

УДК 539.192:535.34:544.52

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА

О.В. Тимченко, И.В. Соколова, Н.Ю. Васильева

Томский государственный университет

E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Методами квантовой химии (ЧПДП/С, AM1, PM3) проведено исследование структуры и спектрально-люминесцентных свойств арил-производных транс-стильбена (4-стирил-бифенил, 4-стирил-терфенил). Введение арильных заместителей привело к значительному увеличению интенсивности спектров и квантового выхода флуоресценции соединений, что свидетельствует о положительном эффекте заместителя. Для объяснения излучательных свойств соединений и выявления роли заместителей были рассчитаны спектральные свойства соединений в геометрии основного и возбужденного S_1 состояний. Показано, что преобладающую роль в процессе расселения возбужденных молекул в S_1 состоянии играет радиационный фотопроцесс.

Ключевые слова:

Квантово-химические расчеты, спектрально-люминесцентные свойства, арил-производные стильбена.

Key words:

Quantum chemical calculations, spectral-luminescent properties, aryl-substituents of stilbene.

В настоящее время остаются актуальными задачи по установлению связи спектрально-люминесцентных свойств соединений с особенностями их электронного строения, а также по установлению механизмов направленного фотохимического превращения и путей фотореакций. Такие зависимости позволяют не только правильно интерпретировать наблюдаемые характеристики конкретных молекул, но и предсказывать их, создавать вещества с заданными свойствами.

«Нежесткая» структура стильбена, в этом смысле является очень удобным объектом для такого сравнительного изучения. Интерес к этой молекуле обусловлен ее способностью к сверхбыстрой фотоизомеризации при возбуждении светом, которая преобладает над радиационным фотопроцессом. Однако вероятностью тех или иных фотопроцессов можно управлять, так как соединение проявляет сильную зависимость спектрально-люминесцентных свойств от температуры, фазы, окружения (что было показано в работах [1–4]), а также от природы заместителя и его местозамещения [5–9].

Изменение архитектуры молекулы путем введения различных функциональных заместителей в остов молекулы может приводить к производным соединениям с хорошими люминесцентными свойствами и фотостабильностью для использования в качестве лазерно-активных сред, флуоресцентных меток, сенсоров на различные параметры сольватного окружения [10, 11]. И наоборот, целенаправленно используя определенные виды заместителей, можно получить соединения с хорошими нелинейными оптическими свойствами, которые могут быть использованы для ограничения мощного оптического излучения (лимитеры оптического излучения) [12]. Данный класс соединений с «нежесткой» структурой интересен также с фундаментальной точки зрения. Вопрос о механизме фотоизомеризации стильбена давно привлекает внимание исследователей и широко обсуждается в лите-

ратуре (работы Р.М. Хохштрассера, А.Х. Зевайля и др. [13–15]), однако многие детали еще до конца не ясны.

Уникальное сочетание фотохимических и люминесцентных свойств «нежестких» структур, и возможность управления этими свойствами определяет широкую область их практического применения. Они перспективны для создания сцинтилляторов, полимерных пленок с фоточувствительными свойствами, фототропных материалов, оптических сенсоров и др. [16].

Большинство применений данного класса «нежестких» структур базируется на знании их спектральных и люминесцентных свойств, которое требует комплексного экспериментального и теоретического исследования. В ряде случаев, для объяснения экспериментальных результатов и понимания механизмов протекающих фотопроцессов при возбуждении, необходимые данные могут быть легко получены из теоретического расчета.

На основе результатов квантово-химического расчета методом ЧПДП/С [17, 18] ранее нами было показано [4], что основным фотопроцессом, конкурирующим с радиационным распадом, для плоского транс-стильбена является интеркомбинационная конверсия. Возбуждение молекулы сопровождается увеличением заселенности (эффективного заряда) атомов двойной связи мостиковой группы, соединяющей фенильные фрагменты. Следствием этого является деформация данной связи при возбуждении и изменение геометрии молекулы после вертикального Франк-Кондоновского перехода. Удлинение двойной связи, которая приобретает характер одиночной, приводит к возможности вращения фенильных фрагментов относительно нее и изомеризации в возбужденном S_1 состоянии. Такие структурные изменения приводят к значительному батохромному сдвигу первого интенсивного перехода $\pi\pi^*$ природы ($\Delta\nu \sim 4000 \text{ см}^{-1}$), квантовый выход флуоресценции транс-стильбена падает до 0,05 из-

за большой вероятности интеркомбинационной конверсии (до 10^{10} с^{-1}). Выводы по результатам расчета методом ЧПДП/С находятся в согласии с экспериментальными и литературными данными, позволяют качественно объяснить наблюдающийся низкий квантовый выход флуоресценции для транс-стильбена.

Настоящая работа посвящена исследованию методами квантовой химии влияния арильных заместителей на спектрально-люминесцентные свойства транс-стильбена. Данные соединения были синтезированы научной группой НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков; структура и спектрально-люминесцентные свойства приведены на рис. 1 и в табл. 1.

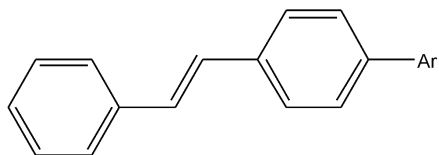


Рис. 1. Структура арил-производных стильбена: 4-стирил-бифенил ($\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_5$) и 4-стирил-терфенил ($\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$)

Как известно, транс-стильбен слабо флуоресцирующее соединение с квантовым выходом флуоресценции 0,03...0,08 при температуре 293 К, и временем жизни флуоресценции порядка 100 пс [13, 19]. В результате безызлучательного распада возбужденного S_1 состояния транс-стильбена посредством фотоизомеризации образуется цис-форма. Цис-изомеры стильбена обычно оказываются не люминесцирующими. Это объясняется, прежде всего, безбарьерным характером фотоизомеризации в возбужденном состоянии.

Напротив, исследуемые арил-производные стильбена известны как хорошие люминофоры с высокими значениями квантовых выходов флуоресценции. Однако причины таких излучательных свойств и фотопроцессы в данных соединениях мало изучены, представляют особый интерес и цель данного исследования. Вероятно, замещение приводит к блокированию основных безызлучательных каналов дезактивации энергии возбуждения: первичной фотоизомеризации и интеркомбинационной конверсии.

Структура исследуемых молекул такова, что в ней можно выделить два «нежестких» хромофорных фрагмента: с одной стороны вращения возможны в самом стильбене относительно этиленового мостика $-\text{C}=\text{C}-$, с другой — в бифениле и терфениле, которые можно выделить при замещении в качестве сопряженных хромофорных фрагментов. Таким образом, особенно интересно рассмотреть свойства исследуемых молекул I и II, как сопряженных хромофоров (с одной стороны — стильбен (СТ), с другой — бифенил (терфенил)), а также разбить их структуры в ходе расчетов на фрагменты — фенильный (Ф), соединенный мостиковой груп-

пой (М) с бифенильным (терфенильным) фрагментом (БФ, ТФ).

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений

№	Соединение	$\lambda_{\text{полр}}$ нм	ϵ , л/(моль·см)	$\lambda_{\text{флр}}$ нм	$\gamma_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{СТ}}$ см ⁻¹
–	Транс-стильбен	308	25800	348	0,05	3200
I	4-стирил-бифенил Ph-CH=CH-Ph-Ph	328	47200	385	0,71	4514
II	4-стирил-терфенил Ph-CH=CH-Ph-Ph-Ph	338	44000	402	0,66	4700

$\lambda_{\text{полр}}$ и $\lambda_{\text{флр}}$ — длины волн поглощения и флуоресценции; ϵ — коэффициент экстинкции; $\gamma_{\text{фл}}$ — квантовый выход флуоресценции; $\Delta\nu_{\text{СТ}}$ — сдвиг Стокса.

Используя в расчетах методику изучения электронных состояний и фотопроцессов в бихромофорных системах на основе теории электронных переходов [20] можно исследовать эффективный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения (а также перенос эффективного заряда) между донорными и акцепторными хромофорными фрагментами молекул, проанализировать эффективные заряды на фрагментах (как сумму по всем атомам фрагмента) в основном и изменение их при возбуждении, рассмотреть роль мостиковой группы в процессах переноса заряда и энергии возбуждения.

Известно, что геометрия бифенила сильно зависит от фазового состояния: в газовой фазе угол вращения фенильных колец составляет $\sim 42^\circ$, в жидкой — в зависимости от свойств растворителя может существовать целый набор конформаций с углами поворота от 0 до 40° . Пара-терфенил в газовой фазе также имеет неплоское строение, взаимодействие между орто-водородами фенильных колец приводит к углам разворота до 45° [21, 22]. Такая геометрия молекул объясняется конкуренцией эффекта сопряжения π -системы и взаимного отталкивания орто-атомов водорода соседних фенильных фрагментов.

Тот же принцип справедлив и для исследуемых арил-производных стильбена. Оптимизация полуэмпирическими методами AM1 и PM3 (в пакете программ ChemOffice) указывает на существование в основном состоянии преимущественно плоских транс-форм молекул I и II. При этом сопряжение π -системы сохраняется (что энергетически оказывается более выгодно), отталкивание орто-атомов водорода в БФ, ТФ и СТ хромофорах компенсируется наблюдаемым при оптимизации удлинением связей этиленового мостика относительно исходного транс-стильбена. Полученные в расчете спектральные характеристики плоских конформаций наиболее удачно описывают экспериментальные спектры поглощения по положению интенсивной длинноволновой полосы в неполярном растворителе.

Таблица 2. Энергии (ϵ_i) и типы МО, природа электронных $S_0 \rightarrow S_1$ переходов, конфигурационное разложение (КВ) в плоских молекулах I и II

№	Тип МО	ϵ_i , эВ	S_i	КВ разложение
I	$2' \pi^*$	1,26	$1 \pi\pi'$	$\Psi(S_1)=0,954 1_{CT} \rightarrow 1'_{CT}\rangle + 0,249 2 \rightarrow 2'\rangle$
	$1' \pi^*$ (НСМО)	0,21	$2 \pi\pi'$	$\Psi(S_2)=0,725 1_{CT} \rightarrow 5'_{\Phi}\rangle - 0,482 5_{\Phi} \rightarrow 1'_{CT}\rangle + 0,231 1_{CT} \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle$
	1π (ВЗМО)	-7,32	$3 \pi\pi'$	$\Psi(S_3)=-0,593 1_{CT} \rightarrow 4'_{CT}\rangle + 0,454 2 \rightarrow 4'_{CT}\rangle + 0,413 4_{CT} \rightarrow 1'_{CT}\rangle$
	2π	-8,67	$4 \pi\pi'$	$\Psi(S_4)=-0,505 1_{CT} \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle - 0,487 2 \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle - 0,432 3_{\Phi} \rightarrow 2'\rangle$
	3π	-9,21	$5 \pi\sigma'$	$\Psi(S_5)=0,726 1_{CT} \rightarrow 7'_{\Phi}\rangle - 0,462 1_{CT} \rightarrow 8'\rangle + 0,253 2 \rightarrow 7'_{\Phi}\rangle$
II	$2' \pi^*$	0,86	$1 \pi\pi'$	$\Psi(S_1)=0,919 1_{CT} \rightarrow 1'_{CT}\rangle - 0,331 2 \rightarrow 2'\rangle$
	$1' \pi^*$ (НСМО)	0,14	$2 \pi\pi'$	$\Psi(S_2)=-0,671 1_{CT} \rightarrow 4'_{CT}\rangle + 0,374 4_{CT} \rightarrow 1'_{CT}\rangle - 0,321 1_{CT} \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle$
	1π (ВЗМО)	-7,19	$3 \pi\pi'$	$\Psi(S_3)=0,600 1_{CT} \rightarrow 6'_{\Phi}\rangle + 0,387 6_{\Phi} \rightarrow 1'_{CT}\rangle - 0,372 2 \rightarrow 6'_{\Phi}\rangle$
	2π	-8,12	$4 \pi\pi'$	$\Psi(S_4)=-0,514 1_{CT} \rightarrow 5'_{\Phi}\rangle + 0,358 5_{\Phi} \rightarrow 1'_{CT}\rangle - 0,330 5_{\Phi} \rightarrow 2'\rangle$
	3π	-9,22	$5 \pi\pi'$	$\Psi(S_5)=-0,440 2 \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle + 0,403 3_{\Phi} \rightarrow 2'\rangle + 0,345 1_{CT} \rightarrow 3'_{\Phi}\rangle$

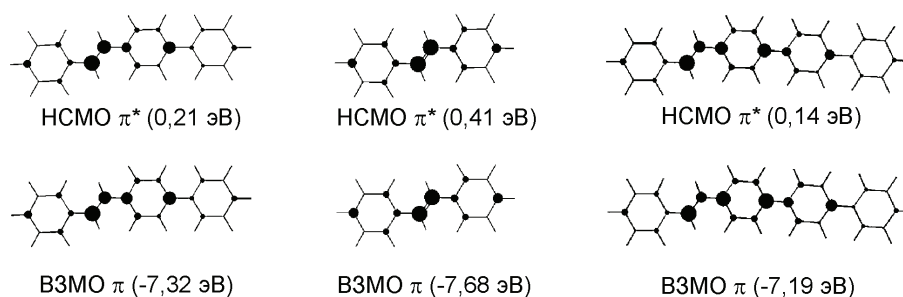
В табл. 2 приведены характеристики занятых и вакантных π -МО плоских конформаций исследуемых молекул, полученные при расчете ЧПДП/С. Анализ структуры данных МО по степени делокализации на определенных фрагментах молекул позволяет выявить их роль в формировании спектрально-люминесцентных характеристик соединений. Среди МО сопряженных бихромофоров I и II присутствуют МО стильбена и привнесенные в электронную структуру молекул замещением (можно выделить орбитали, коррелирующие с МО бифенила и терфенила). К примеру, симметричные 4 ЗМО и 4' СМО молекул I и II являются МО 2 и 2' стильбена, их энергетическое положение при замещении изменилось слабо.

В системе МО арил-производных стильбена имеются орбитали, локализованные на БФ и ТФ хромофорах, энергетическое положение которых фактически не меняется относительно исходных в бифениле и терфениле. При замещении происходит также образование новых орбиталей общемолекулярного типа, делокализованных по всей структуре. Следовательно, спектр энергетических уровней основного состояния исследуемых сопряженных бихромофоров по виду орбиталей является суммой соответствующих спектров исходных стильбена и бифенила (терфенила). Причем введение арильных заместителей в структуру стильбена приводят к понижению энергии ВЗМО и НСМО на 0,2...0,5 эВ, хотя атомы заместителей дают слабый вклад в структуру данных орбиталей π -типа.

Конформационные изменения исследуемых молекул также влияют на энергетическое положение орбиталей, в частности на ВЗМО и НСМО (сдвиги составляют 0,05...0,24 эВ), и связаны с вращением тех фрагментов, на которых непосредственно локализованы данные МО. Как следует ожидать, вращения приводят к смешиванию π и σ -систем молекул.

Согласно расчетам вклад конфигурации [ВЗМО $\pi \rightarrow$ НСМО π^*] является доминирующим в формировании волновой функции электронно-возбужденного S_1 состояния (табл. 2). Самая верхняя из занятых МО локализована в значительной степени на атомах мостика $-C=C-$, как и самая нижняя из вакантных МО. Данная волновая функция имеет, однако, ненулевые коэффициенты разложения и по МО с участием арильных заместителей. Следовательно, во всей молекулярной системе следует рассматривать эффективные безызлучательные фотофизические процессы.

Арильные заместители в пара-положении стильбена оказывают существенное влияние на энергетическое положение первого интенсивного перехода $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$ -типа. Увеличение длины цепи сопряжения π -системы в остоле молекулы приводит к bathochromному сдвигу длинноволнового максимума в спектре поглощения и увеличению его интенсивности. Однако природа перехода и вид спектра поглощения арил-производных принципиально не меняется по сравнению со стильбеном. Интенсивность других переходов на нижние воз-

**Рис. 2.** Орбитальная природа и локализация π -МО молекул, участвующих в формировании возбужденного S_1 состояния

бужденные синглетные состояния $S_0 \rightarrow S_i$ мала (сила осциллятора близка к нулю из-за малого перекрытия волновых функций), следовательно, переходы являются запрещенными и в спектре поглощения наблюдаться не будут (табл. 3). Молекулы I и II слабо поляризованы в основном состоянии (величина дипольных моментов $\mu_I=0,08D$; $\mu_{II}=0,1D$). Дипольный момент возрастает при возбуждении в состоянии S_1 и направлен вдоль длинной оси молекул.

Таблица 3. Данные квантово-химического расчета для молекул I и II в плоской геометрии основного состояния

№	S_i	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D	T_i	$E, \text{см}^{-1}$
I	1 $\pi\pi^*$	31231	1,758	0,32	1 $\pi\pi^*$	20717
	2 $\pi\pi^*$	34673	0,017	0,74	2 $\pi\pi^*$	28437
	3 $\pi\pi^*$	35917	0,008	2,23	3 $\pi\sigma^*$	33581
	4 $\pi\pi^*$	36251	0,003	1,82	4 $\pi\pi^*$	33710
	5 $\pi\sigma^*$	38593	0,000	0,89	5 $\pi\pi^*$	33877
II	1 $\pi\pi^*$	30186	2,291	0,42	1 $\pi\pi^*$	20526
	2 $\pi\pi^*$	34929	0,019	0,24	2 $\pi\pi^*$	25523
	3 $\pi\pi^*$	35518	0,018	0,13	3 $\pi\pi^*$	31152
	4 $\pi\pi^*$	36245	0,008	1,73	4 $\pi\pi^*$	33291
	5 $\pi\pi^*$	36644	0,006	1,33	5 $\pi\sigma^* + \pi\pi^*$	34164

f – сила осциллятора; μ – дипольный момент.

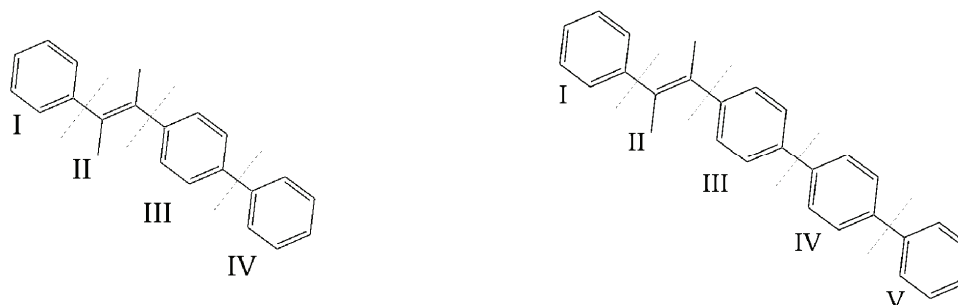
При оценке эффективного заряда на фрагментах атомов, а также его изменение при возбуждении молекул I и II видно, что интенсивный переход $S_0 \rightarrow S_1$ в бихромофорах образован значительным переносом заряда с БФ и ТФ фрагмента на этиленовый мостик (рис. 3). Наибольшее изменение заряда отмечается на атомах мостикового фрагмента, заселенность которых увеличивается при возбуждении в S_1 состоянии. В случае молекулы II, замещение приводит к увеличению силы осциллятора данного перехода практически в два раза относительно стильбена. В локализации электронной плотности и локализации состояний по фрагментам обнаруживается следующая прямая зависимость: в сопряженных бихромофорах тот фрагмент, на котором локализовано данное состояние, имеет

и больший отрицательный эффективный заряд. Данная закономерность описана в работе [20] и характерна для бихромофоров с чисто ароматическими фрагментами.

Поскольку МО рассматриваемых молекул имеют смешанный характер, то пространственная де-локализация электронных волновых функций состояний увеличивает вероятность внутримолекулярных фотопроцессов и дезактивации энергии возбуждения посредством внутренней конверсии по единой молекулярной системе орбиталей. Переходы между состояниями, локализованными на разных фрагментах молекулы можно идентифицировать как межмолекулярный безызлучательный перенос энергии [20].

Проведенные расчеты методом ЧПДП/С для молекул позволили оценить константы скоростей различных фотопроцессов [18, 22], которые можно отследить по схеме энергетических уровней (рис. 4). Конечным этапом деградации энергии является локализация возбуждения и эффективного заряда молекулы на мостиковой группе стильбена. Таким образом, мостиковая группа активно участвует в переносе заряда.

Из приведенной схемы на рис. 4 видно, что вероятность внутренней конверсии из S_1 состояния для обеих исследуемых молекул мала порядка 10^5 с^{-1} . Так же мало вероятен интеркомбинационный переход в молекуле I между состояниями одной природы $S_{1\pi\pi^*} \sim \rightarrow T_{2\pi\pi^*}$. Конкурирующим безызлучательным каналом, понижающим эффективность флуоресценции данного соединения, может являться интеркомбинационная конверсия на более высокий по энергии триплетный уровень $T_{3\pi\sigma^*}$ со скоростью $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$. Строго говоря, такой переход должен осуществляться из верхних колебательно-вращательных уровней возбужденного состояния S_1 и требует дополнительной энергии для активации (излучательные свойства соединения проявляют зависимость от температуры). В молекуле II данный триплетный уровень располагается ниже



фрагмент	I	II	III	IV
$Q(S_0)$	-0,003	0,005	0,002	-0,004
$Q(S_1)$	-0,006	-0,022	0,022	0,006
ΔQ	0,004	0,0260	-0,020	-0,010

фрагмент	I	II	III	IV	V
$Q(S_0)$	-0,003	0,005	0,000	0,003	-0,005
$Q(S_1)$	-0,015	-0,023	0,015	0,025	-0,002
ΔQ	0,012	0,028	-0,014	-0,022	-0,030

Рис. 3. Эффективный заряд $Q(e)$ на фрагментах атомов, а также изменение заряда $\Delta Q(e)$ при возбуждении молекул I и II

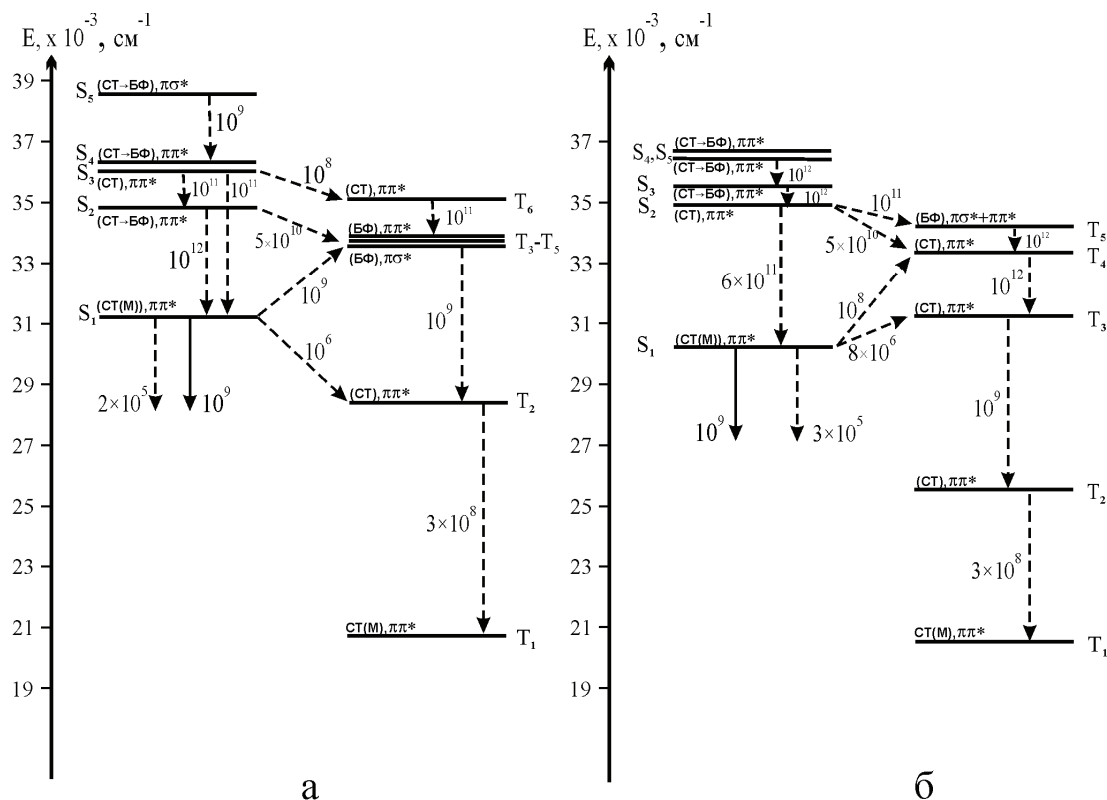


Рис. 4. Схема электронно-возбужденных состояний сопряженных бихромофоров: а) 4-стирил-бифенил I; б) 4-стирил-терфенил II

по энергии, однако эффективность перехода на него гораздо меньше ($\sim 8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$) из-за малого спин-орбитального взаимодействия (СОВ) между состояниями одной природы. Ранее нами было показано [5], что в транс-стильбене именно через это электронно-возбужденное состояние происходила эффективная интеркомбинационная конверсия. Следовательно, замещение эффективно повлияло на энергетическое положение и природу того триплетного состояния, переход на которое являлся причиной слабой флуоресценции стильбена.

Таким образом, преобладающую роль в процессе расселения возбужденных молекул в S_1 состоянии играет радиационный процесс, теоретическое значение квантового выхода флуоресценции исследуемых соединений в плоских конформациях близко к единице.

Как уже упоминалось, возбуждение стильбена может приводить к изменению геометрии молекулы (в частности, длины двойной связи) во флуоресцентном S_1 состоянии. Для выяснения вопроса, повлияло ли арильное замещение на способность молекул к изменению геометрии при возбуждении, были проанализированы изменения заселенности связей ΔP_{AB} при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное и оценены длины этих связей в основном и флуоресцентном S_1 состояниях (по известной зависимости $\Delta R_{AB} = -0,46 \cdot \Delta P_{AB}$ [18], где ΔR_{AB} — изменение длины связи).

Оценка изменения заселенности связей при возбуждении указывает на подобные с транс-стильбеном изменения геометрии исследуемых молекул при возбуждении. Однако замещение приводит к меньшей деформации, то есть к упрочнению связи этиленового мостика при возбуждении. В ряду по степени уменьшения деформации связей этиленового мостика прослеживается следующая тенденция: $\Delta R_{C=C}$ (транс-стильбен) $> \Delta R_{C=C}$ (молекула I) $> \Delta R_{C=C}$ (молекула II). Отмечается следующая особенность арил-замещенных структур: перераспределение длин связей фенильных колец, особенно заметна деформация замещенного фенильного кольца стильбена. Такую структуру молекулы в возбужденном флуоресцентном состоянии можно назвать «хиноидной». Подобные структурные особенности для бифенила и терфенила были описаны в работе [23].

Расчеты спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых структур с учетом изменения геометрии при возбуждении методом ЧПДП/С (табл. 5) указывают на значительный батохромный сдвиг первого интенсивного перехода на $\Delta \nu \sim 3400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментально наблюдаемым сдвигом Стокса. Структурные изменения молекул при возбуждении приводят к тому, что система триплетных уровней также меняет свое энергетическое положение. Однако, изменения слабо сказываются на величине ма-

тричных элементов СОВ и на скорость интеркомбинационной конверсии. Преобладающим процессом расселения возбужденных молекул во флуоресцентном S_1 состоянии остается радиационный переход.

Таблица 5. Спектральные характеристики и константы фото-процессов молекул для $S_{1\pi\pi^*}$ состояния

№	E , см ⁻¹	f	μ , D	k_r , с ⁻¹	k_{ic} , с ⁻¹	k_{isc} , с ⁻¹	γ
I	27793	1,82	0,31	10 ⁹	10 ⁶	$3 \cdot 10^4 (S_1 \rightarrow T_2)$ $10^8 (S_1 \rightarrow T_3)$	0,9
II	27176	2,33	0,46	10 ⁹	10 ⁶	$2 \cdot 10^6 (S_1 \rightarrow T_3)$ $10^8 (S_1 \rightarrow T_4)$	0,9

Константы: k_r – радиационная; k_{ic} и k_{isc} – внутренней и интер-системной конверсии.

Таким образом, арильное замещение благоприятно сказывается на люминесцентных свойствах стильбена, отмечается положительный эффект за-

местителя. Это позволяет рекомендовать арил-производные стильбена для использования в качестве лазерно-активных сред.

Исследуемые системы являются чувствительными к условиям эксперимента (температура, природа растворителя). В зависимости от условий проведения эксперимента конкурирующим с излучением фотопроцессом может являться интеркомбинационная конверсия с колебательно-вращательных уровней S_1 состояния на более высокие по энергии триплетные уровни, с которым имеется достаточно сильное СОВ. Причиной падения квантового выхода флуоресценции в зависимости от внешних условий эксперимента могут также быть вращения фенильных фрагментов в возбужденных молекулах.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, мероприятие 1.2.1; ГК от 27.08.2009 г. № П1128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
- Разумов В.Ф., Алфимов М.В. Фотохимия диарилэтиленов // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. 28–36.
- Kwasniewski S.P., Francois J.P., Deleuze M.S. Effect of thermal motion on the structure and UV-Visible electronic spectra of stilbene and model oligomers of poly (p-phenylene vinylene) // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V. 107. – P. 5168–5180.
- Catalan J. On the non-planarity of trans-stilbene // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 421. – P. 134–137.
- Долгова О.В., Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Светличная Н.Н., Самсонова Л.Г. Влияние объемных третбутильных заместителей в пара-положении на первичные фотопроцессы в стильбене // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – № 2–3. – С. 159–164.
- Долгова О.В., Васильева Н.Ю., Соколова И.В. Квантово-химическое изучение влияния атома азота на спектрально-люминесцентные характеристики молекулы транс-стильбена // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 15. – № 3. – С. 244–250.
- Papper V., Pines D., Likhtenshtein G., Pines E. Photophysical characterization of trans-4,4'-disubstituted stilbenes // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. – 1997. – V. 111. – P. 87–96.
- Siewert S.S., Spangler L.H. Substituent effect on torsional barriers: p-methoxy- and p-methoxy-p'-methyl-trans-stilbene // J. Phys. Chem. A. – 1995. – V. 99. – P. 9316–9324.
- Moran A.M., Bartholomew G.P., Bazan G.C., Kelley A.M. Effects of a paracyclophane linker on the charge-transfer transition of 4-(dimethylamino)-4'-nitrostilbene // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 4928–4937.
- Mohr G.J., Spichiger U.E. Novel fluorescent sensor membranes for alcohols based on p-N,N'-diethylamino-4'-trifluoroacetyl stilbene // J. Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 351. – P. 189–196.
- Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
- Abbotto A., Beverina L., Bradamante S., Facchetti A., Pagani G.A., Bozio R., Ferrante C., Pedron D., Signorini R. Design and synthesis of heterocyclic multi-branched dyes for two-photon absorption // Synthetic Metals. – 2003. – V. 136. – P. 795–797.
- Repinec S.T., Sension R.J., Hochstrasser R.M. Femtosecond studies of the photoisomerization of cis-stilbene in solution // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – № 3. – P. 248–252.
- Banares L., Heikal A.A., Zewail A.H. Ultrafast dynamics of isomerization reaction: structural effect in stilbenes // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – № 11. – P. 4127–4130.
- Heikal A.A., Baskin J.S., Banares L., Zewail A.H. Structural effect on the isomerization dynamics of trans-stilbenes: IVR. Microcanonical reaction rates and the nature of the transition state // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101. – P. 572–590.
- Fengqiang Z., Motoyoshiya J., Nakamura J., Nishii Y., Aoyama H. Photochemical Behavior of Some p-Styrylstilbenes and Related Compounds: Spectral Properties and Photoisomerization in Solution and in Solid State // Photochem. Photobiol. – 2006. – V. 82. – P. 1645–1650.
- Артюхов В.Я., Галеева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Известия вузов. Физика. – 1986. – № 11. – С. 96–100.
- Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базиль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
- Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
- Артюхов В.Я., Майер Г.В. Электронные состояния и фотопроцессы в бихромоформных системах // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69. – № 2. – С. 172–180.
- Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
- Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. – Томск: ТГУ, 1992. – 265 с.
- Razi Naqvi K., Donatsch J., Wild U.P. The influence of molecular geometry on the fluorescence spectra of biphenyl and the polyphenyls // Chem. Phys. Lett. – 1975. – V. 34. – № 2. – P. 285–288.