

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОКСАЗОЛА ОТ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

О. К. Базыль, В. В. Грузинский, В. И. Данилова,
Т. Н. Копылова и Г. В. Майер

С использованием методов квантовой химии проведено теоретическое исследование связи спектрально-люминесцентных и генерационных свойств производных бензоксазола с их строением. Это позволило объяснить генерационную способность многих соединений этого ряда, а также предсказать генерацию некоторых молекул.

В настоящее время достигнуты заметные успехи в создании лазеров, активной средой которых являются растворы органических соединений [1-4]. Универсальные параметры таких лазеров (возможность плавной перестройки спектра, работа в импульсном и непрерывном режимах, высокие энергетические параметры и др.) обеспечили им широкую популярность [5].

Тем не менее, хотя потенциально имеются неограниченные возможности выбора активных сред, генерация при лазерной накачке получена примерно лишь на 700 органических соединениях, при ламповой накачке — на 200, при непрерывной накачке генерируют два десятка соединений [4]. Поэтому актуальной является задача расширения классов генерирующих соединений и спектральной области генерации.

Решение этой задачи требует систематического изучения связи спектрально-люминесцентных и генерационных свойств с электронным строением конкретных молекул. Следует отметить, что выбор активной среды (молекула плюс растворитель) для генерации, как показано в [2], можно проводить на основе систематики молекул по их спектрально-люминесцентным свойствам [6]. В частности, наиболее перспективны для получения генерации молекулы с таким расположением уровней энергии, когда между нижними $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями отсутствует состояние $T_{n\pi^*}$ [2], т. е. молекулы относятся к пятой группе [6]. Дополнительный учет потерь накачки и генерации в системе электронных состояний позволяет сделать заключение о принципиальной возможности осуществления генерации данной молекулой. Из анализа уравнений, описывающих генерацию многоатомных молекул [1, 7], можно сделать вывод о наиболее вредных внутримолекулярных процессах, приводящих к ослаблению или срыву генерации: интеркомбинационная и внутренняя конверсия, процессы синглет-синглетного и триплет-триплетного перепоглощения в области собственного стимулированного испускания, фотохимические реакции. Генерирующие молекулы должны также характеризоваться большой вероятностью излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ или малым радиационным временем жизни (τ_r) S_1 -состояния. Из сказанного выше следует, что

дальнейшее развитие работ в этой области невозможно без применения расчетных методов и поиска путей моделирования на ЭВМ генерационной способности молекул. Проблема улучшения генерационных свойств молекул непосредственно связана с проблемой устранения или ослабления вышеперечисленной совокупности факторов. Работ с применением методов квантовой химии для изучения генерационной способности сложных молекул немного [8-10]. В случае фотоустойчивых молекул особую сложность вызывает расчет констант скоростей безызлучательной дезактивации S_1 -состояния, поскольку положение электронных термов, соответствующие волновые функции и силы осцилляторов переходов находятся стандартными методами квантовой химии.

Несмотря на развитие общей теории безызлучательных переходов в многоатомных молекулах [11, 12], работ, посвященных конкретному расчету соответствующих констант скоростей, недостаточно [3]. Только в последнее время открылись перспективы теоретического расчета констант скоростей процессов внутренней и $S \rightarrow T$ -конверсии [13, 14].

Учитывая, что в изучаемых нами молекулах энергия нижнего синглетного состояния превышает 2.5 эВ (согласно [13] это означает, что константа скорости процесса внутренней конверсии не дает заметного вклада в уменьшение квантового выхода флуоресценции в растворах; для большого круга молекул дезактивация S_1 -состояния происходит преимущественно через триплетное состояние [15, 16]), обратим внимание на оценку величины константы скорости процесса $S \rightarrow T$ -конверсии (K_{ST}).

Согласно [14],

$$k_{ST} = 10^9 \sum_{\{n_v\}} \Pi_v S_{n_v}^2, \quad k_{ST} = 10^{12} \sum_{\{n_v\}} \Pi_v S_{n_v}^2 (c^{-1}) \quad (1)$$

соответственно для $S \rightarrow T$ -конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями и между $S_{n\pi^*}$ ($n\pi^*$)- и $T_{n\pi^*}$ ($n\pi^*$)-состояниями.

$$S_{n_v}^2 = |\langle 0 | n_v \rangle|^2 = \frac{y^{n_v} e^{-y}}{n_v!} \quad (2)$$

фактор Франка—Кондона ν -го осциллятора молекулы, который акцептирует энергию ΔE_{ST} ($S-T$ -расщепления) в ходе $S-T$ -конверсии. Значение y находится их анализа колебательной структуры полос флуоресценции и фосфоресценции и было взято нами, согласно [14], равным 0.3 для случая $S-T$ -конверсии между $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниями. Особо отметим, что $S-T$ -конверсия обязательно протекает с участием T_i ($i > 1$) состояний, лежащих по энергии ниже S_1 -состояния. Суммирование в (1) производится по значениям колебательных квантовых чисел высокочастотных осцилляторов, удовлетворяющих условию минимальности выражения $\Delta E_{ST} - \sum \omega_\nu n_\nu > 0$. Знание значений K_{ST} и f (сила осциллятора перехода между S_0 - и S_1 -состояниями) позволяет вычислить величину q (квантовый выход флуоресценции молекулы в отсутствие фотохимических реакций)

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{ST}}, \quad k_r = \frac{f}{1.5} E_1^2 (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\tau_r}, \quad (3)$$

где k_r — константа радиационного распада, E_1 — энергия S_1 -состояния. Описанный выше подход был нами применен при исследовании спектрально-люминесцентных свойств и генерационной способности некоторых ароматических производных бензоксазолов. Расчет электронной структуры и спектров молекул проводился методом Паризера—Парра—Попла [17] со схемой параметризации, предложенной в работах [18-20].

Нами также экспериментально изучены электронные спектры поглощения, флуоресценции и генерации указанных соединений. Генерационные свойства соединений исследовались при накачке их излучением эксимерного лазера на XeCl^* ($\lambda_r = 308$ нм, мощность 100 кВт). Длительность импульса на полувывсоте составляла 7 нс, частота повторений им-

пульсов равна 2 Гц, максимальное превышение над порогом было не более, чем в 50 раз. Использовался широкополосный резонатор. Регистрация излучения производилась фотоэлектрически [21, 22]. Так как генерационные свойства всех соединений исследовались в одинаковых условиях, то изменения КПД генерации и пороговой энергии накачки, по-видимому, в основном вызваны изменением структуры молекул в рядах (см. таблицу).

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных бензоксазола

№ соединения	$\nu_{\text{ген.}}$, см^{-1}	$\nu_{S_1 \rightarrow S_n}(f)$, см^{-1}	$\nu_{T_1 \rightarrow T_n}(f)$, см^{-1}	$U_{\text{пор.}}$, кВт	КПД, %	q ($q_{\text{эксп.}}$)	$\tau_r \cdot 10^6$, с^{-1}
1	—	—	—	—	—	0	50
2	30300 29070	} 27505 (0)	27908 (1.13)	—	—	0.7 (0.8)	1.43
3	25770 24330	} 23794 (0.01) {	27424 (1.18) 22342 (1.24)	} 2.2	6.6	0.6 (0.7)	1.37
4	29390 23410	} 23795 (0.01) {	23068 (0.35) 23795 (0.71)	} 3.1	4.4	1.0 (0.8)	1.43
5	25770 24270	} 24037 (0.02)	22584 (1.20)	2.3	8.8	0.98 (0.9)	0.89
6	23140 21930	} 21778 (0.01)	20971 (0.98)	2.2	11.1	1.0 (0.8)	0.74
7	24630	21940 (0.09)	22100 (0.64)	—	—	1.0 (0.9)	0.65
8	22420 21180	} —	22342 (0.80)	6.6	—	1.0	0.87
9	—	—	23794 (0.70)	—	—	0.6	1.11
10	—	—	23875 (0.30)	—	—	1.0	0.65

Примечание. $U_{\text{пор.}}$ — пороговая мощность накачки, q — квантовый выход флуоресценции (в скобках указано экспериментальное значение), τ_r — радиационное время жизни S_1 -состояния, $\nu_{S_1 \rightarrow S_n}$ и $\nu_{T_1 \rightarrow T_n}$ — положения спектров $S \rightarrow S$ - и $T \rightarrow T$ -поглощения (в скобках сила осциллятора).

Следует также отметить, что квантово-химические методы расчета молекул хорошо отражают качественные изменения фотофизических свойств именно в рядах сходностроенных молекул. Это позволяет предположить и установить качественную корреляцию изменения КПД и $U_{\text{пор.}}$ и рассчитанных величин q в отсутствие, как показано ниже, слабого перекрытия спектров генерации и внутримолекулярных потерь.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты приведены в таблице и представлены в виде схемы энергетических уровней на рисунке.

Из рассчитанной схемы энергетических уровней бензоксазола следует, что сила осциллятора коротковолнового $S_0 \rightarrow S_2$ -перехода (0.5) значительно превышает силу осциллятора длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода (0.02). Это обстоятельство в сочетании с правилом Каша [23] обуславливает малый квантовый выход флуоресценции бензоксазола. Введение заместителей сопровождается значительным увеличением длины сопряженной системы и инверсией S_1 и S_2 электронных состояний бензоксазола, что приводит к появлению интенсивной полосы поглощения в соединениях 2—10, соответствующей $S_0 \rightarrow S_2$ -переходу ($f \approx 1$). Расчет констант скоростей процессов радиационного распада и $S_1 \rightarrow T$ -конверсии позволяет установить, что процессы излучения идут эффективнее процессов конверсии. Это обстоятельство определяет высокий квантовый выход в соединениях 2—10. Следует отметить, что $n\pi^*$ -состояния исследуемых соединений по энергии лежат значительно выше активных в процессе генерации S_1 -состояний и поэтому не оказывают никакого влияния на спектрально-люминесцентные свойства растворов исследуемых соединений.

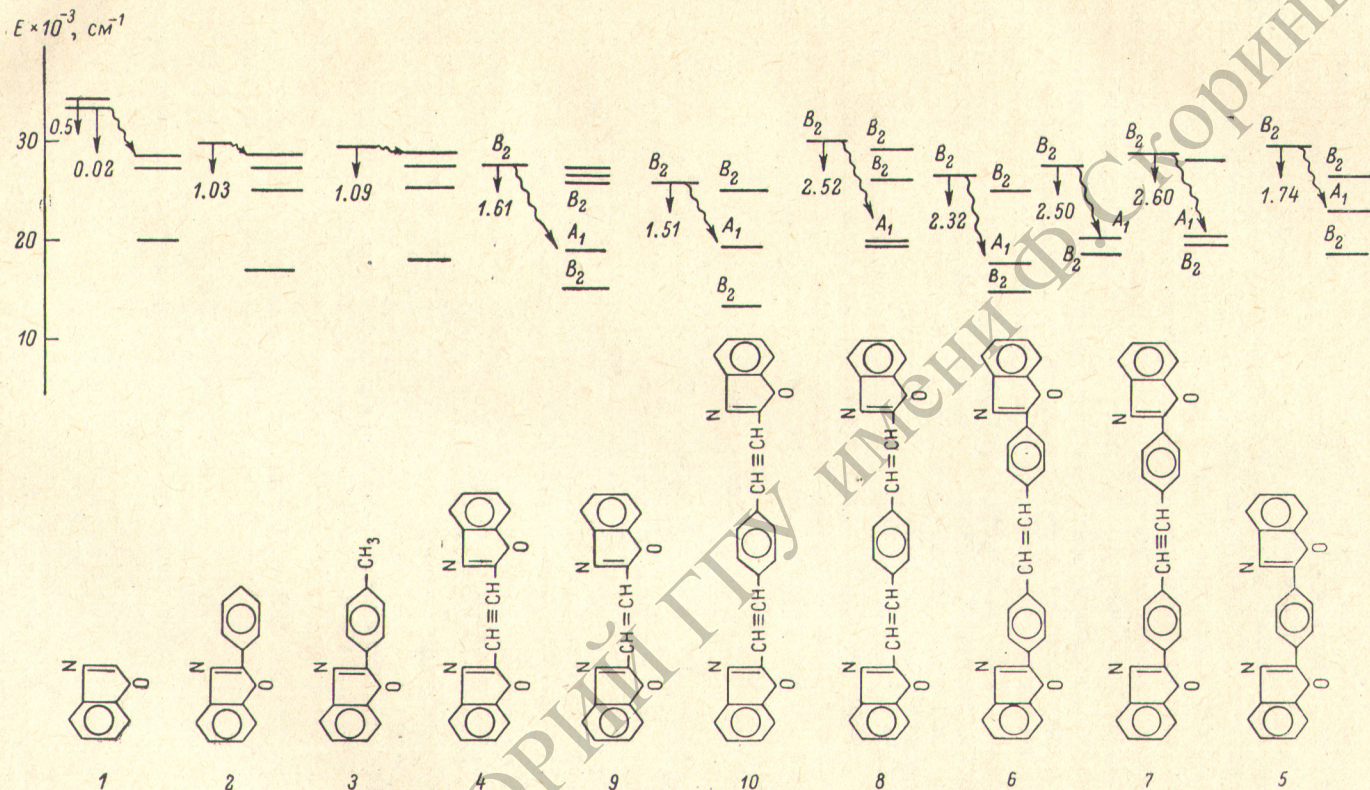


Схема энергетических уровней производных бензоксазола:

Плошными линиями обозначены синглетные и триплетные $\pi\pi^*$ -переходы, число под стрелкой — сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, волнистой линией показаны пути интеркомбинационной конверсии, цифра под структурной формулой соответствует номеру соединения в таблице.

Расчет показывает, что синглет-синглетное поглощение $S_1 \rightarrow S_n$ для исследуемых молекул в области генерации малое, оно становится заметным лишь в области, меньшей $10\,000\text{ см}^{-1}$. Из таблицы следует, что максимумы полос генерации также находятся вне области максимального $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения, однако высокие значения силы осциллятора (f_{\max}) указывают на возможное влияние триплетных потерь на характеристики генерации. Так, наблюдаемая корреляция между увеличением КПД генерации и расчетными значениями квантового выхода флуоресценции в ряду молекул одного класса ($q_6 > q_5 > q_3$, см. таблицу) может быть обусловлена изменением заселенности триплетного состояния. Например, для молекулы 6 КПД максимален и $\nu_{(T_1-T_n)}^{\max}$ расположено вне области генерации. Снижение КПД и увеличение $U_{\text{пор}}$ для молекулы 4 может быть связано с более сильным перекрыванием $\nu_{(T_1-T_n)}^{\max}$ и $\Delta\nu_{\text{ген}}$. (при сохранении высокого значения q). Еще более заметное увеличение $U_{\text{пор}}$ происходит для молекулы 8, когда $\nu_{T_1-T_n}^{\max}$ и $\Delta\nu_{\text{ген}}$ практически совпадают, тем не менее генерация на этом соединении достаточно эффективна, поскольку малое заселение триплетного состояния ($q_1 \approx 1$). Важным обстоятельством является предсказательная способность вышеописанного подхода. Так, из таблицы и схемы уровней можно сделать вывод о возможности генерации соединений 9 и 10 и объяснить генерационную способность растворов фенилбензоксазола 2, генерирующего в наиболее коротковолновой области спектра $320 \div 360\text{ нм}$.

Таким образом, использование методов квантовой химии способствует выяснению генерационной способности сложных органических молекул, а исследование в рядах сходностроенных молекул позволяет предсказывать новые эффективные в генерационном отношении молекулярные структуры.

Литература

- [1] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, *95*, 45, 1968.
- [2] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. В сб.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия, 81. Минск, 1971.
- [3] Лазеры на красителях (под ред. Ф. П. Шефера). «Мир», М., 1976.
- [4] В. В. Грузинский. Препринты № 133-135, ИФ АН БССР, Минск, 1977.
- [5] Б. И. Степанов. Изв. АН СССР, сер. физ., *42*, 260, 1978.
- [6] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, *40*, 1154, 1966.
- [7] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат., № 5, 79, 1972.
- [8] М. М. Местечкин. Опт. и спектр., *32*, 355, 1972.
- [9] О. К. Базыль, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер. Тез. докл. 7 Всес. сов. по квант. химии, 17. Новосибирск, 1978.
- [10] C. Rulliere, J. Jousset-Dubien. Opt. Comm., *24*, 38, 1978.
- [11] Б. Генри, М. Каша. Усп. физ. наук, *108*, 113, 1972.
- [12] J. Jortner, S. A. Rice, R. M. Hochstrasser. Adv. Photochem., *8*, 149, 1968.
- [13] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. Опт. и спектр., *43*, 882, 1977.
- [14] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих, В. М. Комаров. Опт. и спектр., *43*, 1072, 1977.
- [15] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., *16*, 587, 1964.
- [16] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., *13*, 90, 1962.
- [17] Ю. А. Кругляк. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. «Наукова думка», Киев, 1969.
- [18] J. Del Bene, H. N. Jaffe. J. Chem. Phys., *48*, 1807, 1968.
- [19] N. Mataga, H. Nishimoto. Z. phys. Chem., *13*, 140, 1963.
- [20] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., *47*, 497, 1949.
- [21] Т. Н. Копылова, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, В. Ф. Тарасенко, А. И. Федоров, Е. М. Вернигор, К. М. Дегтяренко. Препринт № 150, ИФ АН БССР, Минск, 1978.
- [22] Л. А. Баркова, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, П. И. Петрович, Е. Ю. Шишкина. Препринт № 169, ИФ АН БССР, Минск, 1978.
- [23] M. Kasha. Disc. Farad. Soc., *9*, 14, 1950.