

PROCEEDINGS OF SPIE

27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics

Gennadii G. Matvienko
Oleg A. Romanovskii
Editors

5–9 July 2021
Moscow, Russian Federation

Organized by

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Russian Federation)
A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics RAS (Russian Federation)
M.A. Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics RAS (Russian Federation)
Institute of Solar-Terrestrial Physics SB RAS (Russian Federation)
V.M. Matrosov Institute for System Dynamics and Control Theory SB RAS (Russian Federation)

Sponsored by

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Russian Federation)
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Russian Federation)
"Atmosphere" an Open Access Journal by MDPI (Switzerland)
SOLAR LASER SYSTEM (Belarus)
Photonics Journal (Russian Federation)

Published by
SPIE

Volume 11916

Part One of Three Parts

Proceedings of SPIE 0277-786X, V. 11916

SPIE is an international society advancing an interdisciplinary approach to the science and application of light.

КОНФЕРЕНЦИЯ А

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОЛИГО(9,9-ДИМТЕИЛФЛУОРЕНОВ) С ЧИСЛОМ ФЛУОРЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ 2-5.

Сунчугашев Д.А.¹, Валиев Р.Р.^{1,2}, Черепанов В.Н.¹, Насибуллин Р.Т.¹, Гадиров Р.М.¹

¹Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Университет Хельсинки, г. Хельсинки, Финляндия

e-mail: dsunchugashev@gmail.com, valievrashid@mail.ru, vnch@phys.tsu.ru, nasibullin.rt@mail.ru, grm882@ngs.ru.

Методом функционала плотности (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) проведен расчет электронно-колебательных спектров поглощения и излучения молекул олиго(9,9-диметилфлуоренов) с числом флуореновых звеньев (2-5). Получено хорошее согласие модельных и экспериментальных спектров. Определены колебательные промотирующие моды, формирующие вибронную прогрессию в полосе излучения.

Интерес к источникам излучения для исследования атмосферных процессов, а также распространения излучения в атмосфере и океане остается актуальным. В настоящее время среди органических молекул привлекают внимание полифлуорены благодаря своей высокой химической и термической стойкостью, высокими квантовыми выходами фотолюминесценции, а также хорошим пленкообразующим и излучательным свойствам [1]. На основе данных полифлуоренов можно создавать центрифугированием и струйной принтерной печатью [2] устройства органической электроники. Среди них наибольшее распространение получили, поли(9,9-алкилзамещенные) флуорены, введение в основную цепь которых люминесцирующих акцепторов позволяет изменять диапазон излучения сополимеров, расширяя тем самым возможности использования таких материалов, что позволяет создавать на их основе белые органические светоизлучающие диоды. Однако для управления спектральным составом излучения особенностей поведения флуоренов и их сополимеров, а также для повышения эффективности устройств необходимо знание активных мод, ответственных за формирование вибронной прогрессии.

Современное развитие вычислительных систем и алгоритмов расчета позволяют решить данную проблему, моделируя электронно-колебательные спектры данных соединений в рамках методов квантовой химии. Однако такие алгоритмы реализованы далеко не во всех программах. Наиболее полно расчет характеристик вибронных спектров реализован в квантово-химическом программном пакете Gaussian [3], а также в специализированной программе RATES3 [4]. В отличие от вычислений вертикальных чисто электронных переходов моделирование электронно-колебательных спектров позволяет наиболее точно сопоставлять получаемые модельные спектры с экспериментальными. При этом можно определять структуру молекул,

модификация которой будет наиболее эффективно изменять положение и форму полос в спектрах, что позволит нам наиболее полно описать спектроскопические свойства данных соединений. Поэтому целью работы являлось установление промотирующих колебаний, ответственных за вибронную прогрессию в олиго(9,9-диметилфлуоренах) с числом флуореновых звеньев 2-5.

Полученные равновесные геометрии молекул олиго(9,9-диметилфлуоренов) в основном электронном состоянии представлены на рисунке 1. Частотный анализ подтвердил, что полученные геометрии действительно являются равновесными, т.к. отсутствуют мнимые частоты. Отметим также, что данные молекулы в основном электронном состоянии имеют неплоскую структуру. Торсионные углы между мономерными флуореновыми звеньями имеют величину 36° , что нарушает сопряжение между фрагментами. При этом в S_1 состоянии молекулы олиго(9,9-диметилфлуоренов) являются практически плоскими.

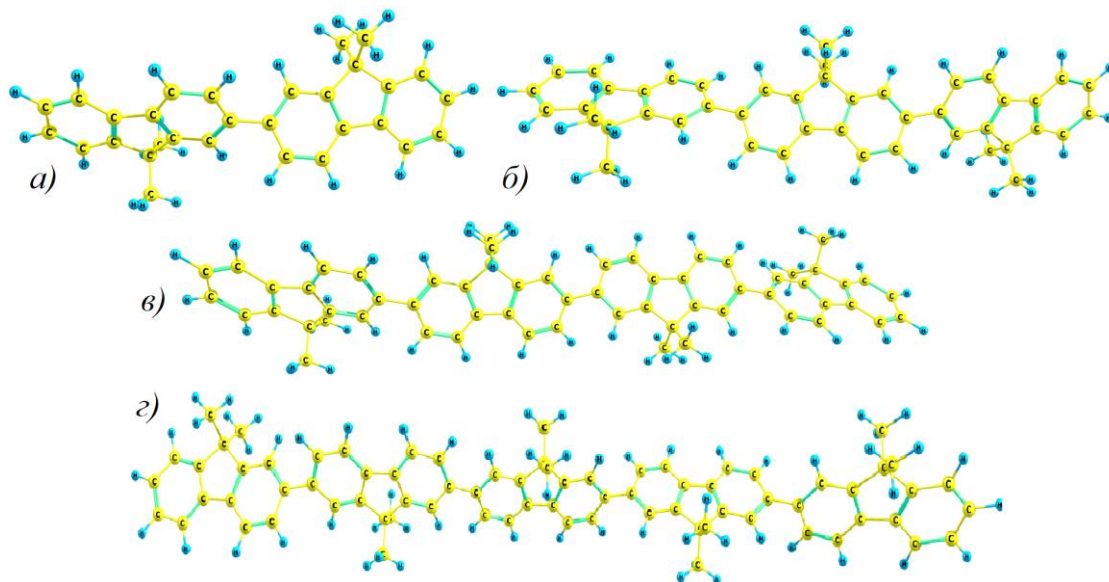


Рисунок 1 – Молекулярная структура основного электронного состояния молекул:

а)бифлуорен, б)трифлуорен, в)тетрафлуорен, г)пентафлуорен

Полученные равновесные геометрии молекул в S_0 и S_1 электронных состояниях служили для расчета гармонических частот и градиентов потенциала. При этом использовался метод функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [5, 6] и базисом 6-31G(d,p) [7]. Затем, полученные данные на этом этапе, использовались в качестве входных параметров в RATES3, где выполнялось моделирование вибронных спектров в линейном приближении, которое предполагает, что колебательные частоты начального и конечного электронных состояний одинаковы.

Моделирование вибронного спектра излучения для бифлуорена показало, что фактор Франка-Кондона (ФК-фактор) для чисто электронного перехода (0-0 переход) имеет порядок

$\sim 10^{-4}$. Анализ показал также, что первую полосу в вибронных спектрах излучения формируются несколькими низкочастотными модами и их комбинации. ФК-факторы переходов, соответствующие частотам этих мод имеют порядок $\sim 10^{-3}$. Второй пик формируется составными частотами возбужденных низкочастотных колебаний с высокочастотной модой 1692 см^{-1} . Третий пик образуется переходами с составными частотами из тех же низкочастотных мод и обертона высокочастотной моды 1692 см^{-1} . Аналогичная ситуация имеет место и в поглощении.

Отметим, что мода 1692 см^{-1} образуется колебаниями С-С связей в центральном скелете молекул, а низкочастотные моды, дающие значимый вклад в вибронную структуру колебаниями С-Н связей. Таким образом, можно ожидать, что замена атомов водорода в С-Н связях или самих атомов углерода позволит изменять форму полос в спектрах поглощения и излучения.

Результаты расчета в линейном приближении на примере бифлуорена представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что результаты расчетов дают качественное согласие с экспериментальными данными [8].

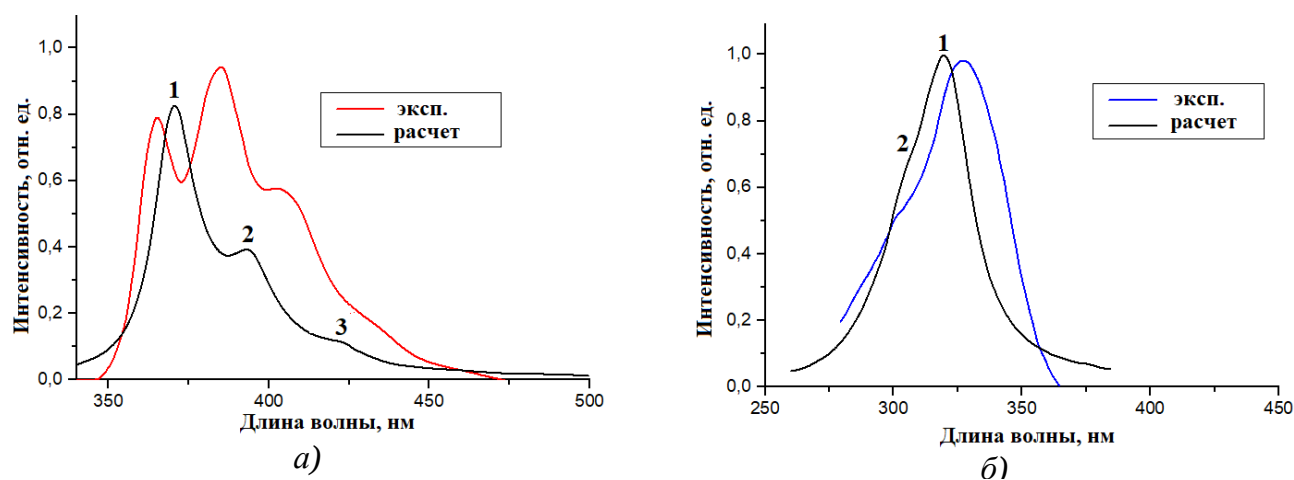


Рисунок 2 – Модельные и экспериментальные вибронные спектры поглощения для бифлуорена: а) излучение, б) поглощение. Здесь 1 – вклад низкочастотных мод, 2 вклад низкочастотных мод с высокочастотной модой, 3 вклад низкочастотных мод и обертона высокочастотной моды

Имеющее расхождение между расчётными и экспериментальными спектрами поглощения и излучения связаны с тем, что в используемом линейном приближении не учитывается эффект Душинского [9], который должен проявляться в данных молекулах, так как геометрии основного (S_0) и возбуждённого (S_1) электронных состояниях сильно изменяется.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта (грант № 20-32-90110).

1. Scherf U., List E.J.W. Semiconducting Polyfluorenes – Towards Reliable Structure-Property Relationships // *Advanced Materials*. 2002. V.14. №7. P.477-487.
2. Odod A.B., Гадипов P.M., и др. Принтерная печать органических светодиодов на основе спирторастворимых полифлуоренов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2017. Т.60. № 2. С.167-171.
3. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. // *Gaussian 16*. Revision A.03. 2016.
4. Valiev R.R., Cherepanov V.N. et al. Calculating rate constants for intersystem crossing and internal conversion in the Franck-Condon and Herzberg-Teller approximations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 34. P. 18495-18500.
5. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 1988. V.38. P.3098.
6. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988. V.37. P.785.
7. Francl M.M., Pietro W.J., Hehre W. J. Self-consistent molecular orbital methods. A polarization-type basis set second-row elements // *J. Chem. Phys.* 1982. V.77. P. 3654.
8. Jo J. et al. Synthesis and Characterization of Monodisperse Oligofluorenes // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 2681-2688.
9. Duschinsky F. Meaning of the Electronic Spectrum of Polyatomic Molecules. The Frank-Condon Principle // *Acta Physicochim. URSS* 7 1937. P.551-566.