

УДК 535.337 : 621.378

В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер

## О КОРОТКОВОЛНОВОЙ ГРАНИЦЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ БЕНЗОКСАЗОЛАМИ

Длительное время отсутствовали сведения о сложных органических соединениях, обладающих высоким коэффициентом поглощения  $\epsilon$  порядка десятков тысяч  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в максимуме длинноволновой полосы поглощения и одновременно интенсивно флуоресцирующих с высоким квантовым выходом  $\gamma$  в газовой и конденсированной фазах, которые способны генерировать излучение в средней ультрафиолетовой области спектра короче 340 нм [1]. Недавно найден новый класс органических соединений — фенилбензоксазолы, который удовлетворяет этим требованиям [2]. Наименьшая длина волны максимума полосы генерации раствора 2-фенилбензоксазола (рисунок) в пентане  $\lambda_{\text{гmax}} = 327$  нм [2, 3], а в парах при давлении стабилизирующего газа пентана  $p_{\text{г}} = 50$  атм —  $\lambda_{\text{гmax}} = 340$  нм<sup>1</sup>, причем в чистых парах можно ожидать  $\lambda_{\text{г}} = 315$  нм [4]. Теоретическое изучение системы электронных уровней, интенсивностей излучательных и безызлучательных переходов, положения спектров поглощения  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  и  $T_1 \rightarrow T_n$  [5], а также экспериментальное спектроскопическое изучение этих соединений в газовой фазе [4] послужили основой предсказания генерационной способности рассматриваемых молекул.

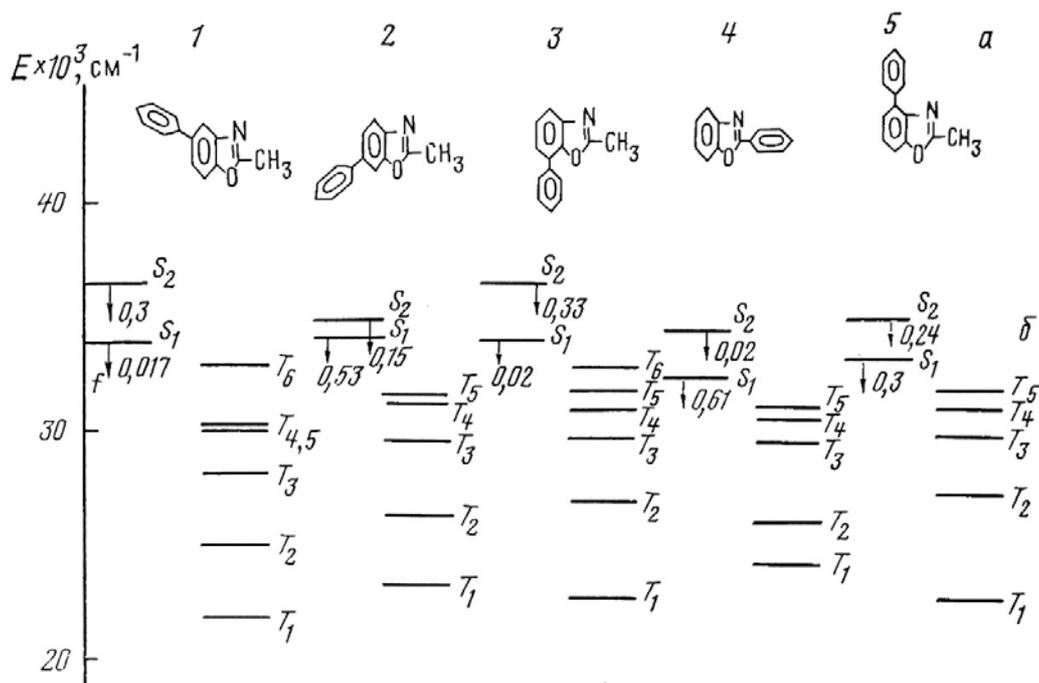
Бензоксазол практически не флуоресцирует. В парах 0—0 переход расположен у  $\lambda = 274$  нм, и минимальную  $\lambda_{\text{г}}$  для этого класса соединений следует ожидать в области 290—300 нм, что представляет практический интерес, в частности, для использования генерируемого излучения при разделении изотопов [2]. В связи с этим в настоящей работе теоретически рассмотрены спектральные свойства некоторых производных бензоксазола. Более простая производная бензоксазола 2-метилбензоксазол даже при мощном лазерном возбуждении очень слабо флуоресцирует в парах и растворах. Однако некоторые фенилпроизводные пригодны для поиска генерации. На рисунке представлены структурные формулы (4) — (7) производных 2-метилбензоксазола и рассчитаны, как и в [5], системы их низших электронных состояний, силы осциллятора ( $f$ ) и константы скоростей внутренней ( $k_{\text{вк}}$ ) конверсии, интеркомбинационной ( $k_{\text{ст}}$ ) конверсии и радиационного распада ( $k_r$ ), что позволяет сделать заключение о преимущественных каналах дезактивации возбужденного состояния и о величине квантового выхода флуоресценции. Видно, что спектрально-люминесцентные свойства фенилпроизводных 2-метилбензоксазола в значительной мере связаны со строением молекул и определяются положением фенильного заместителя.

Так, 2-метил-5-фенилбензоксазолу и 2-метил-7-фенилбензоксазолу свойственна малая сила осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1^*$  перехода ( $\sim 10^{-2}$ ) и соот-

<sup>1</sup> Сообщено на сессии научного совета АН СССР по проблеме «Когерентная и нелинейная оптика» (3—5 октября 1979 г., г. Ташкент).

ветственно низкое значение ( $\sim 10^{-2}$ ) квантового выхода флуоресценции  $\gamma$ , тогда как 2-метил-6-фенилбензоксазолу и 2-метил-4-фенилбензоксазолу свойственны достаточно большие значения  $f$  ( $\geq 0,3-0,5$ ) и  $\gamma$  ( $\geq 0,5$ ). Оцененный коэффициент усиления для 2-метил-6-фенилбензоксазола составляет  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$  ( $f \approx 0,53$ ).

Анализ возбужденных состояний, основанный на идее локализации электронного возбуждения на отдельных фрагментах молекулы [6], позволил установить, что в 2-метил-5-фенилбензоксазоле и 2-метил-7-фенилбензоксазоле первое возбужденное синглетное состояние практически



Структурные формулы (а) и системы электронных состояний (б) производных бензоксазола:  $k_r = 1,3 \cdot 10^7$  (1),  $40 \cdot 10^7$  (2),  $1,5 \cdot 10^7$  (3),  $56 \cdot 10^7$  (4) и  $37 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  (5);  $k_{ST} = 5 \cdot 10^7$  (1),  $3,3 \cdot 10^7$  (2) и  $22 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  (3—5)

полностью ( $\sim$  на 85%) локализовано на молекуле бензоксазола, в котором, как показано ранее [5],  $S_0 \rightarrow S_1$  переход является запрещенным.

В 2-метил-6-фенилбензоксазоле и 2-метил-4-фенилбензоксазоле первое возбужденное синглетное состояние сформировано делокализованным переходом в удлиненной  $\pi$ -системе (по сравнению с 2-метилбензоксазолом) со свойственной ему значительной величиной силы осциллятора.

Таким образом, приведенные выше рассуждения делают понятным резкое различие спектрально-люминесцентных свойств этих двух групп соединений.

Спектры внутримолекулярных потерь ( $S_1^* \rightarrow S_n^*$ ) и ( $T_1 \rightarrow T_n$ ), согласно расчету, расположены вне области флуоресценции 4- и 6-фенилпроизводных, что указывает на малость коэффициента потерь в области предполагаемой генерации.

Все эти данные позволяют предположить, что 4- и 6-фенилпроизводные 2-метилбензоксазола пригодны для поиска генерации. Для накачки наиболее благоприятен эксимерный лазер на  $\text{KtF}^*$  ( $\lambda_{\text{ген}} = 281,8 \text{ нм}$ ), так как  $\gamma$  этого класса соединений значительно уменьшается с ростом запаса колебательной энергии, что связано с активацией  $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$  интеркомбинационной конверсии.

Таким образом, расчет положений электронных состояний и спектров

внутримолекулярных потерь позволяет предсказывать пути направленного синтеза перспективных в генерационном отношении молекулярных структур.

### Summary

Electronic states, the oscillator force, the intercombination and internal conversion constant and the position of absorption spectra in excited states have been calculated for a series of phenyl derivatives of 2-methylbenzoxazole. It has been found that the best spectral parameters belong to 2-methyl-6-phenylbenzoxazole which has the long-wave absorption band peak situated in the region of 290 nm.

### Литература

1. Грузинский В. В. Активные среды ОКГ на многоатомных органических молекулах. Общие сведения. КПД генерации излучения.—Препринт ИФ АН БССР № 134. Минск, 1977.— 54 с.
2. Баркова Л. А., Грузинский В. В., Данилова В. И. и др. Генерация излучения на растворах 2-фенилбензоксазола в ультрафиолетовой области спектра.—Препринт АН БССР № 169. Минск, 1978.— 15 с.
3. Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н. и др. Генерация излучения в УФ области спектра на бензоксазолах.—Квантовая электроника, 1980, 7, № 6, с. 1180—1185.
4. Баркова Л. А., Грузинский В. В., Петрович П. И., Шишкина Е. Ю. Флуоресценция паров сложных молекул в ультрафиолетовой области спектра.—ЖПС, 1979, 31, № 4, с. 651—658.
5. Базыль О. К., Грузинский В. В., Данилова В. И. и др. Исследование зависимости спектрально-люминесцентных и генерационных свойств некоторых ароматических производных бензоксазола от их электронного строения.—Опт. и спектр., 1980, 48, № 2, с. 262—266.
6. Лузанов А. В., Педаш В. Ф. Интерпретация возбужденных состояний с помощью чисел переноса заряда.—Теор. и эксперим. химия, 1979, 15, № 4, с. 436—441.

*Поступило в редакцию 28.12.79.*