

- [7] Н. С. Строкач, Д. Н. Шигорин. *Опт. и спектр.*, 43, 64, 1977.  
 [8] Е. А. Гастрилович, Д. Н. Шигорин, А. Н. Аношин, В. Г. Клименко, К. В. Цхай. *ДАН СССР*, 257, 143, 1981.

Поступило в Редакцию 13 октября 1981 г.

УДК 535.337

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦЕПОЧКОЙ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В. В. Грузинский, Г. В. Майер, К. М. Дегтяренко и В. С. Черкасас

Ранее при переходе от бензоксазола к его фенилзамещенным было установлено резкое повышение квантового выхода флуоресценции  $\gamma$  вследствие инверсии нижних запрещенного и разрешенного возбужденных синглетных состояний  $S$  ( $\pi\pi^*$ ) [1]. В настоящей работе рассмотрена роль состояний  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ) и  $T$  ( $n\pi^*$ ) при увеличении запаса колебательной энергии  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  в молекуле 2-фенилбензоксазола (БОП), а также угла поворота  $\varphi$  между бензоксазольным и фенильным фрагментами. Последнее обстоятельство нужно учитывать, так как, например, хорошо флуоресцирующие и генерирующие 1,4-дифенилбутadiен и 1,1',4,4'-тетрафенилбутadiен утрачивают эту способность в парах ( $\gamma < 0.01$  [2]), вероятно, из-за существенной трансформации конфигурации этих молекул. Особенностью строения фенилбензоксазолов также является одиночная связь между бензоксазольным и фенильным фрагментами, однако  $\gamma$  в парах практически сохраняется [3]. Тем не менее можно предположить изменение спектральных свойств БОП в разных экспериментальных условиях вследствие изменения  $\varphi$ .

Нами рассчитано положение электронных состояний  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ),  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ) и  $T$  ( $n\pi^*$ )

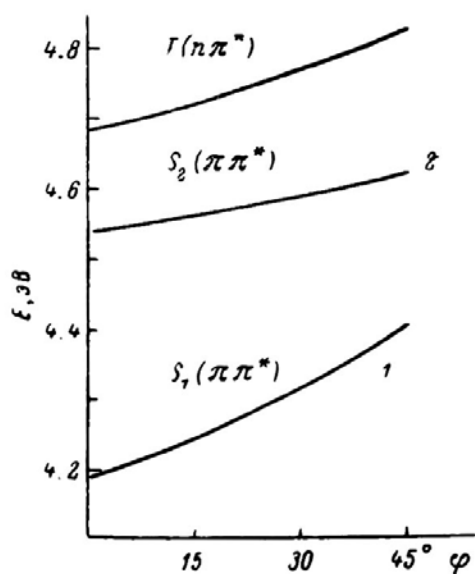


Рис. 1. Зависимость положения уровней энергии от угла поворота  $\varphi$  фенильного фрагмента 2-БОП относительно плоскости бензоксазольного.

$$1 - f_1 = 0.60 + 0.41\varphi, \quad 2 - f_2 = 0.05 + 0.13\varphi.$$

методом *CNDO/S* [4] с учетом 80 однократно возбужденных конфигураций по программе [5]. Угол  $\varphi$  варьировался в интервале  $0-45^\circ$ , так как у некоторых молекул разворот фенильных фрагментов составляет  $\sim 42^\circ$  [6]. Из рис. 1 видно, что при любых  $\varphi$  сохраняется неизменным относительное расположение электронных состояний. Это обуславливает хорошие люминесцентные свойства БОП в разных условиях. Но при возрастании  $\varphi$  уменьшается сила осциллятора  $f_1$  перехода  $S_0-S_1$  и возрастает  $f_2$   $S_0-S_2$ . Наблюдаемое падение  $\chi$  от 28 400 (раствор) до 27 000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (пары) [1] в соответствии с теоретическими данными может быть связано с некоторым изменением  $\varphi$ .

На рис. 2 приведена зависимость спектров флуоресценции паров БОП от частоты возбуждающего излучения  $\nu_{\text{в}}$  (их изменение от температуры  $T$  аналогично для эквивалентных  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  [1]) и спектров поглощения от  $T$ . Уже при низкой  $T$  видно отклонение спектров от зеркальной симметрии в высокочастотной части спектра поглощения, а также более сильное ее размытие с рос-

том  $T$ . У ряда конденсированных ароматических соединений спектры близки к зеркально-симметричным в большом диапазоне  $\nu$  и  $T$  [7], а у цепочечных с несколькими связанными одиночными связями ароматическими циклами [8] и цепочечных арилоксазолов и арилдибензоксазолов [3, 9], подобно БОП, спектры поглощения более широкие и размыты. Причина отклонения от зеркальной симметрии электронных спектров ряда цепочечных соединений может быть связана с наличием близко расположенного к  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) вышележащего неизлучательного состояния  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ), а также с возможностью изменений конфигураций потенциальных поверхностей и свойств возбужденных электронных состояний с изменением  $\varphi$  [10].

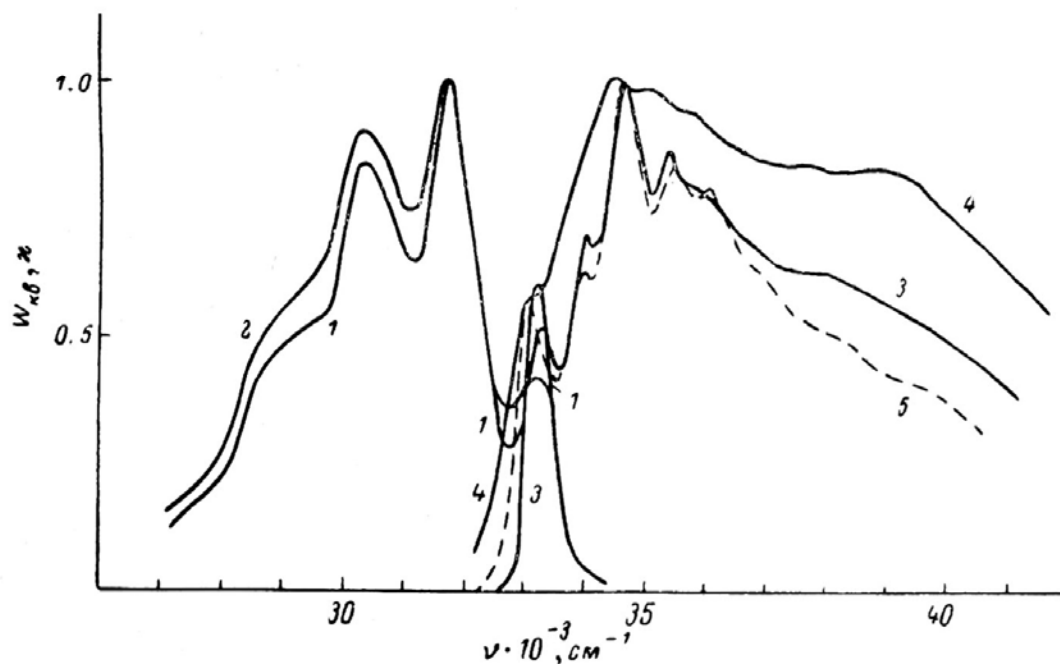


Рис. 2. Зависимость спектров флуоресценции паров 2-БОП от  $\nu_n$  (1, 2) и поглощения от  $T$  (3, 4).

1 —  $\nu_n = 33110$ , 2 —  $34560 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 380 \text{ К}$ ; 3 —  $T = 360$ , 4 —  $565 \text{ К}$ , 5 — смещенный по оси  $\nu$  спектр поглощения раствора 2-БОП в циклогексане.

Вследствие близости  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) и  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ) у БОП полоса поглощения формируется двумя переходами  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$ , а флуоресценции —  $S_1 \rightarrow S_0$  (рис. 2). В парах из-за роста  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  может увеличиваться роль состояния  $S_2$ . Так, при низких  $T$  спектр поглощения (3) структурен и близок к спектру поглощения раствора (5) (для сопоставления он смещен в коротковолновую сторону на  $1300 \text{ см}^{-1}$ ). Однако спектры близки к зеркально-симметричным до  $\nu = 36000 \text{ см}^{-1}$ ; при  $\nu > 36000 \text{ см}^{-1}$  наблюдается значительный рост интенсивности поглощения с ростом  $T$  (спектры 3 и 4). В соответствии со средним значением колебательной теплоемкости  $C_{\text{кол}} = 20 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [3] это приведет к повышению колебательной энергии в диапазоне  $T = 360 - 560 \text{ К}$  примерно на  $0.5 \text{ эВ}$ , поэтому вклад перехода  $S_0 \rightarrow S_2$  (рис. 1) будет заметен. При увеличении  $\varphi$  также растет примерно в 4 раза соотношение  $f_2/f_1$ . Из-за участия в формировании полосы поглощения двух переходов она заметнее размывается от  $T$ , чем полоса флуоресценции.

БОП относится к соединениям, у которых константа скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$  между состояниями  $\pi\pi^*$  и  $n\pi^*$  может достигать значения  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  [11], и этот процесс может конкурировать с процессом внутренней конверсии  $k_{S_i S_0}$  [12]. У БОП состояние  $T$  ( $n\pi^*$ ) расположено выше  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) на  $0.5 \text{ эВ}$  (рис. 1), поэтому в растворах и при малых  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  в парах  $k_{ST} < k_{S_i S_0}$  и велико  $\gamma$ . Однако с ростом  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  (от  $T$  или  $\nu_n$ )  $\gamma$  должно падать, что и наблюдается на опыте [3]. Действительно, при увеличении  $T$  от  $350$  до  $560 \text{ К}$   $\Delta E_{\text{кол}}^*$  возрастает как раз на  $0.5 \text{ эВ}$ . По той же причине отсутствует флуоресценция при  $\nu_n = 40320 \text{ см}^{-1}$ , когда  $\Delta E_{\text{кол}}^* = 0.87 \text{ эВ}$ . Этим же обстоятельством

может объясниться отсутствие генерации излучения БОП даже в стабилизированных парах при накачке излучением четвертой гармоники неодимового лазера  $\nu_n = 37\,590 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{кол}}^* = 0.53 \text{ эВ}$ ), несмотря на высокое значение  $\kappa(\nu_n)$ , и ее наличие при  $\nu_n = 32\,460 \text{ см}^{-1}$  (энергия возбуждения даже меньше энергии электронного состояния на  $0.104 \text{ эВ}$ , а  $\kappa(\nu_n)$  очень мало [13]).

Таким образом, на примере БОП продемонстрирована связь люминесцентной и генерационной способностей сложных молекул с их строением в газовой фазе и растворах. Возможное вращение бензоксазольного и фенильного фрагментов друг относительно друга в различных условиях в данном случае мало сказывается на этих свойствах, но может объяснить некоторые спектральные особенности. Отклонение электронных спектров от зеркально-симметричных наглядно свидетельствует о наличии системы близко расположенных синглетных состояний. Близкое расположение состояния  $T(n\pi^*)$  над излучательным  $S_1^*(\pi\pi^*)$  приводит к тому, что в газовой фазе с ростом  $\Delta E_{\text{кол}}^*$  путем изменения  $T$  или  $\nu_n$  растет  $k_{ST}$ , падает  $\gamma$  и срывается генерация излучения. При поиске генерационноспособных органических соединений и выборе  $\nu_n$  целесообразно проводить подобное теоретическое моделирование, позволяющее установить систему возбужденных электронных состояний различной орбитальной природы.

#### Литература

- [1] В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер. ЖПС, 33, 931, 1980.
- [2] В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак, П. И. Петрович. ЖПС, 19, 352, 1973.
- [3] Л. А. Баркова, В. В. Грузинский, П. И. Петрович, Е. Ю. Шишкина. ЖПС, 31, 651, 1979.
- [4] J. Del Bene, H. Jaffe. J. Chem. Phys., 48, 1807, 1968.
- [5] В. П. Щербина, В. С. Черкасов, О. Н. Вылегжанин. Тез. докл. IV Всес. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул», 181. Новосибирск, 1977.
- [6] Внутреннее вращение молекул. Под ред. Дж. Орвилл-Томас. Мир, М., 1977.
- [7] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН БССР, 7, 309, 1963.
- [8] Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Ed. by I. Berlman. Acad. Press, N. Y. L., 1971.
- [9] Н. А. Борисевич, Л. А. Баркова, В. В. Грузинский. Acta Phys. Chem., 20, 251, 1974.
- [10] F. Momicchioli, M. Brunì, I. Bagaldi. J. Phys. Chem., 76, 3983, 1972.
- [11] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров. Опт. и спектр., 43, 1072, 1977.
- [12] Г. В. Майер, В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 47, 310, 1979.
- [13] В. В. Грузинский, В. И. Данилова, К. М. Дегтяренко, Т. Н. Копылова. ЖПС, 33, 745, 1980.

Поступило в Редакцию 16 ноября 1981 г.

УДК 535.39-15 : 548.0

### СПЕКТРЫ ИНФРАКРАСНОГО ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Hg}_2\text{Br}_2$

Ч. Барта, М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков и Д. В. Нахабцев

Галогениды одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) вызывают повышенный интерес исследователей в связи с их уникальными физическими свойствами и возможностями практического применения [1, 2]. В последнее время был достигнут прогресс в выращивании монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  высокого оптического качества и чистоты, а также в синтезе смешанных монокристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$ . При исследовании спектров комбинационного рас-