

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПАРОВ ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА И БЕНЗОКСАЗОЛА

Н. А. БОРИСЕВИЧ, Л. А. БАРКОВА, В. В. ГРУЗИНСКИЙ

Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 июля 1974 г.)

В газовой фазе изучены спектрально-люминесцентные свойства молекул с протяженной системой сопряженных связей: 2,5-дифенилоксазол; 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензол; 1,4-ди(бензоксазол-2'-ил)бензол. Установлена эквивалентность термического и оптического способов изменения запаса колебательной энергии и определены их колебательные теплоемкости. Сопоставлены люминесцентные и генерационные характеристики этих молекул.

К настоящему времени в газовой фазе детально изучены спектрально-люминесцентные свойства преимущественно молекул с плотной структурой колец [1]. Значительный интерес представляет исследование люминесцентных и генерационных свойств важных в сцинтиляционной и лазерной технике ароматических и гетероциклических соединений с протяженной системой сопряженных связей. Вследствие высоких температур, необходимых для испарения вещества, отсутствия стабилизирующего влияния среды и ряда других причин могут усиливаться внутримолекулярные взаимодействия, фотоизомеризация и нарушение компланарности молекул, что приведет к росту безызлучательных переходов или вообще потере люминесцентной способности молекул в газовой фазе. Например, хорошо флуоресцирующие в нейтральных растворителях 1,4-дифенилбутадиен и 1,1,4,4-тетрафенилбутадиен (в *n*-гептане квантовый выход, соответственно, $\gamma = 0,31$ и $0,43$ [2]), не флуоресцируют в парах ($\gamma < 0,001$).

В настоящей работе рассмотрены спектральные свойства паров фенилпроизводных оксазола и бензоксазола: 2,5-дифенилоксазол (I-ППО); 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензол (II-ПОПОП) и 1,4-ди(бензоксазол-2'-ил)бензол (III). Эти и родственные им соединения в растворах [3, 4] и твердой фазе [5] являются эффективными активными средами ОКГ. На фенилпроизводных оксазола впервые получена генерация в газовой фазе [6, 7].

Флуоресценция возбуждалась излучением ртутной лампы ДРШ-500 и в разряде. Поглощение изучалось на установке, собранной на базе спектрофотометра *SP-700*, флуоресценция — на нестандартном светосильном спектрофлуориметре.

Упругость насыщенных паров P определена в [8] для соединения I при одной температуре T_H . Зависимость $P(I/T_H)$ получена для II и III путем из-

мерения оптической плотности D при полном или частичном испарении в кювете определенного количества вещества. Путем несложных расчетов в предположении пропорциональности изменения P и D от T_H можно получить коэффициенты a и b для известного соотношения: $\log p = -\frac{a}{T_H} + b$. Для соединений II и III, соответственно, $a = 2770$ и 4730 , $b = 3,9$ и $7,6$. Из зависимости $P(I/T_H)$ следует, что соединение III более летучее, чем II.

Изученные соединения имеют высокие значения коэффициента поглощения в максимумах электронных полос. На длинноволном крыле полосы поглощения этих N -гетероциклических соединений не обнаружено слабой $\pi\pi^*$ -полосы [8, 9], как у паров карбонилсодержащих соединений [10]. Значения коэффициента экстинкции ϵ в максимуме длинноволновой полосы и рассчитанные по спектрам поглощения вероятности излучательного перехода A для II и III приведены в табл. 1, из которой следует, что в пределах точности измерений значения ϵ в газовой фазе и растворах близки.

Таблица 1

Соединение	$\epsilon, \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$		$A \cdot 10^{-8}, \text{ сек}^{-1}$	
	пары	раствор	пары	раствор
II	48 200	47 000*	7,15	5,5*
III	52 500	53 300**	7,7	7,1**

* — в циклогексане, ** — в хлороформе.

Свечение паров имеет малую длительность τ . Значения τ для соединения I при различных длинах волн возбуждающего излучения в пределах длинноволновой полосы поглощения приведены в табл. 2. Там же для сравнения дано значение τ раствора в толуоле. В хлороформе $\tau(\text{III}) = 1,25$ нсек [II], в толуоле $\tau(\text{II}) = 0,8$ нсек. Для паров II и III можно считать ориентировочно $\tau \sim 1$ нсек.

Таблица 2

	Пары ($T = 408^\circ\text{K}$)			Raствор
$\lambda_b, \text{ нм}$	313	302	296,7	313
$\tau, \text{ нсек}$	0,9	0,44	0,44	1,6

По измеренной флуориметрической длительности τ и рассчитанной естественной длительности возбужденного состояния τ_0 для I оценен квантовый выход $\gamma \sim 0,24$ [8]. Число столкновений молекулы за время жизни в возбужденном состоянии при выбранных упругостях паров $\tau \cdot z \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, т. е. пары являются разреженными.

Спектры флуоресценции изученных соединений зависят от запаса колебательной энергии, сообщаемой молекуле оптическим (λ_b) или термическим (T) путем. Такие зависимости представлены на рис. 1. Повышение T , как и умень-

шение λ_e , вызывает размытие колебательной структуры и смещение спектра в длинноволновую сторону. Однако эти изменения спектров невелики и меньшие, чем, например, у антрацена [12]. Удлинение цепи сопряженных связей приводит к сдвигу спектров в длинноволновую область (рис. 1а и б).

При возбуждении паров ПОПОПа высокочастотным безэлектродным разрядом наблюдается интенсивная полоса свечения, совпадающая по положению с полосой флуоресценции при оптическом возбуждении. Для поджига разряда использовалась смесь ПОПОПа с гелием при небольших давлениях последнего. Спектр свечения ПОПОПа в разряде (температура печи $T = 523^\circ\text{K}$) более размыт, чем спектр при оптическом возбуждении ($\lambda_e = 296,7 \text{ нм}$, $T = 773^\circ\text{K}$), максимумы колебательных полос совпадают. Такое размытие

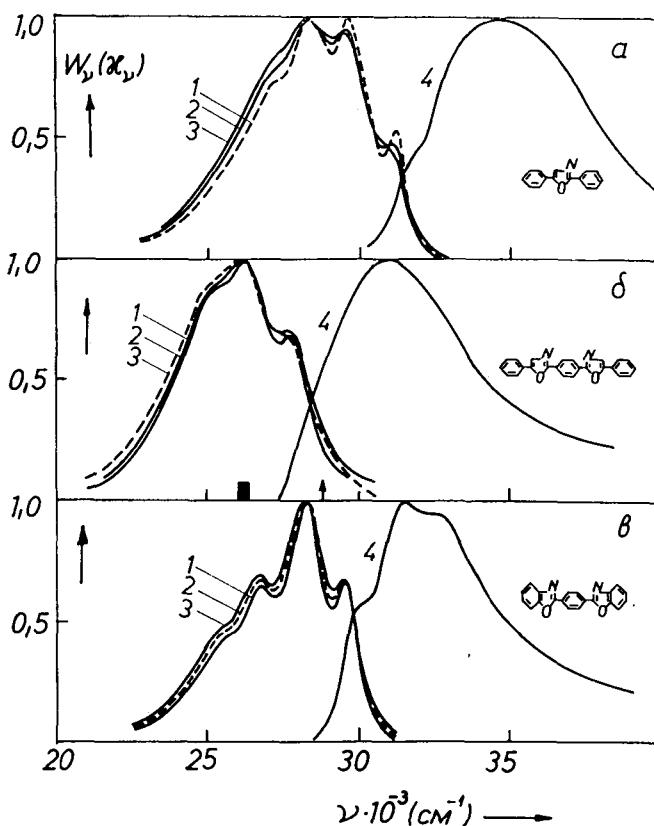


Рис. 1. Спектры флуоресценции (1—3) паров для различных λ_e и T и спектры поглощения (4). а — 2,5-дифенилоксазол ($T = 388^\circ\text{K}$, $P = 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$): 1 — $\lambda_e = 313,2$ — 302,3 — 289,3 нм, 4 — $T = 388^\circ\text{K}$; б — 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензол ($\lambda_e = 334 \text{ нм}$, $P = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$): 1 — $T = 458,2$ — 603, 3 — 773 , 4 — 573°K , стрелкой показана частота накачки, область полосы генерации заштрихована; в — 1,4-ди(бензоксазол-2'-иль)бензол ($T = 469^\circ\text{K}$, $P = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$): 1 — $\lambda_e = 313,2$ — 334, 3 — 296,7 нм, 4 — $T = 573^\circ\text{K}$.

спектра является следствием высоких энергий возбуждения и температуры в области разряда. Нами совместно с В. В. Рожковым показано, что введение в разряд дополнительно к парам исследуемого вещества эффективно стабилизирующих посторонних газов приводит к более заметной колебательной структуре в спектре флуоресценции. Аналогичные изменения происходят со спектрами II в присутствии посторонних газов и при оптическом возбуждении, если $\lambda_b < \lambda_{\text{инверсии}}$.

Спектр свечения в разряде ПОПОПа и других изученных нами соединений состоит из одной электронной полосы $S_1^* \rightarrow S_0$, что существенно для получения генерации излучения. У ряда соединений при таком способе возбуждения часто излучательным переходом является $T \rightarrow S_0$. Например, при оптическом возбуждении паров антрахинона наблюдается замедленная флуоресценция [10], а в разряде осуществляется испускание, за которое ответственны переходы $S_1^* \rightarrow S_0$ и $T \rightarrow S_0$ [13].

По сравнению с растворами в толуоле (рис. 2), максимумы спектров флуоресценции и поглощения паров сдвинуты в коротковолновую сторону, соответственно, для II на 2250 и 3450 cm^{-1} , для III на 2200 и 3100 cm^{-1} . Колебатель-

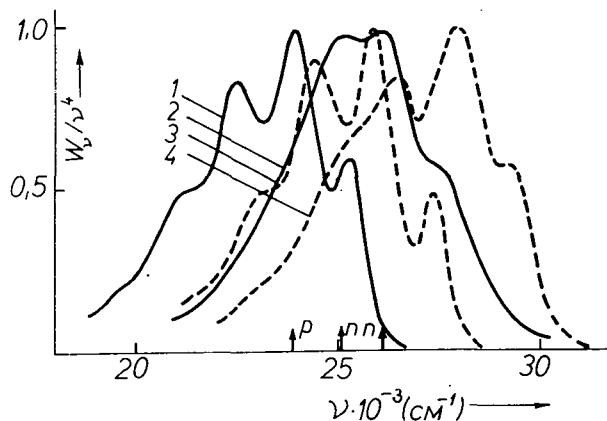


Рис. 2. Спектры флуоресценции ($\lambda_e = 334$ нм) 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]-бензола (1,2) и 1,4-ди(бензоксазол-2'-ил)-бензола (3,4) в толуольном растворе (1,3) и в парах (2 – $T = 543$ °К, 4 – $T = 578$ °К). Стрелками указаны частоты максимумов полос генерации.

ная структура спектров паров более размыта вследствие высокой температуры, чем спектров растворов. Структура спектра паров III при близких T более выражена, чем II. В нейтральных же растворителях их спектры мало различаются по форме.

Зависимость спектров флуоресценции разреженных паров органических молекул от λ_e и T позволяет определить их колебательные теплоемкости $C_{\text{кол}}$. В предположении эквивалентности оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии [14]. Наиболее простой способ зак-

лючается в сопоставлении спектров флуоресценции, измеренных при различных λ_e и Т. При их совпадении

$$C_{\text{кол.}} = \frac{v_{\theta_1} - v_{\theta_2}}{T_2 - T_1}. \quad (1)$$

Значения найденных $C_{\text{кол.}}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Соединение	$T, ^\circ\text{K}$	$C_{\text{кол.}}, \text{см}^{-1} \text{град}^{-1}$	$C_{\text{расч.}}, \text{см}^{-1} \text{град}^{-1}$
I	390	18,2	19,6
II	536	38,0	44,6
III	493	34,5	35,2

Проведен также расчет теплоемкостей молекул с помощью соотношения [15], полученного на основе квантовой теории:

$$C_{p_0} = 4R + \alpha' \left(\frac{R}{2} \right) + \sum q_i E_{v_i} + \psi \sum q_i E_{\delta_i}, \quad (2)$$

где $\psi = (3n - 6 - \alpha' - \sum q_i) / \sum q_i$, n — общее число атомов в молекуле, q_i и α' — число связей и внутренних вращений в молекуле, E_{v_i} и E_{δ_i} — функции Эйнштейна, v и δ — частоты валентных и деформационных колебаний. Два последних члена в соотношении (2) определяют вклад колебательного движения в общую теплоемкость молекулы. Значения рассчитанных колебательных теплоемкостей также приведены в табл. 3. Различие между экспериментальными значениями $C_{\text{кол.}}$ и рассчитанными $C_{\text{расч.}}$ невелики и для данных молекул с протяженной системой сопряженных связей имеет место эквивалентность оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии.

В отличие от некоторых ароматических соединений со структурными спектрами флуоресценции (антрацен [16], перилен [17, 18]), у которых наблюдается независимость γ и τ от λ , у ППО τ падает с уменьшением λ_e (табл. 2). Значительно уменьшается и γ с повышением T у паров ППО и ПОПОПа. На рис. 3 представлена зависимость от T в широких пределах относительной интенсивности флуоресценции $W_{\text{отн.}}$ ПОПОПа в максимуме полосы. При

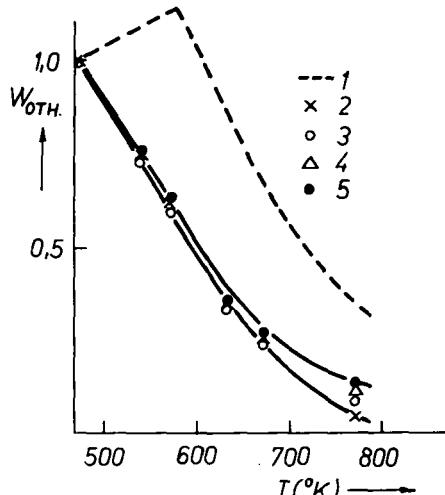


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции 1,4-ди[2-(5-фенилхазолил)]бензола ($P = 6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) от температуры: 1 — $\lambda_e = 365$, 2 — 334, 3 — 313, 4 — 302, 5 — 296,7 нм.

антистоксовом возбуждении $W^{\text{отн.}}$ сначала медленно растет, а затем резко уменьшается. В стоксовой области возбуждения коэффициент поглощения обычно медленно убывает с ростом T [1], поэтому в первом приближении можно принять, что приведенная зависимость $W^{\text{отн.}}(T)$ соответствует зависимости $\gamma^{\text{отн.}}(T)$. Поскольку для ПОПОПа имеет место эквивалентность оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии, можно ожидать и значительного изменения $\gamma(\lambda_{\theta})$. Так при возбуждении молекул паров в пределах второй полосы поглощения, несмотря на большие значения ε , флуоресценция практически отсутствует. У паров ПОПОПа с увеличением T интенсивность флуоресценции значительно уменьшается, поэтому должно сокращаться и τ , так как в отсутствие других тушащих факторов при возбуждении в пределах первой полосы поглощения обычно γ и τ изменяются пропорционально [1].

Совокупность полученных данных (высокий коэффициент поглощения, отсутствие длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы поглощения, небольшая длительность люминесценции, зависимость спектров флуоресценции и τ от энергии возбуждающего кванта) свидетельствует о том, что длинноволновая полоса поглощения и полоса флуоресценции изученных и родственных соединений [8, 9] в газовой фазе обусловлены переходом $S_0 \rightleftharpoons S_1^*$.

Большое значение вероятности излучательного перехода А (табл. 1) во многом определяет высокий коэффициент усиления изученных и родственных соединений. В случае структурных спектров усиления в зависимости от вида растворителя и условий накачки в спектре генерации наблюдается несколько полос, соответствующих максимумам спектра флуоресценции (предельного усиления) λ_{\max}^{Φ} , причем наиболее интенсивный максимум полосы генерации обычно совпадает с наиболее интенсивным максимумом λ_{\max}^{Φ} (0—1). На рис. 4

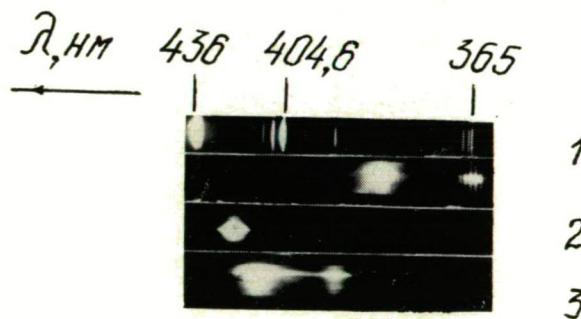


Рис. 4. Спектры излучения, генерируемого растворами: 1—2,5-дифенилоксазол в толуоле, 2—1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензол в толуоле, 3—1,4-ди-(бензоксазол-2'-ил)бензол в диметилформамиде.

приведены спектры излучения, генерируемого рассматриваемыми соединениями в растворах [3, 4, 19]. У соединений I и III в используемых растворителях интенсивность колебательных полос (0—1) и (0—2) мало отличается и генерация осуществляется на двух полосах даже в резонаторе с малой добротностью и в пороговом режиме. У ПОПОПа (рис. 2, кр. 1) вследствие значительного

перепада интенсивности полос (0—1) и (0—2) обычно наблюдается однополосная генерация (рис. 4, спектр 2).

Интересно сопоставить спектры генерируемого излучения и флуоресценции в газовой фазе для изолированных молекул и при добавлении посторонних химически неактивных газов. Как отмечалось ранее, генерация впервые была получена на парах ПОПОПа [6]. Накачка производилась на длинноволновом крыле полосы поглощения (рис. 16), $\varepsilon_{347} = 28000$ л. моль⁻¹. см⁻¹. На рис. 5 представлены спектры генерируемого излучения парами этого соединения без постороннего газа (спектр 1) и в присутствии пентана (спектры 2—4), взятые из работы [20]. В газовой фазе на контур полосы флуоресценции (усиления) существенное влияние оказывают температура и энергия возбуждающего кванта [1]. В чистых парах для соответствующих λ_g и T максимум полосы генерируемого излучения $\lambda_g = 383$ нм практически совпадает с наиболее интенсивным максимумом в спектре флуоресценции (0—1). По данным [20] при давлениях постороннего газа порядка атмосферы длина волны максимума полосы генерации λ_g паров ПОПОПа практически совпадает с λ_2 чистых паров, однако мощность генерации возрастает. Посторонний газ пентан ($p = 460$ мм рт. ст.) оказывает стабилизирующее влияние при возбуждении паров ПОПОПа $\lambda_g = 334$ нм, колебательная структура спектра становится резче. Дальнейшее увеличение давления постороннего газа, согласно [22, 23] приводит к смещению спектра флуоресценции паров в длинноволновую сторону и после перехода через критическое состояние он приближается к спектру раствора (рис. 2, кр. 1). Этим объясняется сдвиг полосы генерируемого излучения ПОПОПом в длинноволновую сторону при увеличении P пентана, наблюдавшийся в [20]. В области давлений пентана 3—8 атм генерируется две полосы излучения $\lambda_g = 383$ и 403 нм (рис. 5, спектр 2). Дальнейшее увеличение давления пентана приводило к смещению спектра генерации в длинноволновую область (рис. 5, спектры 3 и 4). Наблюдавшаяся при более высоких $T = 683$ —773°К полоса генерации чистых паров ПОПОПа $\lambda_g = 400$ нм [21] соответствует колебательной полосе в спектре флуоресценции (0—2), что, вероятно, вызвано температурным изменением спектра флуоресценции (рис. 2, кр. 2). С увеличением T увеличивается поглощение на длинноволновом крыле полосы, что приводит к росту вредных потерь в области генерации. Отсутствие генерации при $T > 773$ °К связано со значительным уменьшением выхода флуоресценции с ростом T (рис. 3).

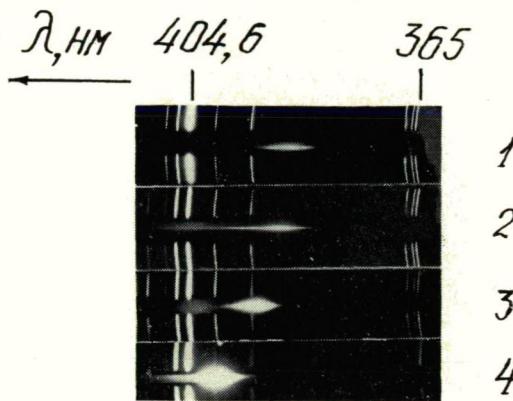


Рис. 5. Спектры генерации паров 1,4-ди[2-(5-фенилкисазолил)]бензола: 1—без постороннего газа ($T = 543$ °К), 2—4 — в присутствии пентана ($T = 513$ °К), 2—концентрация пентана $S_p = 1,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³, 2— $S_p = 6 \cdot 10^{20}$ см⁻³, 4— $S_p = 4 \cdot 10^{21}$ см⁻³

Эффективная генерация 1,4-(бензоксазол-2'-ил)бензола в нейтральных растворителях, интенсивная флуоресценция в парах, низкие температуры испарения, а также большая фотоустойчивость позволяют считать, что это вещество и родственные ему могут быть активными средами в газовой фазе.

Литература

- [1] Борисевич, Н. А.: Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск (1967).
- [2] Никитина, А. Н., М. Д. Галанин, Г. С. Тер-Саркисян, Б. М. Михайлов: Опт. и спектр. **6**, 354 (1959).
- [3] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский: Сб. ст. «Квантовая электроника и лазерная спектроскопия». Минск, 1971, стр. 89.
- [4] Грузинский, В. В., Н. М. Палтарак, П. И. Петрович: ЖПС, **19**, 352, (1973).
- [5] Набойкин, Ю. В., Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. И. Григорьева, Б. М. Красовщкий, Л. М. Куцына, В. Г. Тищенко: Опт. и спектр. **28**, 974 (1970).
- [6] Борисевич, Н. А., И. И. Калоша, В. А. Толкачев: ЖПС, **19**, 1108 (1973).
- [7] Борисевич, Н. А., И. И. Калоша, В. А. Толкачев: ЖПС, **21**, вып. 1 (1974).
- [8] Грузинский, В. В., Л. А. Баркова: ЖПС, **19**, 254 (1973).
- [9] Грузинский, В. В., Л. А. Баркова, Н. М. Палтарак: ЖПС, **20**, 619 (1974).
- [10] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский: Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 545 (1960); ДАН СССР, **175**, 852 (1967).
- [11] Reiser, A. L., J. Leyshon, D. Saunders, M. V. Mijovic, R. Bright, J. Boquie: J. Am. Chem. Soc. **94**, 2414 (1972).
- [12] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский: ДАН БССР, **7**, 309 (1963).
- [13] Singh, R. S., S. W. Singh: Ind. J. Pure Appl. Phys. **5**, 342 (1967).
- [14] Непорент, Б. С.: ЖЭТФ, **21**, 172 (1951).
- [15] Dobratz, C. J.: Ind. Eng. Chem. **33**, 759 (1941).
- [16] Шишловский, А. А.: ДАН СССР, **15**, 29 (1937); ЖЭТФ, **7**, 1252 (1973).
- [17] Грузинский, В. В.: Изв. АН СССР, сер. физ. **27**, 58 (1963).
- [18] Ware, W. R., P. T. Cunningham: J. Chem. Phys. **44**, 4364 (1966).
- [19] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Л. М. Куцына, Н. М. Палтарак: ЖПС, **12**, 328 (1970).
- [20] Борисевич, Н. А., И. И. Калоша, В. А. Толкачев: ДАН СССР, **217**, 74 (1974).
- [21] Steyer, B., F. P. Schäfer: Opt. Comm. **10**, 219 (1974).
- [22] Непорент, Б. С., Н. А. Борисевич, В. Л. Клочков, О. А. Мотовилов: Изв. АН СССР, сер. физ. **18**, 674 (1954).
- [23] Непорент, Б. С., В. П. Клочков, О. А. Мотовилов: ЖФХ, **29**, 305, (1956).

LUMINESCENCE AND STIMULATED RADIATION OF VAPOURS OF PHENYL OXAZOLE AND BENZOXAZOLE

N. A. Borisevich, L. A. Barkova and V. V. Gruzinsky

The spectral and luminescence properties of the molecules with extended system of conjugated bonds: 2,5-diphenyloxazole, 1, 4-bis[2-(5-phehyloxadolyl)]benzene, 1, 4-dibenzoxazolylbenzene are studied in the gas phase. The thermal and optical methods of changing the stored vibrational energy content are found to be equivalent and the vibrational heat capacities are estimated. The luminescence and radiation characteristics of these molecules are compared.