

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БИФЛУОРЕНА И ТРИФЛУОРЕНА*

Р.Р. Валиев, Д.А. Сунчугашев, Р.М. Гадиров, Р.Т. Насибуллин, В.Н. Черепанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Методом функционала плотности (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) проведен расчет электронно-колебательных спектров поглощения и излучения молекул бифлуорена и трифлуорена. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных спектров. Определены колебательные промотирующие моды, формирующие вибронную прогрессию в полосах излучения и поглощения.

Ключевые слова: вибронный спектр, фактор Франка – Кондона, промотирующая мода, органический светодиод.

Введение

Интерес к исследованию фотофизических процессов в органических молекулах и молекулярных комплексах остается актуальным до сих пор в связи с их широким использованием в технологиях создания светодиодов, активных лазерных сред. В настоящее время среди органических молекул привлекают внимание полифлуорены, люминесцентные свойства которых эффективно могут быть использованы в органической электронике благодаря их высокой термической, химической фотостабильности, а также хорошим пленкообразующим, дырочно-транспортным и излучательным свойствам [1], совокупность этих характеристик открывает возможности создания устройств органической электроники «мокрыми методами», например, струйной принтерной печатью [2]. Наибольшее распространение получили поли(9,9-алкилзамещенные) флуорены из-за высокой стабильности и температуре стеклования. Введение в основную цепь поли-(9,9-диалкилфлуорена) люминесцирующих акцепторов позволяет изменять диапазон излучения сополимеров, расширяя тем самым возможности использования таких материалов. Например, введение производных бензимидазола, оксадиазола, нильского красного и др. расширяет спектр излучения сополифлуоренов на весь видимый диапазон, что позволяет создавать на их основе белые органические светоизлучающие диоды (OLED) с координатами цветности в цветовом пространстве CIE1931, близкими к $x = 0.33$, $y = 0.33$ [3, 4]. Введение в полимерную цепь 2,1,3-бензотиодиазола и 4,7-бис(5-тиенил)-2,1,3-бензотиодиазола позволяет за счет полного переноса энергии возбуждения с флуорена на заместитель получать чистое зеленое и красное излучение с квантовыми выходами флуоресценции, близкими к 100% [5]. Собственное излучение поли(9,9-диалкилфлуоренов) лежит в синей области спектра и имеет четко выраженную электронно-колебательную (вибронную) структуру, уширяющую полосу излучения, причем, в зависимости от окружения распределение интенсивностей по колебательным максимумам может меняться, что усложняет использование незамещенного полифлуорена в качестве синего излучателя. Кроме этого, упорядочивание 9,9-диалкилфлуореновых фрагментов в пленках также приводит к появлению агрегационных полос излучения в длинноволновой области [6–9]. Помимо спонтанного излучения, в тонких пленках полифлуорена и его сополимеров возможно получение лазерной генерации [10]. Причем, даже если во флуоресценции пленок сополифлуоренов наблюдается полный перенос энергии электронного возбуждения с флуорена на акцептор, то в спектрах вынужденного излучения генерация все равно развивается на одном из электронно-колебательных максимумов флуорена.

Использование этих особенностей поведения полифлуоренов и их сополимеров для управления спектральным составом излучения и повышения эффективности устройств требует знания активных мод, ответственных за формирование вибронной прогрессии. Такой анализ для всей полимерной цепи требует больших затрат машинного времени, поскольку предполагает расчет Гессиа на возбужденного состояния молекулы. Однако в качестве модельных объектов можно использовать олигофлуорены, поскольку промотирующие моды, ответственные за вибронную структуру спектров в этих молекулах, будут, по всей видимости, такими же, как и в более длинных цепях

* Постановка задачи, разработка модели расчета вибронных спектров, ее имплементация были осуществлены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20012). Квантово-химические вычисления были проведены в рамках гранта РФФИ (проект № 20-32-90110).

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>