

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

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯСНЕНИЯ ИХ ГЕНЕРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

*Изложен метод определения генерационной способности сложных молекул на основе общей теории процессов внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения и квантовохимических расчетов электронной структуры, сил осцилляторов, спектров потерь в системах триплетных и синглетных возбужденных состояний. Установлены природа запрещенных и разрешенных возбужденных состояний и закономерности в изменении существенных для генерации спектрально-люминесцентных характеристик обширного класса бензоксазолов при изменении структуры молекулы. Выявлены генерирующие соединения и получена генерация на новых соединениях в УФ области спектра.*

Расширение спектральной области генерации и поиск более эффективных активных сред лазеров на сложных органических соединениях вызывает необходимость поиска общего подхода к решению этих вопросов. Нами используются два взаимосвязанных метода: рассмотрение строения системы электронных уровней и вероятностей переходов между ними [1], расчет спектрально-люминесцентных характеристик сложных молекул методами квантовой химии и теории процессов внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения [2]. В настоящей работе рассмотрен обширный ряд производных бензоксазола, перспективный для продвижения генерации в УФ область спектра [3, 4].

1. Теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств замещенных бензоксазола, необходимое для определения их генерационной способности, проводилось в два этапа.

Расчет электронной структуры и спектров выполнен методами Паризера — Парра — Попла (ППП) с параметризацией, принятой в работе [5], и CNDO со спектроскопической параметризацией [5] по программе [6], так как представляло интерес выявление возможностей этих методов в описании спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых соединений, необходимых для предсказания генерации. Результаты приведены в табл. 1, где римскими цифрами обозначены бензоксазол (I), 2-фенилбензоксазол (II), 2-(*n*-толил) бензоксазол (III), 2-метил-5-фенилбензоксазол (IV), 2-(*n*-метоксифенил) бензоксазол (V), 2-(*n*-аминофенил)бензоксазол (VI), 2-(*n*-диметиламинофенил) бензоксазол (VII), 2-(*n*-толил)-5-метил-7-третбутилбензоксазол (VIII), 2-(*n*-толил)-5-третбутилбензоксазол (IX), 2-бифенилилбензоксазол (X), 2-( $\alpha$ -нафтил) бензоксазол (XI) и 4-бензоксазол-2-ил-4'-фенилстильбен (XII).

На целесообразность применения метода ППП при исследовании спектрально-люминесцентных свойств ароматических молекул неоднократно указывалось ранее [7—9]. К достоинствам этого метода следует отнести развитую систему параметров, обеспечивающую высокую точность расчета (ошибка в определении положения синглетного состояния не превышает 5—10%), экономичность и скорость. Однако в некоторых случаях этот метод может дать неверный расчетный электронный спектр, так как не всегда в эксперименте достаточно надежна интерпретация того или иного электронного перехода, в частности, существует сомнение о правильном отнесении  $S_0-S_1^*$ -перехода  $\pi\pi^*$ -типа в бензоксазоле — базисной молекуле исследуемого ряда. Использование метода CNDO, который позволяет получить энергии  $\pi\pi^*$ -состояний без экспериментальных данных, позволило выявить природу его спектрально-люминесцентных свойств. Кроме того, точность расчета поло-

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики изученных бензоксазолов

Соединение	Эксперимент				Расчет (ППП)					Расчет (CNDO)					
	$E_T$	$S_1^*$	$W_{\Gamma}^{отн}$	$k$	$S_1^*$	$k_T$	$k_{ST}$	$\gamma$	$E_{TT}$ (f)	$S_1^*$ (f)	$S_2^*$ (f)	$k_T$	$k_{ST}$	$\gamma$ (э)	$E_{TT}$ (f)
I	—	4,59	—	—	4,40	0,02	0,63	3	4,41	4,52	4,52	0,02	0,63	0,03	—
II	3,62	4,05	3,7	0/13	4,02	0,56	0,74	0,72	3,79	4,17	4,51	0,45	0,22	0,67	3,64
III	3,69	4,02	4,0	0/13	4,00	0,60	0,22	0,73	(0,49)	(0,6)	(0,03)	0,35	0,22	(0,78)	(0,13)
IV	3,51	4,02	2,2	0/13	4,00	0,60	0,22	0,73	3,62	4,21	4,50	0,35	0,22	0,70	3,39
V	3,67	—	4,2	—	4,19	0,012	—	10 <sup>-2</sup>	(0,59)	(0,45)	(0,03)	0,35	0,22	(0,70)	(0,15)
VI	—	—	—	—	4,19	0,012	—	10 <sup>-2</sup>	2,5	4,29	4,52	0,48	0,22	0,18	3,8
VII	3,6	4,00	1,4	0/8	3,82	0,58	0,20	0,74	(10 <sup>-2</sup> )	(0,06)	(0,05)	0,30	0,22	0,58	(0,15)
VIII	3,38	3,7	1,1	7/5	3,69	0,53	0,30	0,64	3,23	4,21	4,49	0,30	0,22	0,58	3,2
IX	3,24	3,9	0,5	22/9	—	—	—	—	(0,64)	(0,4)	(0,03)	0,30	0,22	(0,2)	(0,2)
X	3,6	3,9	4,1	0/9	3,99	0,48	0,20	0,70	3,02	4,21	4,53	0,56	0,22	0,72	2,2
XI	3,24	3,9	0,5	22/9	—	—	—	—	(0,65)	(0,74)	(0,03)	0,56	0,22	0,72	(0,15)
XII	3,6	3,9	4,1	0/9	3,99	0,48	0,20	0,70	—	4,20	4,53	0,57	0,70	0,45	3,4
XIII	3,6	3,9	4,1	0/9	3,99	0,48	0,20	0,70	—	(0,75)	(0,01)	0,46	0,22	0,67	(0,2)
XIV	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	3,46	4,20	4,52	0,46	0,22	0,67	4,18
XV	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	(0,43)	(0,60)	(0,02)	0,46	0,22	0,67	(0,52)
XVI	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	3,72	4,18	4,54	0,46	0,22	0,67	3,2
XVII	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	(0,17)	(0,60)	(0,01)	0,46	0,22	0,67	(0,16)
XVIII	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	3,57	4,18	4,54	0,46	0,22	0,67	4,23
XIX	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	(0,55)	(0,60)	(0,01)	0,46	0,22	0,67	(0,33)
XX	3,62	3,9	3,7	0/10	3,98	0,59	0,30	0,66	—	—	—	0,46	0,22	0,67	3,36
XXI	3,2	4,00	0,8	5/13	3,86	0,80	0,20	0,80	—	—	—	0,79	0,22	0,78	(0,23)
XXII	3,38	4,00	0,8	5/13	3,86	0,80	0,20	0,80	2,88	4,13	4,54	0,79	0,22	0,78	3,13
XXIII	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	(0,35)	(1,07)	(0,02)	0,33	1,0	1,0	(0,10)
XXIV	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	3,25	3,70	4,48	0,40	0,22	0,65	3,68
XXV	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	(0,42)	(0,68)	(0,02)	0,40	0,22	0,65	(1,68)
XXVI	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	2,53	3,70	4,48	0,40	0,22	0,65	3,63
XXVII	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	(0,29)	(0,68)	(0,02)	0,40	0,22	0,65	(0,24)
XXVIII	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	3,69	3,70	4,48	0,40	0,22	0,65	3,67
XXIX	3,27	3,55	1,3	24/8	3,46	0,35	0,10	0,78	(0,33)	(0,68)	(0,02)	0,40	0,22	0,65	(0,13)
XXX	2,76	3,44	11,6	72/72	3,68	1,1	0,10	0,92	2,61	3,95	4,5	1,18	0,74	0,62	3,43
XXXI	2,76	3,44	11,6	72/72	3,68	1,1	0,10	0,92	(0,8)	(1,75)	(0,02)	1,18	0,74	0,62	(0,52)
XXXII	2,76	3,44	11,6	72/72	3,68	1,1	0,10	0,92	2,91	3,95	4,5	1,18	0,74	0,62	3,47
XXXIII	2,76	3,44	11,6	72/72	3,68	1,1	0,10	0,92	(0,14)	(1,75)	(0,02)	1,18	0,74	0,62	(0,28)

Примечание. Величины  $E_T$ ,  $S_1^*$ ,  $S_2^*$  и  $E_{TT}$  даны в электрон-вольтах;  $k_{T,ST}$  — в нс<sup>-1</sup>; (э) — эксперимент;  $W_{\Gamma}^{отн}$  — относительная мощность генерации;  $k$  — пропускание зеркал резонатора.

жений триплетных состояний в этом методе выше, чем в методе ППП, что немаловажно при рассмотрении изменения спектрально-люминесцентных свойств исследованных молекул.

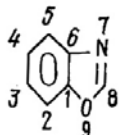
Рассмотрим природу возбужденных молекулярных состояний бензоксазола и его замещенных. Расчет методом CNDO показал (см. табл. 1), что при замещении бензоксазола наблюдается существенный рост силы осциллятора первого электронного перехода. Сила осциллятора электронного перехода  $S_0 \rightarrow S_1^*$  рассчитывается по формуле

$$f_{0i} = \text{const} |\langle S_0 | \mathbf{d} | S_i^* \rangle|^2, \quad (1)$$

где  $\mathbf{d} = \sum e_i \mathbf{r}_i$  — дипольный момент молекулы ( $e_i$  и  $\mathbf{r}_i$  — заряд и радиус-вектор  $i$ -го атома);  $|S_0\rangle$  и  $|S_i^*\rangle$  — волновые функции основного и  $i$ -го возбужденного состояний. По физическому смыслу величина  $|\langle S_0 | \mathbf{d} | S_i^* \rangle|$

представляет собой изменение дипольного момента молекулы при переходе из основного состояния в возбужденное. В несимметричных гетероароматических молекулах одной из главных причин изменения дипольного момента, по-видимому, является перераспределение электронной плотности при возбуждении.

Результаты расчета показывают, что перераспределение электронной плотности в состоянии  $S_1^*$  бензоксазола



состоит в перетекании заряда  $q=0,1e$  с атома 3 на атом 4 и с атома 1 на атом 8. Перераспределение электронной плотности в состоянии  $S_1^*$  2-фенилбензоксазола более эффективно, чем у бензоксазола. С этим и связано столь резкое увеличение силы осциллятора его  $S_0-S_1^*$ -перехода. К этому же выводу приводит рассмотрение индексов локализации возбуждения [10]

$$\mathcal{L}_A = \frac{\sum_A |\Delta g_i|}{\sum_M |\Delta g_i|}, \quad (2)$$

где  $\Delta g_i$  — изменение электронного заряда на  $i$ -м атоме; в числителе суммирование ведется по атомам фрагмента А, в знаменателе — по всем атомам молекулы М. В 2-фенилбензоксазоле индекс локализации возбуждения на бензоксазоле  $\mathcal{L}_{Bo}=50\%$ , т. е. наблюдается делокализация возбуждения, перераспределение электронной плотности и перенос заряда с бензоксазольного фрагмента молекулы на заместитель.

Следует отметить (см. табл. 1), что при введении в молекулу бензоксазола других заместителей запрещенный электронный переход смещается незначительно, в то время как разрешенный переход смещается в длинноволновую сторону, т. е. происходит инверсия уровней. Это способствует улучшению люминесцентной и генерационной способностей изучаемых соединений. На возможность получения генерационно-способных молекул изменением их строения (в данном случае за счет заместителей) для инверсии запрещенных и разрешенных состояний указывалось в [1].

На втором этапе оценивались константы скорости дезактивации энергии электронного возбуждения (радиационного распада  $S_1^*-k_r$ , внутренней  $k_{ic}$  и интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$ ) и квантовый выход флуоресценции. Использовалась методика, подробно изложенная в [2]. Согласно работам [11, 12], для молекул, флуоресцирующих в УФ области, внутренней конверсией можно пренебречь, т. е. главным каналом дезактивации состояния  $S_1^*$  исследованных соединений являются процессы излучения и  $ST$ -конверсии.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств целесообразно начать с бензоксазола. Как было упомянуто выше, существовало следующее представление относительно его спектрально-люминесцентных свойств: близкое к нулю значение квантового выхода флуоресценции  $\gamma$  обусловлено тем, что ниже синглетного  $S_{1\pi\pi}^*$  расположено триплетное состояние  $T_{\pi\pi}^*$  типа [13]. Согласно спектрально-люминесцентной систематике молекул бензоксазол при этом оказывается принадлежащим к группе нефлуоресцирующих соединений с очень высокой вероятностью безызлучательного перехода в триплетное состояние. Авторы [13] экспериментально не наблюдали пе-

перехода бензоксазола  $S_0 \rightarrow S_{n\pi}^*$ , его существование ожидалось по аналогии с хинолином.

Наш расчет методом CNDO показал, что нижнее  $T_{n\pi}^*$ -состояние бензоксазола по энергии расположено много выше  $S_1^*$ -состояния, этот же расчет для хинолина неплохо воспроизводит хорошо изученную экспериментально последовательность  $\pi\pi^*$ - и  $n\pi^*$ -состояний, что подтверждает корректность расчета  $n\pi^*$ -состояний бензоксазола. На основании этого процессы поглощения и дезактивации в бензоксазоле идут следующим образом: максимум спектра поглощения формируется  $S_0 \rightarrow S_2^*$ -переходом (сила осциллятора  $f=0,2$ ), затем осуществляется процесс внутренней конверсии  $S_2^* \rightarrow S_1^*$ ; переход  $S_1^* \rightarrow S_0$  практически запрещен ( $f=0,02$ ), т. е. величина  $k_r$  мала, тогда как процесс  $ST$ -конверсии при этом является основным каналом дезактивации. Эти обстоятельства и обуславливают малую величину  $\gamma$  и отсутствие генерации\*). У первого члена ряда 2-фенилбензоксазолов II наблюдается длинноволновый сдвиг разрешенного синглетного состояния от 4,52 до 4,17 эВ, в то время как запрещенный остается на том же месте— 4,51 эВ (см. табл. 1, соединение II). Эти изменения в энергетической системе уровней 2-фенилбензоксазола приводят к существенному росту константы радиационного распада уровня  $S_1^*$ : по сравнению с бензоксазолом  $k_r$  увеличивается от  $0,2 \cdot 10^8$  до  $4,5 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>, а константа интеркомбинационной конверсии резко падает почти на два порядка. Вследствие этого квантовый выход флуоресценции сильно растет до 0,72 (ППП) и 0,67 (CNDO), приближаясь к экспериментальному значению 0,78.

Как уже отмечалось, введение фенильного заместителя во второе положение бензоксазола приводит к существенному улучшению люминесцентных свойств. Установлено (см. табл. 1), что исследуемые соединения, кроме IV, должны обладать хорошей поглощательной и люминесцентной способностями, так как, несмотря на высокую скорость интерконверсии ( $k_{ST} \approx 10^8$  с<sup>-1</sup>), они обладают высокой скоростью радиационного распада ( $k_r \approx (0,3-1,0) \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>). Квантовый выход флуоресценции у них достаточно высок ( $\gamma > 0,6$ ). Из изученных соединений можно выделить молекулы IV и XII. По люминесцентным свойствам молекула IV подобна бензоксазолу, значение  $\gamma$  для нее мало. Молекула XII обладает самой высокой константой радиационного распада ( $1,18 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>). Расчет показал, что спектры наведенного синглет-синглетного  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  (становится заметным лишь в области  $< 10^4$  см<sup>-1</sup>) и триплет-триплетного ( $TT$ ) поглощений, затрудняющих осуществление генерации, для исследованных соединений несильно перекрываются с областью усиления. Это подтверждено экспериментально для спектров  $TT$  поглощения [14].

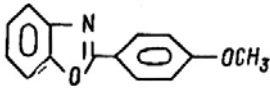
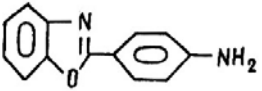
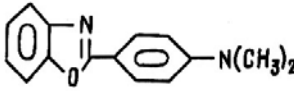
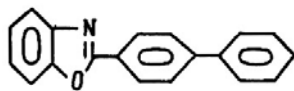
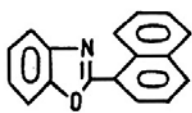
Анализ спектрально-люминесцентных свойств бензоксазолов на основе расчета ППП (см. табл. 1) дал качественно подобную картину: все соединения должны обладать хорошей люминесцентной способностью, кроме IV. Наиболее интенсивно должна флуоресцировать молекула XII. Положение спектров  $TT$ -поглощения, как и положение самих триплетных состояний, рассчитывается с меньшей точностью, чем в методе CNDO, поэтому нужна, по-видимому, специальная параметризация для повышения точности.

2. Синтез исследованных соединений проводился по известным методикам [15, 16]. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord UV VIS, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре FICA 55. Все соединения, за исключением I и IV, обладают высокой поглощательной способностью ( $\epsilon \sim 10^4-10^5$  л/(моль·см)) и интенсивно флуо-

\*) Авторы выражают благодарность Р. Н. Нурмухаметову за участие в обсуждении спектрально-люминесцентных свойств бензоксазола.

Таблица 2

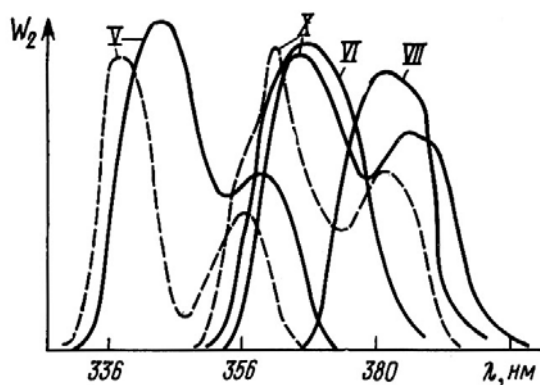
Параметры генерации растворов изученных производных бензоксазола

Соединение	Структурная формула	Растворитель	$\lambda_{T \max}$ , нм
V		ц т	339,5; 356 344; 358
VI		т	366
VII		т	382
X		ц т	362; 382 366; 388
XI		ц т	360 375; 400

Примечание. ц—растворитель циклогексан. т—толуол.

ресцируют. В спектрах поглощения и флуоресценции наблюдается отчетливая колебательная структура.

Накачка осуществлялась в поперечном варианте излучением эксимерного лазера на XeCl\* ( $\lambda_{\text{н}}=308$  нм, мощность 200 кВт, длительность импульса по полувысоте 7 нс при частоте следования 3 Гц). Регистрация спектров генерации осуществлялась фотоэлектрически, а для сравнения энергетических характеристик (см. табл. 1) часть излучения накачки отводилась и регистрировалась отдельным фотоэлементом.



Полосы генерации растворов производных бензоксазола в толуоле (сплошные линии) и в циклогексане (пунктир). Нумерация соответствует табл. 1

На всех рассматриваемых соединениях, за исключением I и IV, получена эффективная генерация (см. табл. 1). Часть данных рассмотрена в [3], остальные приведены в табл. 2 и на рисунке. Большинство соединений в соответствии с колебательной структурой в спектре предельного усиления (флуоресценции) обладают двухполосной генерацией (см. рисунок). Соединения растворяются и генерируют в основном в неполярных растворителях, а замещенные с  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  группами хорошо генерируют и в этаноле. В условиях данного эксперимента оптимальными были концентрации  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  М/л.

Выяснение изменения эффективности генерации в ряду соединений и ее сопоставление с оценкой, полученной с использованием теоретических спектрально-люминесцентных характеристик, проведено в близких условиях эксперимента: поглощение на  $\lambda_n$  составляло  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , изменение мощности накачки  $\sim 10\%$ , использовался широкополосный резонатор. Полной оптимизации условий осуществления генерации не производилось. Если у изученных соединений  $W_r \approx 1-4$  отн. ед., то в сходных условиях для раствора паратерфенила  $W_r = 12$  отн. ед. Самой эффективной является молекула XII, для которой  $W_r = 11,6$  отн. ед., что согласуется с расчетом спектрально-люминесцентных характеристик.

Таким образом, сопоставление результатов теоретического и экспериментального исследований спектрально-люминесцентных и генерационных свойств замещенных бензоксазола показало, что полученные методами квантовой химии и теории процессов внутримолекулярной конверсии данные верно отражают изменение этих свойств в ряду молекул с одной базисной структурой при изменении их строения и могут служить первым этапом создания новых активных сред.

1. Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. В кн.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия.— Минск: ИФ АН БССР 1971, с. 81.
2. О. К. Базыль, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 262 (1980).
3. В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, П. И. Петрович, Е. Ю. Шишкина. *Квантовая электроника*, **7**, 1103 (1980).
4. В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер. *ЖПС*, **33**, 931 (1980).
5. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. *ЖФХ*, **40**, 1154 (1966).
6. J. Del Bene, H. N. Jaffe. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807; 4050 (1968).
7. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников. *Усп. хим.*, **43**, 2195 (1974); **44**, 393 (1975).
8. В. М. Комаров. Автореферат канд. дис. НИФХИ им. Л. Е. Карпова—М., 1978.
9. Г. В. Майер. Автореферат канд. дис. СФТИ.— Томск, 1980.
10. А. В. Лузанов. *Теор. и эксп. химия*, **13**, 579 (1977).
11. В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. *Оптика и спектроскопия*, **43**, 882 (1977).
12. В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров. *Оптика и спектроскопия*, **43**, 1072 (1977).
13. A. Reiser, L. J. Leyshon, D. Saunders, M. V. Mijovic, R. Bright, J. Bogie. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2414 (1972).
14. Л. М. Болотько, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова. *Оптика и спектроскопия*, **51**, 620 (1981).
15. D. W. Hein, R. J. Alheim, J. J. Leavitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 427 (1957).
16. И. Я. Постовский, Л. Н. Пушкина, С. А. Мазалов. *Журн. орг. химии*, **32**, 2617 (1962).

Институт физики АН БССР,  
Минск

Поступила в редакцию  
13 ноября 1980 г.

V. V. Gruzinskii, V. I. Danilova, T. N. Kopylova, V. G. Maier, V. K. Shalaev. **Theoretical Determination of Spectral-Luminescent Properties of Complex Molecules for Elucidation of Their Lasing Ability.**

A method is presented for determination of lasing ability of complex molecules based on the general theory of processes of the intramolecular excitation energy redistribution as well as quantum-chemical calculations of the electron structure, oscillator forces, loss spectra in triplet and singlet excited-state systems. The nature of forbidden and allowed excited states and the regularities in changes of spectral-luminescent characteristics, which are essential for the laser action, have been revealed for a vast group of benzoxazoles with a change in the molecular structure. Lasing compounds have been found and laser action in the UV spectral region has been achieved in the new compounds.