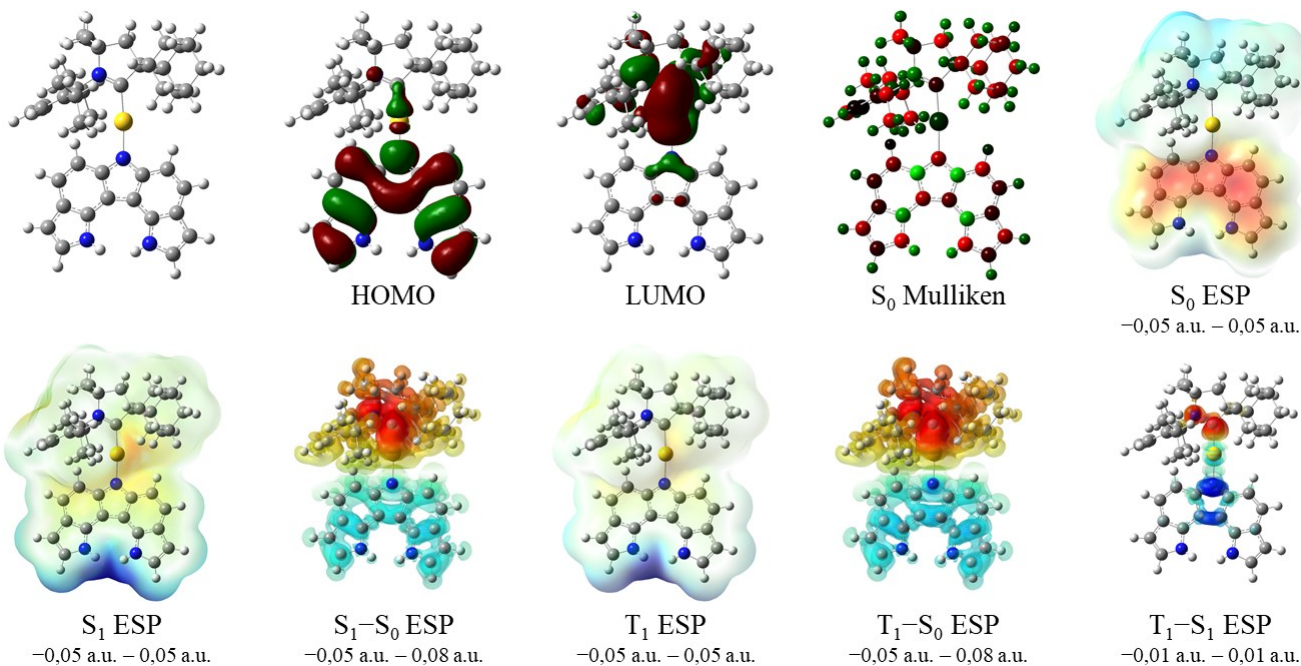
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,48	2,7	-1,01	12,2	3,47	0,41 +7,8	S_1 2,31	536	0,1831	-2,9	96,9	0,36
							T_1 1,95	637	0,0000	-5,9	95,8	

[43] Fenoksatsiini



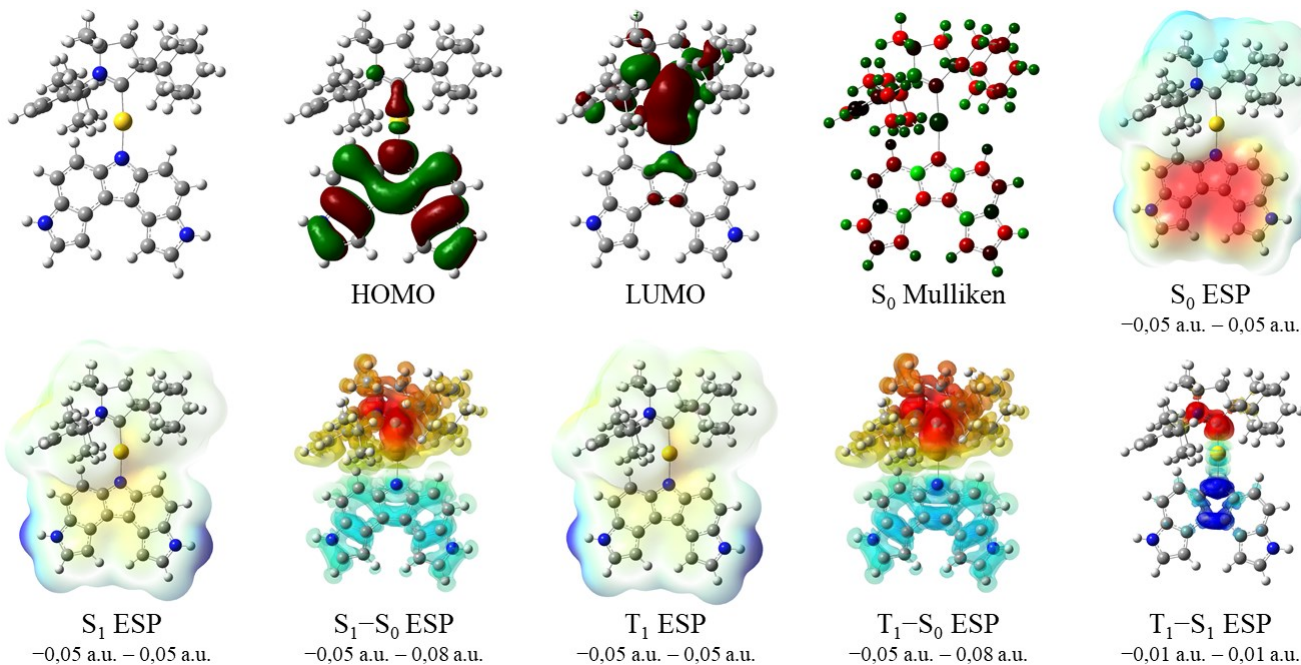
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,80	2,8	-1,11	12,0	3,68	0,40 +10,0	S_1 2,49	499	0,1832	-0,9	96,8	0,35
							T_1 2,13	581	0,0000	-3,5	96,0	

[44] Dipyrrolo[3,2-c:2',3'-g]karbatsoli



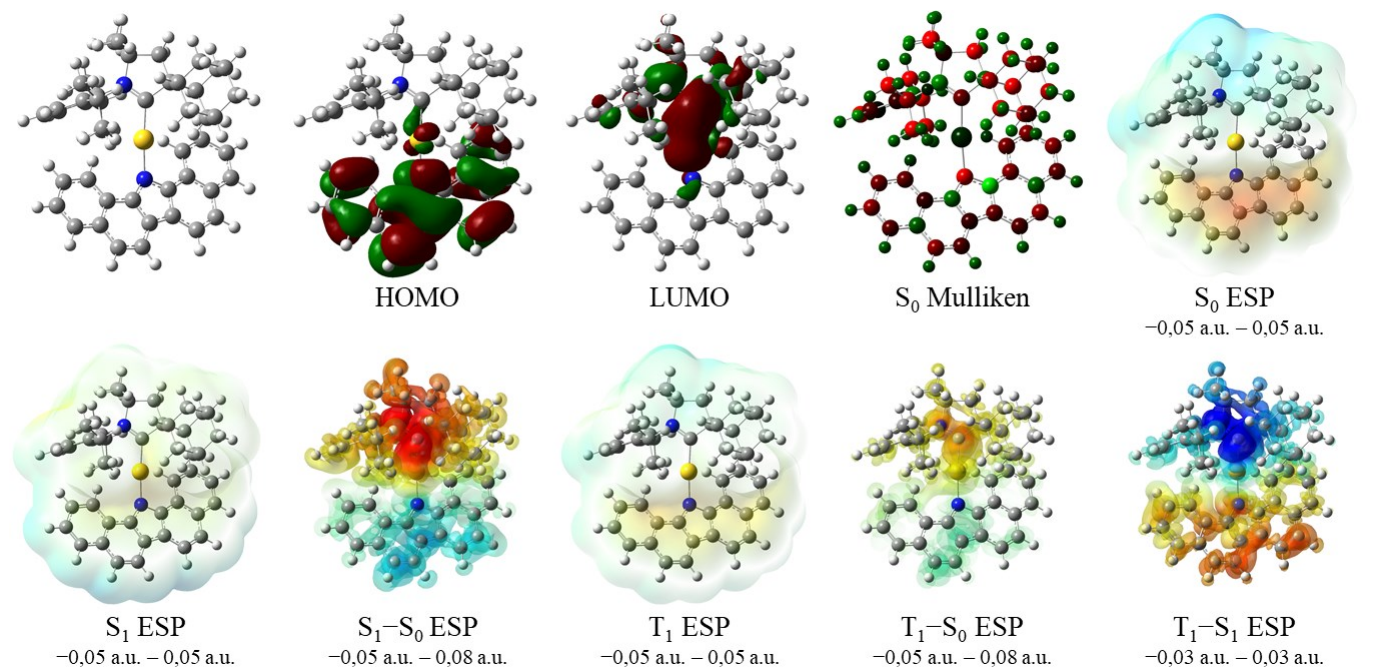
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,04	2,1	-1,10	11,4	3,94	0,33 +8,7	S_1 2,85	435	0,2355	-7,5	97,3	0,26
							T_1 2,59	479	0,0000	-9,0	95,2	

[45] Dipyrrolo[2,3-c:3',2'-g]karbatsoli



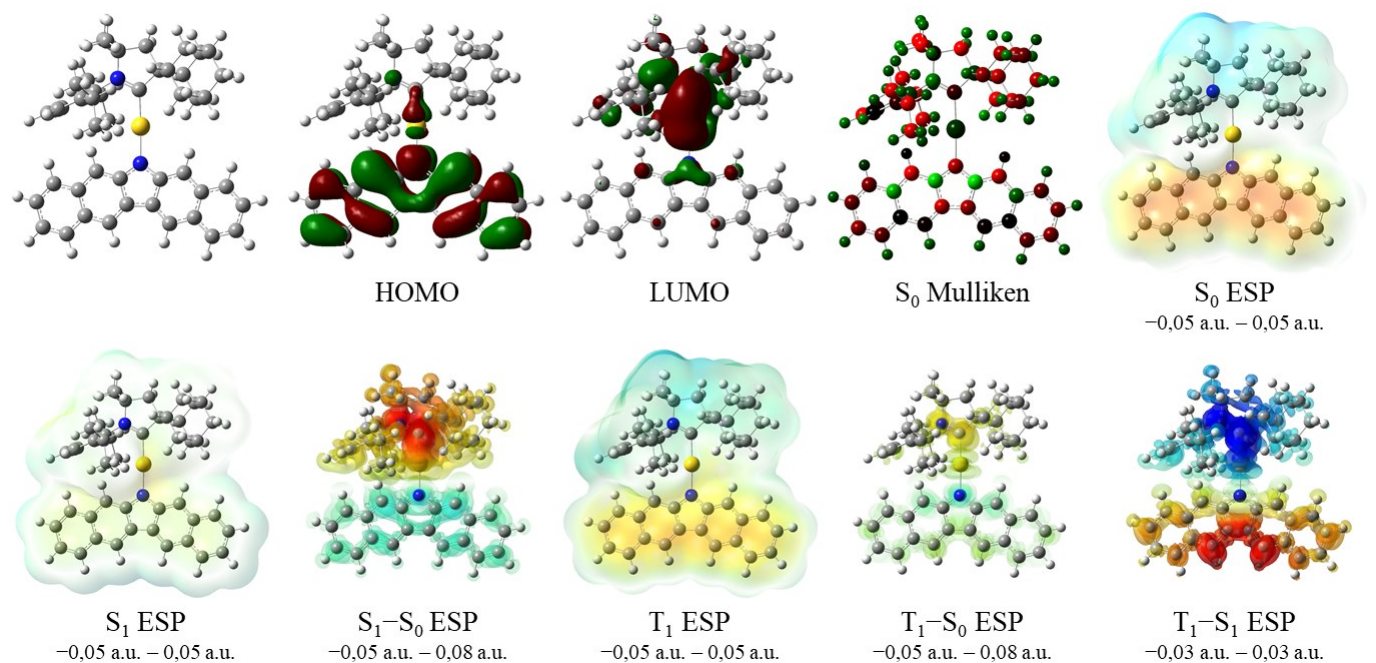
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-4,90	2,3	-1,02	11,3	3,88	0,36 +9,1	S_1 2,76	448	0,2363	-5,9	97,7	0,30
							T_1 2,46	503	0,0000	-7,9	95,8	

[46] 13*H*-dibentso[*a,i*]karbatsoli



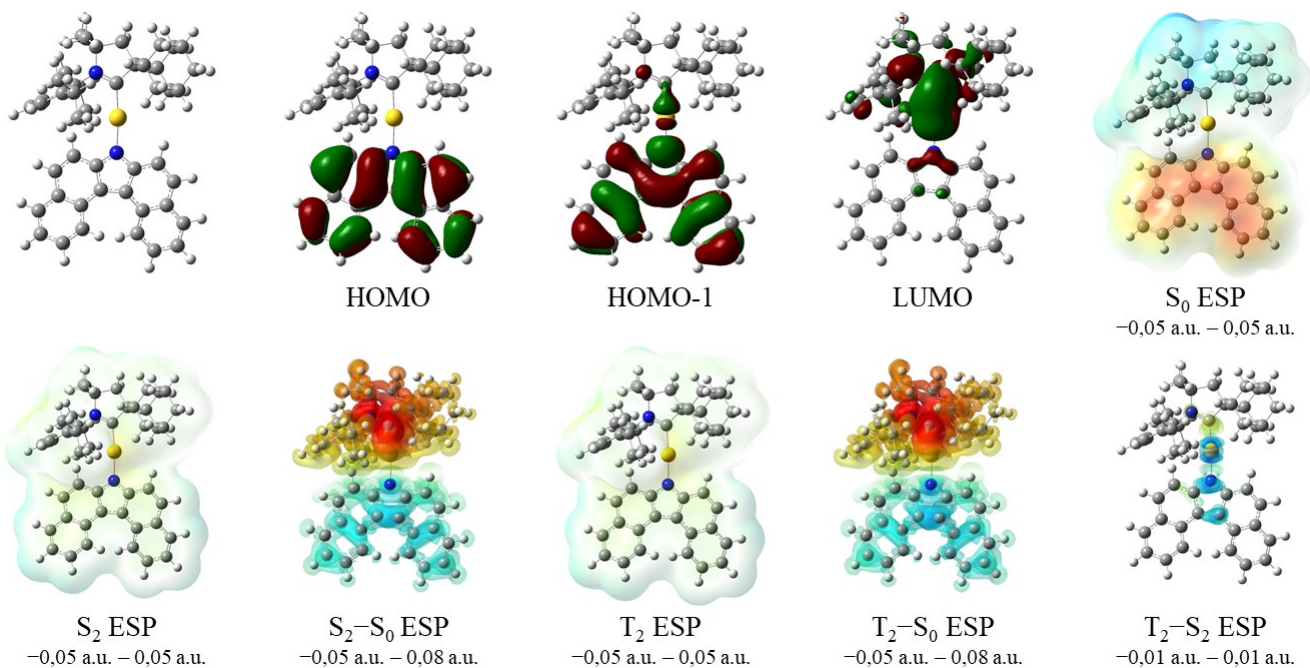
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,60	2,9	-1,20	16,0	4,40	0,23 +9,9	S_1 3,11	399	0,0318	-4,1	91,2	0,14
							T_1 2,97	418	0,0000	+3,5	45,2	

[47] 6*H*-dibentso[*b,h*]karbatsoli



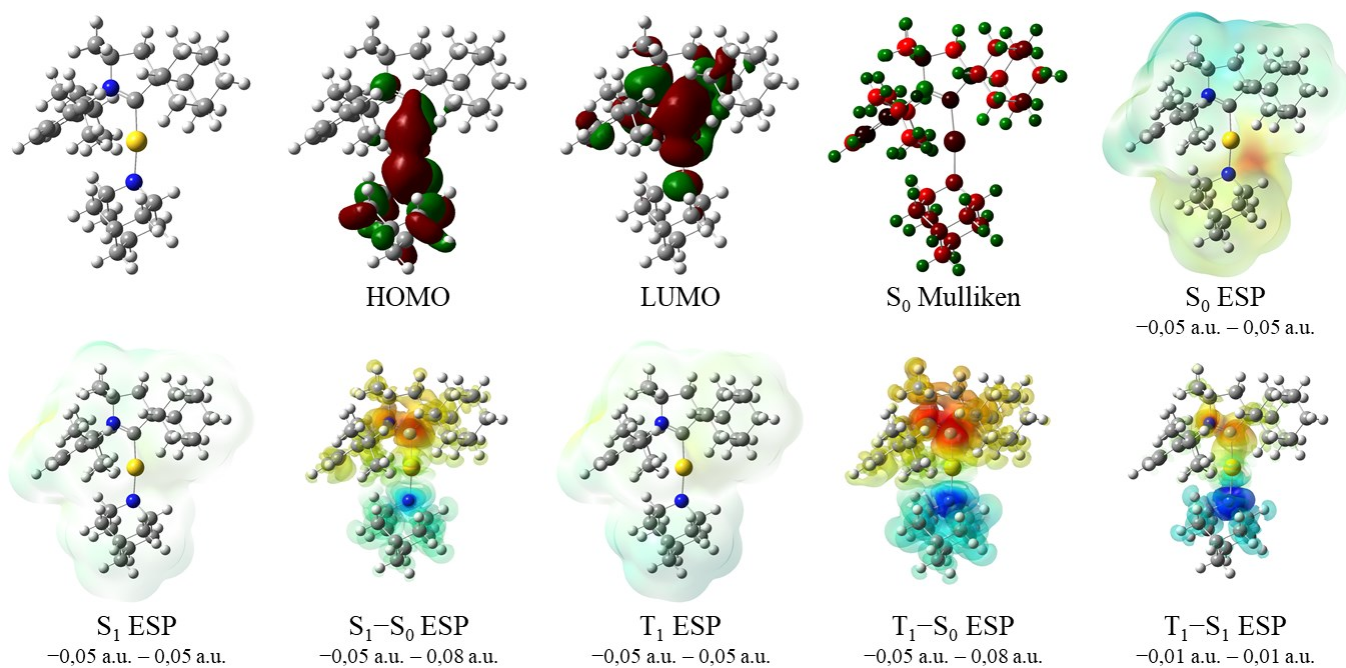
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,18	2,1	-1,22	11,8	3,96	0,39 +10,7	S_1 2,77	448	0,1211	-2,2	96,1	0,39
							T_1 2,37	523	0,0000	+7,2	48,4	

[48] 7*H*-dibentso[*c,g*]karbatsoli



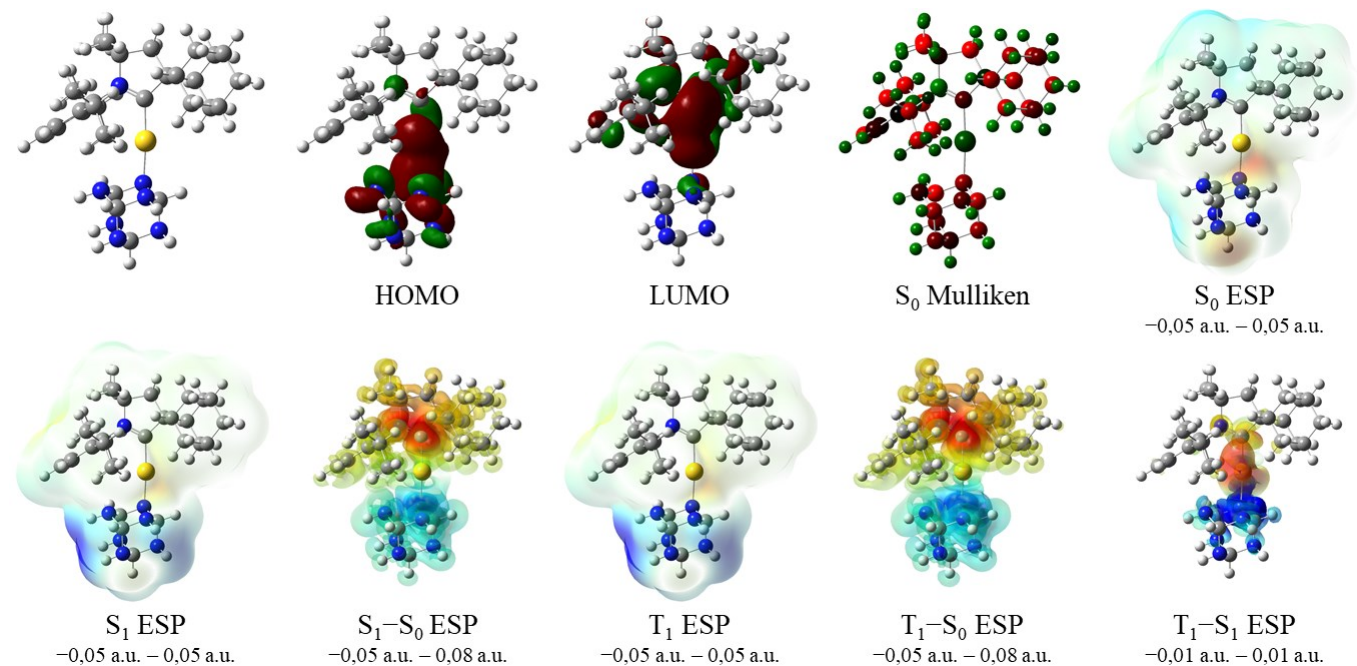
	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,39	0,0	-1,27	11,3	4,12	0,18 +12,5	S_1 3,06 T_3 3,06	406 406	0,0009 0,0000	-7,5 -3,3	98,8 74,5	0,00
HOMO-1 - LUMO	-5,63	2,6	-1,27	11,3	4,36	0,33 +12,5	S_2 3,23 T_2 2,97	384 418	0,2662 0,0000	-4,1 -4,3	96,5 90,2	0,26

[49] 2-atsa-adamantaani



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 D.M. S (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,13	12,4	-0,64	13,5	4,49	0,52 +6,2	S_1 3,23 T_1 2,32	384 533	0,2733 0,0000	-1,3 -4,4	94,8 94,9	0,91

[50] 2,4,6,8,9,10-heksa-atsa-adamantaani



	E_{HOMO} (eV)	A_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	A_{LUMO} (%)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	S_0 S	D.M. (D)	E (eV)	λ (nm)	f	D.M. (D)	Suht. kontr. (%)	$\Delta E_{\text{S-T}}$ (eV)
HOMO - LUMO	-5,76	13,4	-0,69	13,0	5,07	0,38	+6,3	S_1 3,45	359	0,0690	-4,7	90,9	0,42
								T_1 3,03	409	0,0000	-5,4	93,5	