

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В.Н. Каразіна

**Кафедра хімічного матеріалознавства**

УДК 544.164.032.732+539.196.5+547.734

*До захисту допускаю*  
\_\_\_\_\_ Завідувач кафедри

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р. д.х.н., проф. О.І. Коробов

**ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТОХРОМІЇ ЦІАНІНОВИХ  
БАРВНИКІВ ІЗ БЕНЗОДІТІОЛОВОЮ КІНЦЕВОЮ ГРУПОЮ**

Кваліфікаційна робота магістра  
II курсу хімічного факультету  
**МІЛЕНІНОЇ  
НАДІЇ ЄГОРІВНИ**

Науковий керівник  
д.х.н., проф.

В. В. Іванов

ХАРКІВ 2022

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота складається з 38 сторінок, має 2 розділи, 12 рисунків, 9 таблиць, 12 формул, використано 20 літературних джерел.

Тема: Теоретичне дослідження сольватохромії ціанінових барвників із бензодітіоловою кінцевою групою.

**Об'єкт дослідження:** 1,3-бензодітіолмероціанін, ціанінові барвники, DFT функціонали.

### **Мета роботи:**

1. Дослідити можливості теорії функціоналу густини для опису спектральних характеристик  $\pi$ -спряжених систем та точність в описі сольватохромних властивостей на прикладі 1,3-бензодітіолмероціаніну (4-[2-(1,3-benzodithiol-2-ylidene)propylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-one).
2. Розрахувати спектральні зсуви деяких типових ціанінових барвників.

**Методи дослідження:** квантово-хімічні розрахунки методами теорії функціоналу густини.

**Результати роботи:** отримано розрахункові дані щодо поглинання барвника, 1,3-бензодітіолмероціанін у дев'ятнадцяти розчинниках різної природи з використанням семи функціоналів густини. Визначено функціонал (B3LYP), який дає найточніші результати. Встановлено, що теорія лінійного відгуку (LR) здатна адекватно описати сольватохромні зсуви. Обрані методика було використано для подальших розрахунків спектральних зсувів ціанінових барвників.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** СОЛЬВАТОХРОМІЯ, БАРВНИКИ, ЦІАНІНОВІ, МЕРОЦІАНІНОВІ, ФУНКЦІОНАЛ ГУСТИНИ, ДОВЖИНА ХВИЛІ ПОГЛИНАННЯ

## ABSTRACT

The qualification work consists of 38 pages, has 2 sections, 12 figures, 9 tables, 12 formulas used 20 references.

Theme: Theoretical study of solvatochromy of cyanine dyes with a benzodithiolic end group.

**Object of research:** 1,3-benzodithiolic merocyanine, cyanine dyes, DFT functionals

**Objective:**

1. Investigate the possibilities of the density functional theory for describing the spectral characteristics of  $\pi$ -conjugated systems and the accuracy in describing solvatochromic properties using the example of 1,3-benzodithiolmerocyanine (4-[2-(1,3-benzodithiol-2-ylidene)propylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-one).
2. Calculate the spectral shifts of some typical cyanine dyes.

**Research methods:** quantum-chemical density functional theory calculations

**Results:** The calculated data on the absorption of the dye, 1,3-benzodithiolmerocyanine in nineteen solvents of different nature using seven density functionals were obtained. The functional (B3LYP) that gives the most accurate results is selected. It was established that the linear response theory (LR) can adequately describe solvatochromic shifts. The selected methods were used for further calculations of spectral shifts of cyanine dyes.

**KEY WORDS:** SOLVATOCHROMY, DYES, CYANINE, MEROCYANINE, DENSITY FUNCTIONAL, WAVELENGTH ABSORPTION

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК	УМОВНИХ	ПОЗНАЧЕНЬ	ТА	СКОРОЧЕНЬ
СКОРОЧЕНЬ.....				5
ВСТУП .....				7
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....				10
1.1 Фізичні основи забарвлення.....				10
1.2 Енергія збудження молекул .....				13
1.3 Хромоформна система барвників .....				14
1.3.1 Загальні взаємодії розчинник-розчинена речовина.....				15
1.3.2 Специфічні взаємодії розчинник-розчинена речовина.....				16
1.3.3 Вплив розчинника на спектри флуоресценції .....				16
1.4 Іонізація молекул барвників.....				18
1.4.1 Електронодонорні замісники .....				18
1.4.2 Електроакцепторні замісники .....				19
1.5 Спектроскопія ціанінових барвників.....				20
1.6 Метод розрахунку збуджених станів .....				21
1.6.1 Метод конфігураційної взаємодії .....				21
1.6.2 Метод повної конфігураційної взаємодії.....				22
1.6.3 Теорія зв'язаних кластерів.....				22
1.6.4 Теорія функціоналу густини.....				22
1.7 Модель поляризованого континууму.....				23
2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА .....				24

2.1. Мєроціанінові барвники .....	25
2.2. Розрахунки сольватохромії 1,3-бензодитіолмераціаніну .....	26
2.3. Розрахунки сольватохромії вибраних ціанінових барвників.....	34
3. ВИСНОВКИ.....	36
4. СПИСОК ВИКОРАСТИНИХ ДЖЕРЕЛ.....	37

### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

УФ – ультрафіолетове випромінювання.

ІЧ – інфрачервоне випромінювання.

CIE - International Commission on Illumination.

HBD - hydrogen bond donor.

ЕД – електронодонорні замісники

ЕА – електроноакцепторні замісники

SS (state specific) – метод заданого стану

LR (linear response) – метод лінійного відгуку

TDDFT (Time-dependent density-functional theory) - Теорія функціоналу густини, що залежить від часу

CI – метод конфігураційної взаємодії

FCI – метод повної конфігураційної взаємодії

CC – теорія зв'язаних кластерів

ЕК – електронна кореляція

PCM - модель поляризованого континууму

CH -cyclohexane

CTC – Carbon Tetra Chloride

DBE – DiButylEther

TOL – Toluene

BNZ – Benzene

DEE – DiethylEther

DOX – 1,4-Dioxane

CB – ChloroBenzene

THF – TetraHydroFuran

DCB – o-DiChloroBenzene

CF – Chloroform

CHN – Cyclohexanone

PY – Pyridine

DCM – Dichloromethane

BN – Butanone

AC – Acetone

NNDF – N,N-DimethylFormamide

DMSO – DiMethylSulfoxide

AN – Acetonitrile

PC – Polymethine chain

HOMO - Вища зайнята молекулярна орбіталь (Highest occupied molecular orbital)

LUMO - Нижча вакантна молекулярна орбіталь (Lowest unoccupied molecular orbital)

## ВСТУП

У літературі зустрічається багато різноманітних значень для терміну барвник. Всі вони звичайно пов'язані між собою. Серед них такі.

1) Барвник це органічна сполука, яка поглинає і перетворює енергію у ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній областях (ІЧ).

2) Барвник – інтенсивно забарвлена речовина, яка здатна фарбувати різні матеріали.

3) Барвник – це кольорова речовина, яка зв'язується з основою, на яку її наносять.

Підсумовуючи вище перераховані визначення, можна зробити висновок, що барвники – це сполуки, які здатні перетворювати поглинену енергію та передавати її іншому тілу.

В даній роботі розглянуті теоретичні відомості про властивість характеристики забарвлення, а також проведені розрахунки спектральних властивостей молекул з урахуванням різних ефектів середовища.

Для розрахунків була обрана група мероціанінових молекула. Спектральні властивості мероціанінів суттєво залежать від фізико-хімічних характеристик середовища, а саме його полярності, в'язкості (та мікров'язкості), наявності різних реагентів, здатних до утворення комплексів або асоціатів з молекулами барвника.

Завдяки цим властивостям, мероціаніни були одними з перших речовин, використаних при побудові шкал полярності розчинника, для визначення вмісту води в органічних розчинниках і також знайшли своє застосування як сенсори, зонди та маркери в хімічному аналізі, особливо в біомедичному. У молекулярній біології мероціаніни використовували як флуоресцентні зонди для визначення градієнтів полярності біологічних середовищ, внутрішньоклітинний рН, мікров'язкість мембран і біополімерів, як маркери специфічних біологічних сайтів. [1]

При дослідженні барвників великих розмірів, які містять  $\pi$ -системи зазвичай використовують теорію DFT [2]. Ця теорія на сьогоднішній день включає сотні функціоналів які можна використовувати для розрахунків геометрії і спектральних властивостей молекул. Таким чином, одним із питань представленої роботи є проблема вибору функціоналу, який здатен адекватно описати спектральні властивості з урахуванням ефектів розчинника.

Проблему урахування ефектів середовища в рамках поляризаційно-континуальної моделі, може бути реалізовано у рамках кількох підходів. Серед них звертають на себе увагу два підхода [3]. Метод заданого стану (State Specific, SS) - самоузгоджений метод орієнтований на розрахунок певного (специфічного) стану у рамках часовозалежної теорії функціоналу густини (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT). При TDDFT з урахуванням впливу ефектів розчинника на процеси поглинання та випромінювання молекул у розчині вважається, що початковий стан є рівноважним. Рівноважність початкового стану означає узгодженість геометрії і зарядового розподілу розчиненої речовини (барвника) із розчинником в рамках теорії самоузгодженого реактивного поля (Self-Consistent Reaction Field, SCRF). Разом із тим, у збудженому стані, система не є рівноважною оскільки перехід у збуджений стан і існування у збудженому стані є надто швидким явищем. У збудженому стані можуть реалізовані лише швидкі процеси електронної поляризації. Послідовна реалізація такої релаксації веде до SS методу урахування ефектів середовища.

Метод лінійного відгуку (Linear response, LR) [3]– є наближеним методом теоретичного опису сольватохромії. Цей метод є досить популярним, оскільки не

потребує значних розрахункових зусиль (комп'ютерних ресурсів). Разом із тим застосування методу виходить за межі вивчення вібраційних властивостей спектру. Лінійна характеристика забезпечує аналітичний спосіб обчислення другої похідної від повної енергії відносно заданого збурення. Залежно від природи цього збурення можна розрахувати ряд властивостей. Збурення в іонних позиціях кристалу дає динамічну матрицю та фононний спектр [3].

Метод LR є досить простим який надає ефективні дані характеристик оптичного поглинання, тоді як метод SS є більш послідовною системою розрахунку, але і дорожчою водночас.

Складним кроком є інтерпретація та співставлення спектральних величин (довжина хвилі в максимумі поглинання, інтенсивності) отриманих експериментальним шляхом з теоретичними значеннями TDDFT SS або LR розрахунку (енергії збудження, сили осцилятора).

В представленій роботі, на прикладі мероціанінової молекули (1,3-benzodithiolic merocyanine), було зібрано експериментальні дані, виконано розрахунки в рамках TDDFT SS та LR на базі різних функціоналів, та проведено порівняння експериментальних та теоретичних величин.

## ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 . Фізичні основи забарвлення

Барвники – органічні речовини природного чи синтетичного походження, які здатні поглинати та перетворювати світлову енергію у видимій і ближніх ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра. Після поглинання частини світлових променів певної довжини у певній частини спектру сполуки складають забарвлення речовини. Залежно від характеру перетворення енергії спостерігається забарвлення, люмінесценція (флуоресценція) а також з'являється здатність до фотохімічних процесів. Барвники можна розділити на три умовні групи [4][5][6]:

- Барвники – сполуки які перетворюють поглинену світлову енергію в теплову і передають її іншим тілам у вигляді тепла. В результаті чого, непоглинена частина спектру зумовлює появу кольору.
- Барвники-люмінофори – оптичні сполуки які перетворюють частину поглиненої світлової енергії в теплову, а залишок енергії випромінюють у вигляді світлових променів.
- Барвники-сенсibilізатори – сполуки (сенсibilізатори та десенсibilізатори) які перетворюють світлову енергію в енергію хімічного процесу, що призводить до виникнення фотографічного зображення.

Невидимі ультрафіолетові промені діють на фотоматеріали та викликають люмінесценцію, інфрачервоні здатні до сенсibilізації та підвищення температури тіл на які вони впливають[4].

Далі ми представимо кілька добре відомих важливих співвідношень [4]. Світловий промінь – це потік фотонів, величина яку можна визначити за допомогою рівняння Планка:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

де  $h$ -постійна Планка, яка дорівнює  $6.62 \cdot 10^{-37}$  моль<sup>-1</sup>кДж·с;  $\nu$  – частота електромагнітних коливань.

Частота коливань пов'язана з довжиною хвилі співвідношенням:

$$v\lambda = c, \quad (1.2)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі в нанометрах (нм);  $c$  – швидкість світла, яка дорівнює  $2.8 \cdot 10^8$  м/с (часто використовують значення  $3 \cdot 10^8$  м/с). Тоді електромагнітну енергію окремих квантів можна зобразити у вигляді співвідношення:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

Класи спектральних областей представлено в Табл. 1.1[4]

Таблиця 1.1

Співвідношення між спектральними областями та типами молекулярного збудження

Довжина хвилі $\lambda$	Хвильове число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектральна область	Тип збудження
100 нм	$10^5$	Рентгенівські промені	Остовні електрони
200 нм	$5 \cdot 10^4$	Вакуумний ультрафіолет	Валентні електрони
400 нм	$2.5 \cdot 10^4$	Ближня ультрафіолетова	
800 нм	$1.25 \cdot 10^4$	Видима	
50 мкм	$2 \cdot 10^2$	Ближня інфрачервона	Молекулярні коливання
30 см	$3.3 \cdot 10^{-2}$	Мікрохвильова	Обертання молекул

З усього діапазону електромагнітної енергії людське око сприймає тільки промені які належать видимій області спектра (від 760 до 400 нм, див. Табл. 1.2[4]). Доповнюючими кольорами називають кольори між якими немає різких переходів, тому переходи в таблиці вказані умовно.

Одночасна дія світлових променів інтервалу видимої області на сітківку ока викликає видимість білого кольору. Дія світлових променів у вузьких інтервалах довжин хвиль створює видимість відповідного кольору які наведені у Табл. 1.2.

Видимість доповнюючих кольорів виникає в зоровому апараті, коли від білого кольору віділити інший спектральний колір. Наприклад, якщо тіло поглинає промені з довжиною хвилі 500-560 нм, які викликають видимість зеленого кольору, то дія решти хвиль видимої області викличе видимість пурпурного кольору.

Доповнюючий колір – змішаний колір, який утворився під час змішування всіх непоглинених променів. [4] [5].

Таблиця 1.2

Співвідношення між основними і додатковими кольорами

Довжина хвилі, нм	Колір		Зміна кольору
	спектральний	додатковий	
400-435	Фіолетовий	Зеленувато-жовтий	← Поглиблення → Підвищення
435-480	Синій	Жовтий	
480-490	Зеленувато-синій*	Оранжевий	
490-500	Синювато-зелений*	Червоний	
500-560	Зелений	Пурпурний	
560-580	Зеленувато-жовтий	Фіолетовий	
580-595	Жовтий	Синій	
595-605	Оранжевий	Зеленувато-синій*	
605-730	Червоний	Синювато-зелений*	
730-760	Пурпурний	Зелений	

\*Колір наближено до блакитного.

Для визначення доповнюючих кольорів користуються діаграмою барвності CIE (International Commission on Illumination). Область між 400 та 700 нм називають фіолетовою лінією. Фіолетовий це не спектральний колір, це зорове відчуття, створене сумішшю червоного та синього кольорів.

На рисунку 1.1 зображено дві діаграми а) діаграма барвності – трикутник показує гаму кольорів, які можуть бути представлені лінійною комбінацією червоного, зеленого та синього кольорів на 650, 550 та 450 нм; б) назви кольорів для різних областей діаграми барвності.

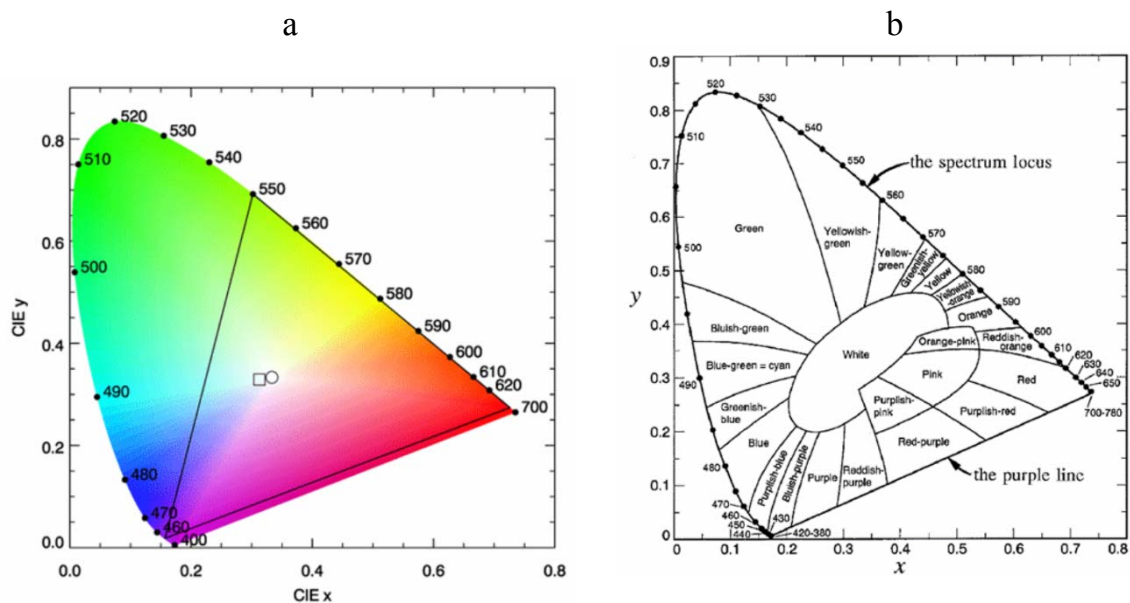


Рисунок 1.1. Діаграма барвності СІЕ. Локус спектру визначає область (x,y) простору, в якій будь-який колір, видимий для людського ока має відповідну точку.

Зміну кольору, викликану поглинанням довших хвиль, називають поглибленням кольору (батохромним ефектом), а зміну кольору в протилежному напрямку, який викликає поглинання коротших хвиль, називають підвищенням кольору (гіпсохромним ефектом).

## 1.2. Енергія збудження молекул

Кожному виду молекул властиві певні рівні внутрішньої енергії, переходи від одного рівня до другого відбувається стрибкоподібно, шляхом поглинання або виділення такої порції енергії, яка одразу переводить молекулу з одного рівня на інший. Унаслідок цього молекула здатна поглинати лише ті фотони, енергія яких відповідає різниці характерних для неї рівнів, решта фотонів поглинатися цією молекулою не буде.

Повна енергія молекул складається з енергії електронного зв'язку та кінетичної енергії та може бути представлена рівнянням:

$$E = E_{\text{електр.}} + E_{\text{кінет.}} \quad (1.4)$$

$$E_{\text{кінет.}} = E_{\text{колив.}} + E_{\text{оберт.}} \quad (1.5)$$

$$E = E_{\text{електр.}} + E_{\text{колив.}} + E_{\text{оберт.}} \quad (1.6)$$

Залежно від рівняння (1.6) найбільшою є енергія електронних переходів. Енергія збудження, або енергія фотона, поглиненого молекулою – це різниця ( $\Delta E$ ) енергії збудженого стану ( $E$ ) та енергією молекули в основному стані ( $E_0$ ).

$$\Delta E = E - E_0 \quad (1.7)$$

Довжина хвилі світла, що поглинулась та величина енергії збудження пов'язані співвідношенням:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.8)$$

Якщо ми говоримо про один моль речовини, то рівняння приймає вигляд:

$$\Delta E = \frac{hcN_A}{\lambda} \quad (1.9)$$

$$\Delta E = \frac{28000}{\lambda} \quad (1.10)$$

Розрахунком цієї формули є висновок, що енергія збудження  $\Delta E$  на межах видимої частини спектра  $400 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$  дорівнює 300 і 158 кДж/моль відповідно. Отже, колір мають ті речовини, молекули яких переходять у збуджений стан у межах 158 – 300 кДж/моль, якщо молекули переходять у збуджений стан при поглинанні енергії більшої або меншої за межі енергії видимої області, то вони сприймаються зором як безкольорові.

Згідно з законом Бугера-Ламберта Бера для розведених розчинів можна характеризувати вибіркоче поглинання світла певною речовиною. Розчин опромінюють світловими променями з певною довжиною хвилі, для кожного променя визначають ступінь ослаблення.

$$(1.11)$$

де  $I_0$  та  $I$  – інтенсивності світлового променя відповідно до, і після, проходження через розчин, відношення  $\frac{I_0}{I}$  називається затуханням, тому що виражає ослаблення інтенсивності світла;  $\varepsilon$  - мольний коефіцієнт затухання;  $C$  – концентрація розчину, моль/л;  $d$  – товщина шару розчину, см;  $T$  – коефіцієнт пропускання.

Завдяки одержаним даним будують графік залежності  $\varepsilon$  від  $\lambda$  і отримують криву поглинання цієї речовиною – спектральна крива поглинання. Проекцією максимуму на вісь абсцис характеризує забарвлення речовини. Проекція максимуму на вісь ординат характеризує інтенсивність поглинання.

Спектральна крива поглинання характеризує також відтінок, чистоту та яскравість барвників. Якщо схили кривої круті тим чистіший та яскравіший відтінок та навпаки. Барвники тонів коричневих, сірих та подібних (їх ще називають «нечистими») на кривій поглинання не мають чіткого максимуму.

Якщо барвник на спектральній кривій поглинання має кілька максимумів або нечітку криву з максимумами у вигляді згину то колір речовини – це результат сумарної дії доповнюючих кольорів. У випадку, коли максимуми смуги поглинання знаходиться в ближній УФ або ІЧ областях, а сама смуга має негострий

пік та пологий схил, речовина може бути більш або менш інтенсивно забарвленою (Рис. 1.2).

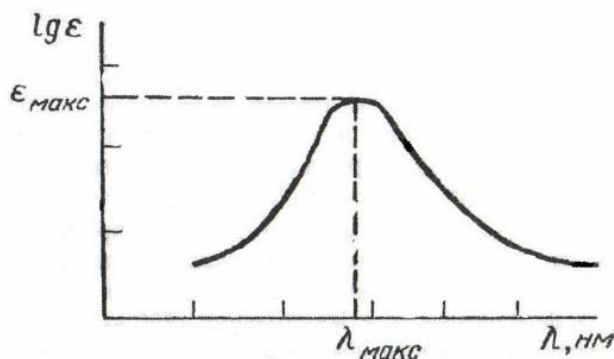


Рисунок 1.2. Спектральна крива поглинання

### 1.3. Хромофорна система молекул барвників.

Забарвлення барвника і глибина кольору залежить від енергії збудження  $\Delta E$ , необхідної для переведення молекули барвника з основного стану в збуджений. Характер поглинання порції енергії залежить від [7]:

- довжини ланцюга спряжених подвійних зв'язків;
- характеру поляризуючих замісників;
- іонного стану молекул;
- здатність до комплексоутворення.

Опрацювання електронних спектрів починається з припущення про ізольованість світло поглинаючих молекул. Цього можна досягти експериментально лише в газовій фазі при низьких тисках або коли спектр записується в дуже розрідженому розчині барвника зонда в «невзаємодіючих» розчинниках. В експериментах, спектри записуються в різноманітних середовищах і в доступних концентраціях розчинених речовин. Таким чином, взаємодії розчинена речовина-розчинена речовина, розчинена речовина-розчинник повинні бути розглянуті. Вплив середовища на спектр властивості молекул розчиненої речовини можна умовно розділити на дві категорії:

- загальні взаємодії розчинник-розчинена речовина;
- специфічні взаємодії розчинник-розчинена речовина.

#### 1.3.1 Загальні взаємодії розчинник-розчинена речовина.

Загальні взаємодії розчинник-розчинена речовина включають електростатичні сили і бувають трьох типів: диполь-дипольні, дипольно-наведений

диполь, і індукований дипольно-індукований диполь. Якщо дипольний момент молекули збільшується при збудженні, як і у випадку  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів, то а більш дипольний або поляризований розчинник буде служити для стабілізації збудженого стан більше, ніж основний стан (рис. 1.3(a)). У такому випадку розділення між основним і збудженим станом енергії зменшується і поглинання спектру зміщено у червону область. Цей ефект називається позитивною сольватохромією або батохромний зсув, а величина цього зсуву залежить від зміни дипольного моменту молекули зонда під час збудження. З іншої сторони, спостерігається гіпсохромний (блакитний) зсув для молекул, диполь момент яких зменшується у збудженому стані порівняно з основним станом, стабілізуючи енергію основного стану у полярних розчинниках (рис. 1.3(b)). Це веде до негативної сольватохромії і часто спостережується у молекулах з переходами  $n \rightarrow \pi^*$ . [8]

Отже у випадку позитивної сольватохромії УФ енергія переходу видимої області зсувається до нижчої енергії (довшої довжини хвилі). В випадку негативної сольватохромії енергія переходу зсувається до вищої енергії (коротшої довжини хвилі).

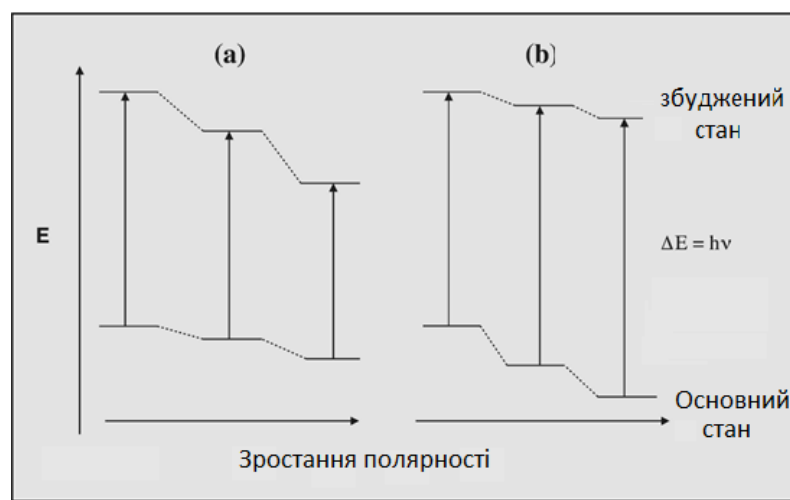


Рис.1.3 Схематичне зображення впливу розчинника (полярність) на електронний перехід. (a) Позитивна сольватохромія, (b) Негативна сольватохромія.

### 1.3.2. Специфічні взаємодії розчинник-розчинена речовина.

Специфічні взаємодії є хімічні (зазвичай слабкі) взаємодії між барвником і розчинником, такі як водневий зв'язок, комплексоутворення, кислотно-основний тип взаємодії та перенос заряду. Ці взаємодії можуть призводити до суттєвих змін у електронному спектрі поглинання і випромінювання молекули. У взаємодіях НВД (hydrogen bond donor) електронна енергія стану знижується через електростатичну взаємодію позитивно зарядженого атому водню розчинника з

неподіленою парою електронів основного атому розчиненої речовини в основному та/або збудженому стані. Протягом процесу збудження, якщо електрона густина мігрує від основного атома, утворення водневого зв'язку виступає проти цієї міграції. Як результат, спостерігається синій зсув зі збільшенням потужності НВД розчинника. І навпаки, якщо заряд міграції відбувається в бік основного атома при збудженні, відбувається червоний зсув.

### 1.3.3 Вплив розчинника на спектри флуоресценції.

Коли збуджений стан молекули створюється в розчині безперервним або спалаховим збудженням, молекула збудженого стану різною мірою взаємодіє з навколишніми молекулами розчинника, залежно від їх полярності, перш ніж релаксувати до основного стану. Ці взаємодії розчиненої речовини та розчинника у збудженому стані, які зустрічаються у флуоресцентних молекулах, часто відображаються в спектральному положенні на формі смуг випромінювання. Шкала часу для флуоресценції набагато довша, ніж для спектроскопії поглинання, і протягом цього періоду молекули розчинника мають можливість обертально переорієнтуватися, щоб стабілізувати дипольний момент збудженого стану. Цей ефект називається релаксацією розчинника, і величина цього ефекту змінюється залежно від природи розчинника (його макро- і мікрохарактеристик).

Отже релаксація розчинника призводить до зниження енергії збудженого стану молекули в полярному розчиннику. Після випромінювання збуджена молекула повертається до електронної конфігурації основного стану. Хоча електронні конфігурації молекул розчинника в сольватній сфері мали шанс переорієнтуватися, самі молекули розчинника не встигають обертально реорганізуватися протягом часової шкали випромінювання флуоресценції. Тому енергія цього початкового основного стану зазвичай більша, ніж рівноважний основний стан (рис. 1.4 відповідно [9]). Якщо основний стан має менший дипольний момент, ніж збуджений стан, тоді цей стабілізаційний ефект не буде таким вираженим, як це спостерігається для збудженого стану. Таким чином, у цьому випадку основним ефектом у спектрах випромінювання флуоресценції є червоний зсув в полярних розчинниках.

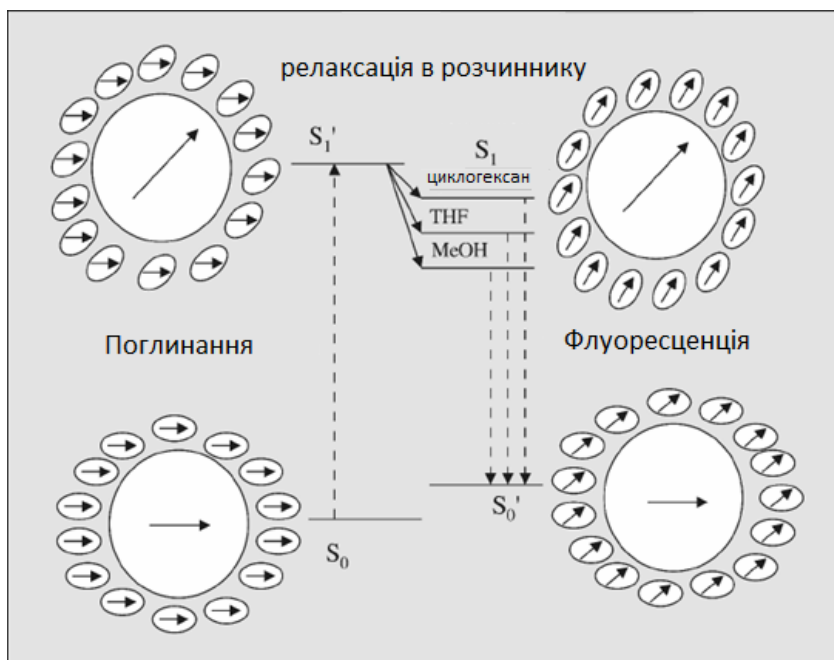


Рисунок 1.4 Вплив розчинника на енергію електронного стану.  $S_0$  – основний стан,  $S_1$  – збуджений стан, пунктирна лінія – випромінювальний процес, суцільні лінії – безвипромінювальні процеси.

Флуоресценція пропонує додаткові засоби для характеристики молекулярних рухів і взаємодій у середовищі флуорофора, таким чином пропонуючи оцінку полярності середовища флуорофора. Тривалість життя збудженої молекули флуорофора відображає швидкість конкуруючих процесів релаксації збудженого стану. Надлишок енергії флуорофора може бути втрачений шляхом передачі енергії іншим частинам системи (як правило, домішкам). Цей процес відомий як гасіння (quenching). Якщо флуорофор знаходиться в середовищі, яке захищене від зіткнень іонів з гасниками, це призведе до довшого терміну служби. Пов'язане явище - утворення ексимерів. При утворенні збудженого стану флуорофора він може стикатися та взаємодіяти з другою молекулою флуорофора, яка знаходиться в основному стані, утворюючи димер у збудженому стані або ексимер. Цей ексимер має власну характеристику випромінювання, відмінну від випромінювання мономеру. У випадку, коли флуорофор у збудженому стані стикається з іншим видом основного стану, утворений комплекс називається ексиплексом. Зміни в характеристиках перенесення заряду ексимерів і ексиплексів можуть бути чутливим зондом локальної діелектричної проникності.

Широкий спектр різних розчинників і організованих середовищ було охарактеризовано за допомогою флуоресцентних спектроскопічних зондів. Використання цих зондів дозволило отримати важливу інформацію щодо полярності середовища, що оточує молекули зонда. Одним із найбільш часто використовуваних флуоресцентних зондів полярності розчинника є пірен. Основою для так званої  $P_u$  шкали полярності розчинника є зміна інтенсивності смуги випромінювання найвищої енергії. У неполярних розчинниках цей перехід

заборонений по симетрії, але в полярних розчинниках симетрія порушується, а інтенсивність смуги збільшується. Числові значення для шкали  $R_u$  отримують діленням інтенсивності смуги «III» з нижчою енергією на інтенсивність смуги «I» з високою енергією. Ці співвідношення коливаються від 0,5 для неполярних розчинників до приблизно 1,5 для полярних розчинників. Спектроскопічні характеристики інших поліароматичних вуглеводнів також були занесені в каталог як функція полярності розчинника.

Одне обмеження багатьох флуоресцентних зондів полягає в тому, що вони не дозволяють ідентифікувати специфічні взаємодії, такі як водневий зв'язок, дипольність і дисперсія, і дають лише загальну індикацію полярності середовища зонда. Полярність середовища, яка визначається окремими флуоресцентними видами, зазвичай вважається невизначеною сукупністю різних взаємодій між зондом і його оточенням. Навпаки, використання відповідних сольватохромних індикаторів з УФ-видимою спектроскопією призводить до ідентифікації та кількісного визначення специфічних взаємодій.

#### 1.4. Іонізація молекул барвників

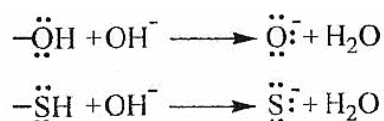
Здатність до іонізації молекул барвників здійснюється за наявності в молекулах органічних речовин замісників електронодонорних (ЕД) та електроакцепторних (ЕА).

##### 1.4.1. Електронодонорні замісники.

Електронодонорними замісниками називають такі замісники, які містять неподілені електрони (*n*-електрони), здатні відштовхувати та віддавати свої електрони у спряжену систему і, при цьому, бути частиною  $\pi$ -електронної системи молекули. Це призводить до зменшення енергії збудження та зсуву в довгохвильову область спектра максимуму поглинання.

Найважливішими ЕД замісниками є вільні та заміщені аміно-, гідроксо- і меркаптогрупи.

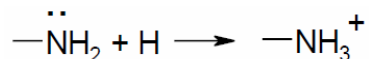
Іонізація гідроксильної та меркаптогруп відбувається в лужному середовищі, в результаті якої від атомів кисню/сульфуру відщеплюється протон.



Процес іонізації супроводжується появою на атомах кисню/сульфуру ще однієї неподіленої електронної пари і перетворює нейтральну молекулу в аніон, при цьому ковалентний зв'язок у гідроксильній/меркаптогрупах перетворюється на іонний зв'язок у феноляті/тіофеноляті. Наслідком є посилення електронодонорних

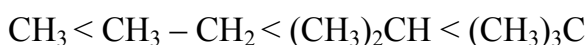
властивостей цих груп і спостерігається зміщення К-смуг в довгохвильову область спектра та посилюється інтенсивність поглинання.

Іонізація аміногрупи відбувається в кислому середовищі внаслідок якої до неподільної електронної пари нітрогену приєднується протон, при цьому нейтральна молекула стає катіоном.

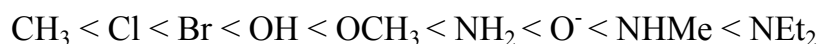


Наслідком перетворення нейтральної молекули на катіон, аміногрупа втрачає донорність, вона ніби зникає зі сполуки. За відсутності замісника, аміногрупа разом із  $\pi$ -системою зазвичай інтенсивно взаємодіє із світлом.

До електронодонорних належать алкільні замісники які за електронодонорністю змінюються у ряду:



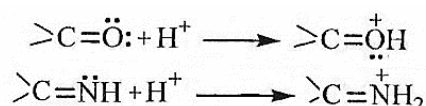
Смуги перенесення заряду (ПЗ) часто зливаються зі смугами локальних  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів. Електронодонорна дія замісників змінюється у ряду:



#### 1.4.2. Електроноакцепторні замісники

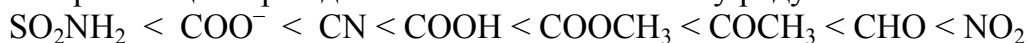
Електроноакцепторними замісниками називають замісники у яких гетероатоми зв'язані подвійним зв'язком притягують  $\pi$ -електрони спряженої системи і, подібно до електронодонорних, створюють постійне, незалежне від дії світла зміщення  $\pi$ -електронів у ланцюгу спряження. При цьому рівні основного і збудженого станів зближуються, енергія збудження зменшується, смуга поглинання зсувається в довгохвильову область спектра. У цих випадках також можливі інтенсивні електронні переходи, але з перенесенням  $\pi$ -електронів ароматичного кільця на ЕА [4].

Іонізація карбонільної та хінонімінної груп відбувається в кислому середовищі та полягає в приєднанні протона до атомів оксигену/нітрогену за рахунок їх неподілених пар електронів:



В результаті, нейтральна молекула перетворюється на катіон. Виникнення позитивного заряду на атомах оксигену/нітрогену ЕА посилює їх електроноакцепторну дію, внаслідок чого зазвичай збільшується інтенсивність забарвлення.

Електроноакцепторна дія замісників змінюється у ряду:



Виходячи з відомого положення теорії барвності, іонізація молекул органічних сполук, яка призводить до посилення електронодonorності ЕД і електроакцепторності ЕА, супроводжується батохромним зсувом і збільшенням інтенсивності забарвлення.

### 1.5. Спектроскопія ціанінових барвників

Молекули ціанінового барвника є плоскими катіонами. Кількість атомів вуглецю в ланцюзі може змінюватися, як і природа кінцевих груп, що містять атоми азоту.

Оскільки ці барвники є катіонами, вони можуть з'єднуватися з багатьма аніонами. Положення (довжина хвилі) і сила (коефіцієнт поглинання) смуги поглинання залежать від довжини вуглецевого ланцюга між атомами азоту, але на них не сильно впливає природа кінцевих груп поза атомами азоту.

Ці молекули називаються барвниками, оскільки вони мають дуже інтенсивні смуги поглинання у видимій області спектра. Сильне поглинання світла на певних довжинах хвиль робить розчини цих молекул яскраво забарвленими. Розчин барвника показує колір світла, яке не поглинається. Сильне поглинання призводить до багатьох застосувань у техніці. Наприклад, барвники використовують для фарбування пластмас, тканин, волосся. Вони також можуть використовуватися як фільтри для отримання кольорового світла та як лазерне середовище в медицині.

Електрони та зв'язки в ціанінових барвниках можна класифікувати як  $\sigma$  або  $\pi$ . Щільності ймовірності для  $\sigma$ -електронів великі вздовж ліній, що з'єднують ядра, тоді як щільності ймовірності для  $\pi$ -електронів великі над і під площиною, що містить ядра. У теорії молекулярних орбіталей  $\pi$ -електрони можна описати хвильовими функціями, що складаються з атомних орбіталей  $p_z$ , як показано на малюнку 1.5 [11].

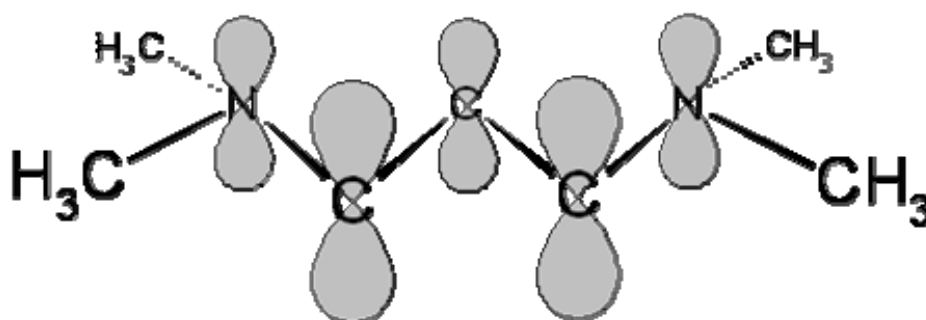


Рисунок 1.5.  $p_z$  ціанінового барвника

$\pi$ -електрони в цих молекулах, по одному від кожного атома вуглецю та три від двох атомів азоту, делокалізовані по довжині молекули між атомами азоту. Коли ультрафіолетове та видиме світло поглинається ціаніновими барвниками, ця енергія використовується для переходу  $\pi$ -електронів з одного рівня енергії на інший, як показано на малюнок. Найдовший перехід довжини хвилі відбувається від зайнятого рівня з найвищою енергією до незайнятого рівня з найнижчою енергією.

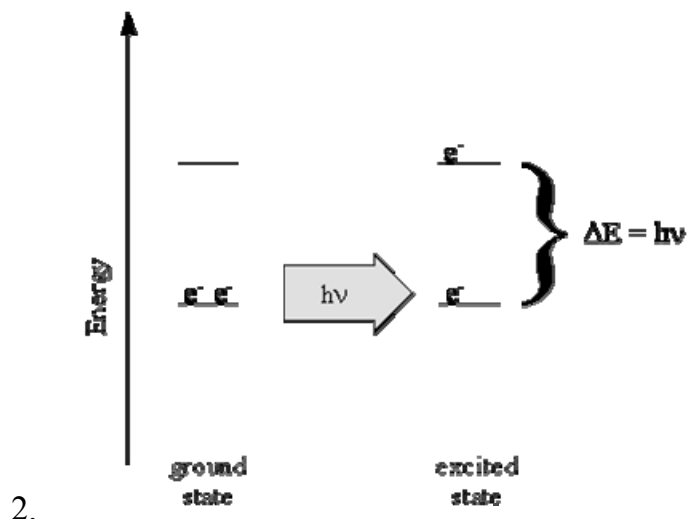


Рисунок 1.6. Перехід  $\pi$ -електронів з одного рівня енергії на інший.

## 1.6. Методи розрахунку збуджених станів

### 1.6.1. Метод обмеженої конфігураційної взаємодії

Даний метод (Configuration Interaction, CI) є стандартним підходом у розрахунку збуджених станів молекул. Основною перевагою методу конфігураційної взаємодії є можливість покращення пробної хвильової функції шляхом значного розширення набору базисних конфігурацій. Аналітичні вирази для матричних елементів гамільтоніана відомі для однократно-збуджених синглетних та триплетних конфігурацій (CIS, Configuration Interaction Singles). Цей метод потребує використання розвинених базисів і зазвичай не дає добрих результатів. В цьому методі відсутній точне урахування динамічної електронної кореляції. Не дивлячись на низьку точність оцінки енергій збудження цей метод використовують застосовуючи процедуру лінійного масштабування результатів. Використання двократно-збуджених конфігурацій (CISD, Configuration Interaction Singles and Doubles) значно ускладнює розрахункову схему і потребує значних комп'ютерних ресурсів[11].

### 1.6.2. Метод повної конфігураційної взаємодії

Даний метод (Full Configuration Interaction, FCI) використовується для розрахунків спектрів лише невеликих молекулярні систем. І може служити лише для тестових розрахунків в дослідженні можливостей наближених розрахункових схем[11].

### 1.6.3. Теорія зв'язаних кластерів

Теорія зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC) є надійним квантово-хімічним інструментом для урахування електронної кореляції при розрахунку молекулярних властивостей.

У стандартних методах CC розкладання хвильової функції обмежується першими (головними) членами. Будова хвильової функції методу CC може бути представлена в вигляді так званого експоненціального *анзацу*:

$$|\psi_{cc}\rangle = e^T |\psi_0\rangle$$

(1.12)

де  $|\psi_0\rangle$  - референсний (Гартрі – фоківський) детермінант. Кластерний оператор T

генерує суперпозиції електронно-збуджених конфігурацій різної кратності [12].

Метод CC, реалізований у вигляді низки наближень для основного та збуджених станів, зазвичай дає точні енергії у порівнянні із результатами теорії FCI. Але значні комп'ютерні витрати не дозволяють використовувати його для  $\pi$ -систем (барвників) великих розмірів[13].

### 1.6.4. Теорія функціоналу густини

Теорія функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) її реалізація для опису електронних збуджень (Time Dependent DFT, TDDFT) це метод який на сьогоднішній день є найпопулярнішим при описі великих (спряжених) систем. Дана теорія має декілька формулювань. Перша теорема Гоенберга-Кона стверджує, стан багатоелектронної системи який визначається електронною густиною яка може бути описана як функція трьох просторових координат. Друга теорема Гоенберга-Кона визначає енергетичний функціонал системи та доводить, що основний стан мінімізує цей функціонал [2]. Відповідна теорема для збудженого стану теорема Рунге-Гросса [14] є узагальненням, яке дозволяє включити опис системи в зовнішньому електричному полі світлової хвилі. Розрахунок енергії збудження за допомогою TDDFT, заснований на тому, що лінійний відгук, який є залежним від збурення зовнішнім електромагнітним полем для системи, має дискретні полюси в точках, які відповідають енергіям збудження системи.

Однак, розрахунок за допомогою TDDFT має похибку в межах 0.2-0.3 eV, в чому проявляється нестатна точність обмінно-кореляційного функціоналу. В деяких випадках похибки можуть становити і набагато більше значення. Іншу

проблему теорії складає велика кількість розроблених функціоналів, які призначені описати обмінні та кореляційні ефекти багатоелектронних систем. Опису таких функціоналів присвячено велику кількість оглядових робіт (див. наприклад [15][16][17]). Тут ми згадаємо лише найпопулярніші, які знайшли широке використання: B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE, M06-2X. Їх дослідженню в проблемі розрахунків молекулярних УФ-видима область спектрів і присвячена дана робота.

Тим не менш, не зважаючи на певні недоліки TDDFT, на сьогоднішній день, ця теорія є мабуть єдиним підходом, який дозволяє описати великі органічні барвники.

### 1.7. Модель поляризованого континууму

Дана модель (Polarizability Continual Model, PCM) була запропонована для опису ефекту розчинника на розраховані властивості молекулярних систем. Ряд характеристичних особливостей цієї теорії можуть бути описані наступним чином [18]. Вважається, що молекула розчиненої речовини занурена в ізотропне середовище розчинника. Отже, розчинена речовина нібито вичавлює порожнину у розчиннику. На це, до речі кажучи, тратиться певна кількість енергії, яка має бути урахована в енергетичному балансі. Розчинник є поляризованою субстанцією, яка взаємодіє із розчиненою речовиною за електростатичним механізмом. Ця взаємодія веде до самоузгодженої системи зарядів, які локалізовано на атомах розчиненої молекули. Відповідний розрахунок енергії системи дає оцінку ефектів сольватації.

Як вже вказувалось вище оцінка спектральних ефектів в рамках PCM може бути реалізована в кількох підходах. Нами були використані методи SS та LR.

Загалом мета PCM полягає у тому, щоб описуючи взаємодію розчиненої речовини з розчинником, зібрати якомога більше інформації, що пов'язана з ефектами розчинника на хвильову функцію розчиненої речовини[19].

## 2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

Щоб отримати хоча б приблизні значення довжини хвилі, коли барвник знаходиться у розчиннику, необхідно провести TDDFT розрахунок. Отже постає проблема вибору адекватного функціоналу. Функціонал – оператор що залежить від просторово-неоднорідної електронної густини. В представленій роботі були використані такі функціонали (Табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

Функціонали густини які були використані в даній роботі

Назва	Опис
B3LYP	включає точний обмін і коригування GGA до LDA електрон-електронної та електрон-ядерної енергії.
SAM-B3LYP	гібридний обмінно-кореляційний функціонал, який поєднує в собі якості B3LYP та довгострокову кореляцію.
M062x	функціонал високої нелокальності з подвійною кількістю нелокального обміну (2X), і він параметризований лише для неметалів
PBE1PBE	Цей функціонал використовує 25% точного обміну та 75% обміну ДПФ. У літературі він відомий як PBE0
wB97XD	це версія функціоналу Becke 97 із розділенням діапазону з додатковою кореляцією дисперсії
M06-1	має покращену продуктивність для обчислення заборонених зон порівняно з іншими локальними функціоналами.
BMK	даний функціонал включає густину кінетичної енергії разом із великим значенням точного обмінного коефіцієнта змішування.

Для підбору кращого функціонала густини, було обрано молекулу з відомими експериментальними даними, та проаналізовано 7 вище перерахованих функціоналів, та обрано найліпший. Усі розрахунки проводилися в базисі 6-31+G(d,p) який згідно наших попередніх оцінок добре себе зарекомендував при розрахунках спектрів поглинання.

Зосередимо свою увагу, спочатку, на обраній молекулі для підбору функціоналу густини при розрахунку поглинання ціанінових барвників. Проаналізувавши певну кількість літератури була обрана молекула, 1,3-бензодитіолмероціаніну, яка відноситься до ціанінових барвників але є мераціаніновою молекулою.

По-перше, дана молекула була обрана оскільки в літературних джерелах було знайдено важливі відомості про дану речовину. А саме в [15][16] представлено інформацію щодо довжин хвиль в 21 розчиннику, що дає

можливість оцінити точність опису спектральних властивостей з використанням обраних функціоналів та моделей урахування ефектів сольватації

## 2.1. Мєроціанінові барвники

Однак, перш ніж почати розрахунок для даної молекули пропонуємо розібратися в структурно-хімічних властивостях даного класу сполук.

Мєроціаніни відносяться до класу поліметинових барвників, які продовжують привертати увагу вчених. Перші дослідження в цій галузі були пов'язані зі здатністю поліметинів сенсibiliзувати фотографічні емульсії галогенідів срібла в широкому спектральному діапазоні [15].

Мєроціаніни належать до групи так званих функціональних барвників, сфера застосування яких визначається не лише кольором, але й низкою інших цінних властивостей. У класичному визначенні до класу мєроціанінів належать стрептоціаніни (молекула 1a на рисунку 2.1) та їхні аналоги, у яких як атом азоту, так і карбонільна група (або будь-яка інша електроноакцепторна група, що містить кратний зв'язок вуглець-гетероатом) можуть бути, або є частиною гетероциклічної системи. Подібно до іонних ціанінів, мєроціаніни містять два кінцевих гетероатома та поліметиновий ланцюг (PC) у своїх хромофорах. Таким чином, мєроціаніни можна розглядати як гібрид двох симетричних барвників, катіонного та аніонного з PC однакової довжини. На відміну від іонних барвників, заряд хромофора +1 і заряд -1, мєроціаніновий хромофор електрично нейтральний [5].

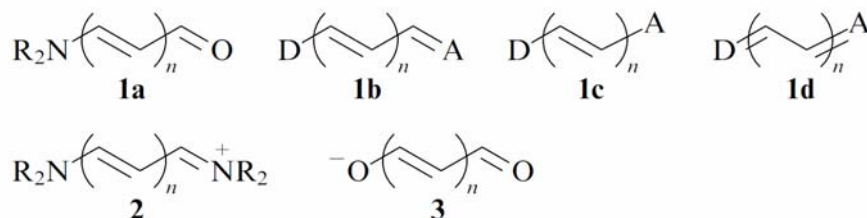


Рисунок 2.1 Молекули 1a-1d: види мєроціанінів. 2,3- іонні молекули мєроціанінів.

Потенціал модифікації хімічних структур кінцевих груп мєроціаніну значно ширший, і структура 1a не охоплює багато сполук типу мєроціаніну, що містять некласичні електронодонорні або акцепторні фрагменти. Отже, у найзагальнішому вигляді термін «мєроціанін» можна описати як «полієн із донорно-акцепторними замісниками» [15]. Однак, використовуючи це визначення, слід мати на увазі, що на відміну від звичайних полієнів мєроціаніновий хромофор містить непарну кількість атомів вуглецю в спряженій π-системі, що надає цій групі сполук барвні властивості. Мєроціаніни часто представлені структурами 1c і 1d (рисунку 2.1), які відрізняються від 1b тим, що їхні кінцеві електроноакцепторні або електронодонорні групи включають сусідні атоми вуглецю ланцюга. Ці структури зручно використовувати, тому що для більшості мєроціанінів PC «відкритого» фрагмента (що сполучає його кінцеві гетеро- та карбоциклічні залишки) містить парну кількість метинових груп.

Фотофізичні, фотохімічні та електрофізичні властивості мероціанінів, насамперед їх яскраво виражена сольватохромність, здатність істотно змінювати свій дипольний момент при збудженні, сенсibiliзувати різні фізико-хімічні процеси, можна варіювати в широкому діапазоні шляхом модифікації структур обох кінцевих груп і РС. Завдяки цим властивостям мероціаніни знайшли своє застосування при створенні нових матеріалів для оптоелектроніки, нелінійної оптики, оптичних носіїв інформації, сонячних концентраторів і електролюмінесцентних пристроїв. Їх також використовували як флуоресцентні зонди та маркери в біологічних і медичних дослідженнях, як перспективні протипухлинні агенти у фотодинамічній терапії тощо.

Як донорно-акцепторні полієни, мероціаніни є ідеальними модельними сполуками для розвитку концепцій електронної структури кон'югованих систем, перевіряючи можливості сучасних квантово-хімічних методів розрахунків.

## 2.2. Розрахунки сольватохромії 1,3-бензодитіолмероціаніну

В представленій роботі проведено співставлення результатів розрахунків мероціаніну 1,3- бензодитіолмероціанін яку ми будемо позначати як mol1 (рис. 2.1).

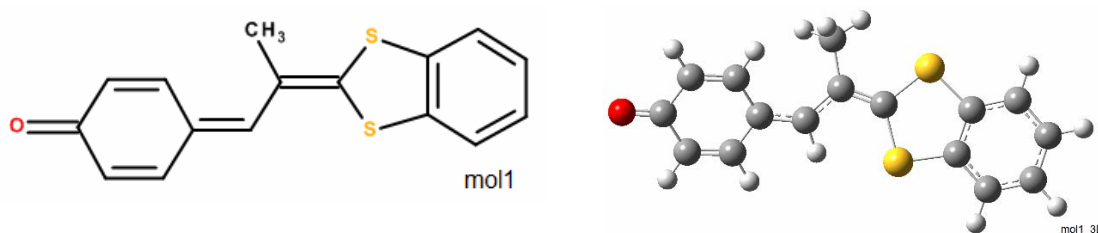


Рисунок 2.2. Структурна формула 1,3-бензодитіолмероціаніну (mol1).

Структурно-хімічне представлення mol1 дано на рис. 2.3. Як типова мероціанінова структура ця молекула може бути представлена як сукупність трьох структур перші дві з яких є цвіттерійні (полярні) структури з вираженими позитивними та негативними фрагментами. Але, як типова мероціанінова структура ця молекула має і суто ковалентне (неполярне) представлення

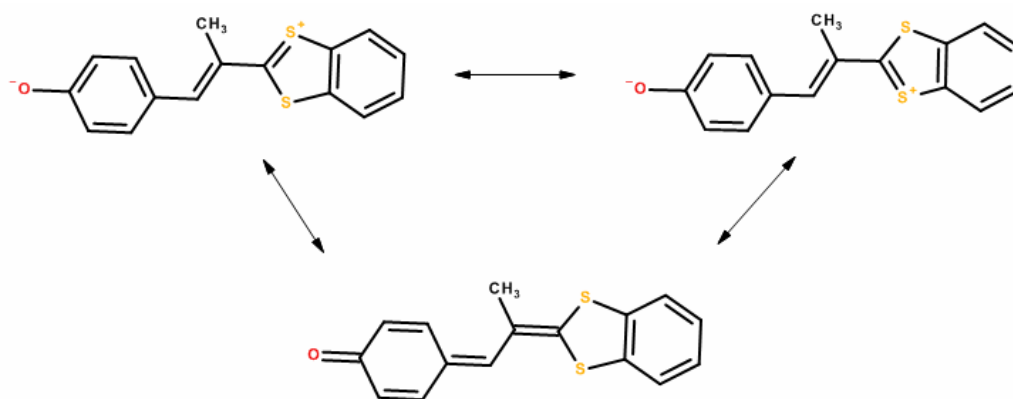


Рисунок 2.3. Валентна та цвіттеріонні структури mol1

Наявність полярних структур дозволяє припускати можливість значної сольватохромії, що дійсно було встановлено раніше [10]. В табл. 2.2 наведено результати отримані з роботи [16].

Таблиця 2.2

Експериментальні енергії спектрального переходу (kcal/mol, eV), хвильове число ( $\text{cm}^{-1}$ ), та довжина хвилі поглинання (nm) барвника mol1 (1,3-benzodithiolістеросуаніне) в різних розчинниках [16]. Величини  $\epsilon$  та скорочене позначення наведені лише для тих розчинників які реалізовано в розрахунковій схемі програми Gaussian 09.

№	Розчинник	code	$\epsilon$	kcal/mol	eV	$\text{cm}^{-1}$	nm
1	Cyclohexane	CH	2.0165	61.49	2.6665	21506.4	465
2	CarbonTetraChloride	CTC	2.2280	59.32	2.5724	20747.5	482
3	DiButylEther	DBE	3.0473	60.83	2.6378	21275.6	470
4	Toluene	TOL	2.3741	58.83	2.5511	20576.1	486
5	Benzene	BNZ	2.2706	58.59	2.5407	20492.1	488
6	DiethylEther	DEE	4.2400	60.32	2.6157	21097.2	474
7	1,4-Dioxane	DOX	2.2099	58.83	2.5511	20576.1	486
8	ChloroBenzene	CB	5.6968	56.95	2.4696	19918.5	502
9	TetraHydroFuran	THF	7.4257	58.35	2.5303	20408.2	490
10	o-DiChloroBenzene	DCB	9.9949	56.28	2.4405	19684.2	508
11	Chloroform	CF	4.7113	55.52	2.4076	19418.4	514
12	Cyclohexanone	CHN	15.619	57.18	2.4796	19999.0	500
13	Pyridine	PY	12.978	55.52	2.4076	19418.4	514
14	Dichloromethane	DCM	8.93	56.06	2.4310	19607.3	510
15	Butanone	BN	18.246	57.64	2.4995	20159.9	496
16	Acetone	AC	20.493	57.18	2.4796	19999.0	500
17	N,N-DimethylFormamide	NNDF	37.219	55.95	2.4262	19568.8	511
18	DiMethylSulfoxide	DMSO	46.826	55.41	2.4028	19379.9	516
19	Acetonitrile	AN	35.688	57.18	2.4796	19999.0	500
20	Bromobenzene	-	-	56.28	2.4405	19684.2	508

21	Ethylacetate	–	–	58.95	2.5563	20618.1	485
----	--------------	---	---	-------	--------	---------	-----

Тут можна бачити, виражену різницю у довжині хвилі поглинання в неполярному циклогексані (CH) – 465 нм та полярному диметилсульфоксиді (DMSO) – 516 нм. Отже, позитивна сольватохромія 51 нм демонструє певну чутливість спектральної смуги до вибору розчинника.

Два основних питання, які постають в задачах теоретичного (TDDFT) опису спектральних властивостей і зокрема сольватохромії є вибір функціоналу і моделі опису розчинника. Досить широкий набір даних для mol1 дозволив нам провести масштабний набір розрахунків і відповідного співставлення із експериментальними даними.

Усі розрахунки проводилися в програмі Gaussian 09 [20], на розрахунок довжини поглинання в кожному функціоналі пішло приблизно 4-5 днів на моєму комп'ютері. Нажаль доступна нам версія програми Gaussian 09 не була параметризована для розрахунку в розчинниках Bromobenzene та Ethylacetate тому у подальших розрахунках ці розчинники нами не розглядалися.

Проведені розрахунки (усі розрахунки проводились в базисі 6-31+G(d,p)) показали, що довгохвильове збудження в перший синглетний стан в усіх функціоналах реалізовано в значній мірі як перехід з верхньої зайнятої орбіталі (HOMO) на найнижчу вакантну орбіталь (LUMO). Їх графічне представлення дано на рис. 2.4.

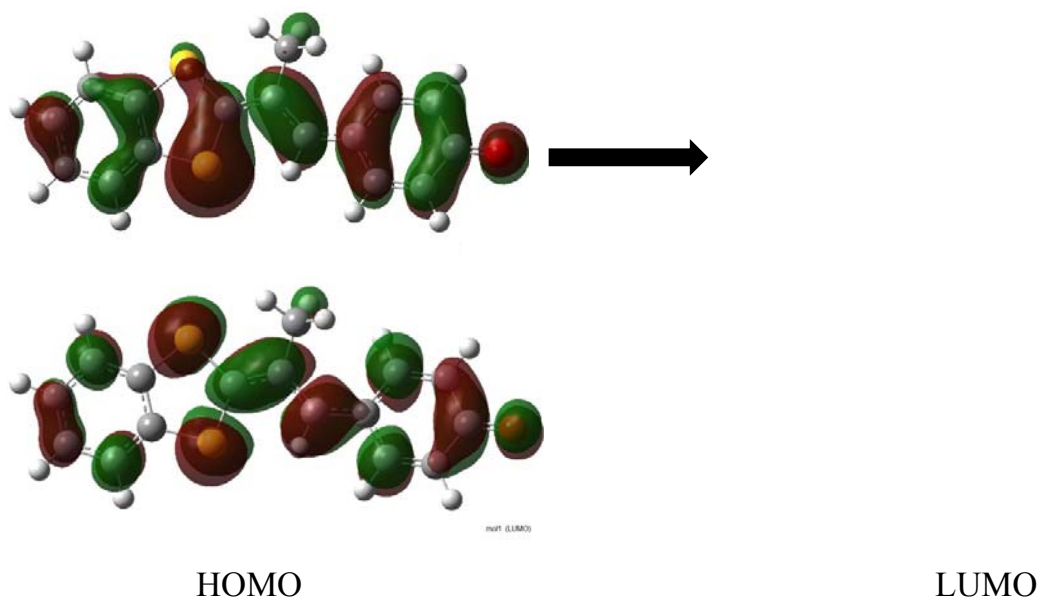


Рисунок 2.4 HOMO і LUMO орбіталі mol1

Тут можна бачити, що загалом перехід у збуджений стан не веде до значного просторового перерозподілу електронної густини не зважаючи на виражений донорно-акцепторний характер системи. Тобто в системі не реалізовано значного переносу заряду при збудженні. Разом із тим, за нашими розрахунками, зростання дипольного моменту при збудженні може сягати 4 дебаїв. Ця обставина дозволяє

зробити попередній висновок про можливі сольватохромні зсуви. Зауважимо однак, що сольватохромія в моделі РСМ пов'язана не тільки з дипольною компонентою, але і з моментами вищого порядку.

Як було згадано вище, для описання сольватохромних ефектів можна скористатися двома схемами. Перша, LR – вона є більш простою в оцінці спектральних даних. Друга, SS – більш складна методика. Це пов'язано з тим, що процес розрахунку, у збудженому стані, узгоджених електронних густин із полем розчинника, відбувається за допомогою ітераційної процедури. Результати наших розрахунків представлено в Табл. 2.3. В останніх рядках Табл. 2.3 наведено коефіцієнти кореляції розрахованих і експериментальних величин. Відповідні абсолютні відхилення розрахованих і експериментальних величин представлено в Табл. 2.4.



Таблиця 2.3 Довжини хвиль поглинання (nm) 1,3-бензодітіолмероціаніну отримані в 7 функціоналах, та кореляція отриманих значень з експериментальними літературними даними.

Code	nm	B3LYP		CAM-B3LYP		M062x		PBE1PBE		wB97XD		M06L		BMK	
		LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS
CH	464.98	473.1	462.9	430.3	425.8	435.8	433.7	463.2	445.9	426.3	424.53	563.0	570.4	437.4	431.2
CTC	481.99	476.2	459.1	433.6	428.9	439.1	436.9	466.3	446.5	429.6	427.8	559.7	564.7	440.4	433.9
DBE	470.02	476.7	461.9	436.1	434.3	441.6	442.1	466.9	452.1	432.4	433.14	549.9	536.9	442.2	438.8
TOL	486.00	478.9	457.5	436.3	431.1	441.7	439.1	468.9	448.9	432.2	430.13	557.6	562.4	442.9	435.9
BNZ	487.99	478.5	460.3	435.7	430.1	441.1	438.3	468.6	447.9	431.6	429.22	559.1	566.3	442.5	435.2
DEE	474.00	477.1	466.3	438.5	439.2	443.9	446.9	467.4	455.7	435.0	437.9	541.4	514.2	443.9	443.0
DOX	486.00	474.1	457.3	431.8	427.9	437.3	435.8	464.2	440.6	427.9	426.66	559.9	562.3	438.6	433.1
CB	502.04	489.2	470.9	450.6	446.7	455.9	454.7	479.5	459.9	447.1	445.47	535.4	512.9	455.2	449.6
THF	490.00	484.3	471.5	447.7	447.6	453.1	455.5	474.7	460.7	444.4	446.27	530.8	495.1	451.8	450.3
DCB	508.02	493.9	474.4	457.4	452.6	462.7	460.6	484.4	463.3	454.2	451.71	526.8	495.9	460.9	454.7
<b>CF</b>	<b>514.98</b>	<b>483.5</b>	<b>468.4</b>	<b>444.6</b>	<b>442.7</b>	<b>450</b>	<b>450.6</b>	<b>473.8</b>	<b>457.6</b>	<b>441.1</b>	<b>441.54</b>	539.1	516.1	<b>449.7</b>	<b>446.2</b>
CHN	500.03	490.2	475.1	455.5	453.9	460.9	461.9	480.7	464.1	452.6	453.14	522.3	480.1	458.5	455.6
PY	514.98	492.9	475.0	457.3	453.7	462.7	461.8	483.3	463.9	454.3	452.97	524.0	487.3	460.5	455.6
DCM	510.02	486.4	472.7	450.3	449.7	455.7	457.6	476.8	461.8	447.2	448.52	528.2	490.8	454.1	452.1
BN	496.03	486.2	474.8	452.4	453.5	457.8	461.4	476.7	463.9	449.6	452.7	521.1	472.7	455.3	455.2
AC	500.03	485.2	474.9	451.8	453.7	457.2	461.6	475.7	464	448.9	452.89	520.3	469.7	454.6	455.3
NNDF	511.02	490.8	476.4	457.8	456.7	463.1	464.7	481.4	465.4	455.1	456.2	517.4	468.5	460.0	457.9
DMS	516.00	490.2	476.5	457.5	456.9	462.9	464.9	480.8	465.5	454.9	456.49	516.6	466.1	459.7	458.0
AN	500.03	485.2	475.6	452.69	455.24	458.1	463.1	475.8	464.8	450.1	454.59	517.5	462.9	455.1	456.5
<b>CORR</b>		<b>0.8591</b>	<b>0.7232</b>	<b>0.8351</b>	<b>0.7787</b>	<b>0.8341</b>	<b>0.7815</b>	<b>0.8590</b>	<b>0.7269</b>	<b>0.8305</b>	<b>0.7808</b>	<b>-0.7396</b>	<b>-0.6918</b>	<b>0.8459</b>	<b>0.7816</b>
<b>CORR<sup>2</sup></b>		<b>0.7380</b>	<b>0.5231</b>	<b>0.6974</b>	<b>0.6064</b>	<b>0.6957</b>	<b>0.6108</b>	<b>0.7379</b>	<b>0.5284</b>	<b>0.6898</b>	<b>0.6096</b>	<b>0.5471</b>	<b>0.4786</b>	<b>0.7156</b>	<b>0.6108</b>

Таблиця 2.4 Стандарти відхилення від експериментальних (літературних) значень.

Code	nm	B3LYP		CAM-B3LYP		M062X		PBE1PBE		WB97XD		M06L		BMK	
		LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS
CH	464.98	66.6	4.0	1201.1	1538.5	850.7	975.8	3.2	364.7	1493.6	1636.0	9616.3	11103.9	762.2	1140.3
CTC	481.99	33.1	525.1	2340.3	2822.4	1842.7	2033.7	245.8	1259.3	2744.4	2936.2	6039.4	6839.8	1727.0	2303.0
DBE	470.02	44.1	66.6	1150.0	1275.9	809.0	777.4	10.1	320.1	1417.7	1360.3	6382.1	4483.8	774.1	976.3
TOL	486.00	50.7	811.7	2472.2	3019.2	1963.5	2196.0	290.4	1375.0	2890.3	3121.6	5126.4	5832.6	1852.5	2504.7
BNZ	487.99	89.3	765.2	2736.5	3346.5	2199.8	2474.3	375.7	1609.8	3177.8	3454.1	5053.5	6136.8	2072.2	2792.2
DEE	474.00	9.4	59.6	1258.6	1208.0	900.4	731.0	44.0	334.7	1518.4	1302.9	4541.9	1617.6	908.8	958.8
DOX	486.00	140.9	825.4	2938.8	3381.1	2373.7	2519.2	474.4	2058.5	3381.6	3521.4	5469.9	5824.5	2244.0	2800.1
CB	502.04	165.5	972.4	2648.6	3068.8	2129.3	2241.5	509.2	1780.4	3020.0	3200.7	1109.9	118.4	2195.4	2750.5
THF	490.00	32.8	341.1	1792.6	1796.9	1361.5	1190.2	235.0	860.2	2077.5	1912.2	1665.5	25.6	1457.6	1578.7
DCB	508.02	197.2	1132.0	2565.6	3076.3	2054.0	2248.8	558.0	2000.0	2902.1	3171.0	354.1	146.2	2223.3	2846.3
CF	514.98	992.0	2165.2	4948.5	5218.0	4221.8	4144.2	1695.4	3292.0	5459.1	5392.8	583.9	1.2	4262.2	4736.9
CHN	500.03	96.7	623.5	1980.7	2126.6	1530.8	1453.5	373.5	1290.6	2251.1	2198.2	497.1	396.8	1724.4	1970.9
PY	514.98	488.2	1597.6	3323.0	3749.8	2732.7	2827.6	1003.3	2608.7	3685.2	3844.7	81.4	764.4	2969.8	3526.6
DCM	510.02	557.2	1390.2	3563.5	3639.1	2951.2	2749.4	1103.2	2324.7	3952.0	3781.6	330.3	370.2	3123.1	3359.4
BN	496.03	96.7	450.9	1904.0	1806.7	1461.9	1199.6	372.3	1032.0	2158.1	1877.9	627.8	542.6	1659.3	1669.2
AC	500.03	220.4	633.1	2330.5	2145.1	1834.0	1476.5	591.7	1297.8	2604.6	2221.7	410.7	919.5	2066.2	2002.3
NNDF	511.02	409.6	1197.1	2837.5	2955.4	2296.1	2145.3	877.2	2081.0	3127.9	3005.0	40.4	1806.3	2600.8	2826.6
DMS	516.00	664.0	1558.1	3419.7	3490.2	2819.4	2611.0	1238.9	2546.0	3730.5	3541.2	0.4	2493.4	3170.6	3359.2
AN	500.03	220.7	596.6	2240.6	2005.4	1757.7	1363.5	587.8	1243.6	2493.5	2064.4	305.0	1375.3	2016.5	1894.5
$\sigma^2$		240.80	827.12	2508.02	2719.47	2004.76	1966.24	557.32	1562.07	2846.59	2818.10	2538.73	2673.63	2095.26	2420.88

SD	15.52	28.76	50.08	52.15	44.77	44.34	23.61	39.52	53.35	53.09	50.39	51.71	45.77	49.20
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Із даних представлених в табл. 2.3 можна зробити висновок, що найкраще з літературними (експериментальними) даними корелюють результати отримані при розрахунку в функціоналі B3LYP що реалізовані в рамках LR теорії. Близькими за коефіцієнтом кореляції є результати функціоналів PBE1PBE та BMK які також реалізовані в рамках LR теорії. Інші функціонали продемонстрували дещо гірші результати, хоч і співставимі із даними B3LYP та PBE1PBE. Найгірші показники продемонстрував M06L. В цьому функціоналу ми бачимо *анти*-кореляцію із експериментальними величинами.

Квадрати відхилень розрахованих довжин хвиль поглинання і експериментальних даних представлено в Табл. 2.4. Відповідні дисперсії та стандартні відхилення за вибіркою надані в останніх двох рядках таблиці. Тут нашу увагу привернув той факт, що найгірші результати для усіх функціоналів (окрім M06L) були отримані для розчинника хлороформ (CF, CHCl<sub>3</sub>). Ці дані виділено в таблиці. Максимальна величина відхилення для кращого функціоналу (B3LYP) складає  $\sqrt{992.} = 31.5 \text{ nm}$  в LR теорії та  $\sqrt{2165.2} = 46.5 \text{ nm}$  для SS-теорії. Тоді як найкращі результати B3LYP/LR були отримані для розчинника діетиловий етер (DEE, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) – лише 3 nm. Нажаль причини таких розбіжностей може бути встановлено лише за допомогою експериментальних вимірювань, тому це питання остається відкритим (чи це технічна помилка набору при опублікуванні статті, чи можливо це пов'язано із специфікою проведення експерименту).

Отже, виключення CF із даних значно покращує узгодженість експериментальних і розрахункових даних (Табл. 2.5). Коефіцієнт кореляції тепер складає величину для B3LYP/LR та PBE1PBE - 0.9054. Величини стандартного відхилення для B3LYP/LR та PBE1PBE – 14 і 22 nm відповідно (див. Табл. 2.6).

Також звертає на себе увагу той факт, що середня різниця між LR та SS методами розрахунку складає лише 14.8 nm для функціоналу B3LYP

Таблиця 2.5 Результати розрахунку довжин поглинання (nm) без урахування результатів для розчинника – хлороформ

Code	nm	B3LYP		CAM-B3LYP		M062X		PBE1PBE		wB97XD		M06L		BMK	
		LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS
CH	464.98	473.1	462.9	430.3	425.8	435.81	433.7	463.2	445.9	426.3	424.5	563.0	570.4	437.4	431.2
CTC	481.99	476.2	459.1	433.6	428.9	439.06	436.9	466.3	446.5	429.6	427.8	559.7	564.7	440.4	433.9
DBE	470.02	476.7	461.9	436.1	434.3	441.58	442.1	466.9	452.1	432.4	433.1	549.9	536.9	442.2	438.8
TOL	486.00	478.9	457.5	436.3	431.1	441.69	439.1	468.9	448.9	432.2	430.1	557.6	562.4	442.9	435.9
BNZ	487.99	478.5	460.3	435.7	430.1	441.09	438.3	468.6	447.9	431.6	429.2	559.1	566.3	442.5	435.2
DEE	474.00	477.1	466.3	438.5	439.2	443.99	446.9	467.4	455.7	435.0	437.9	541.4	514.2	443.9	443.0
DOX	486.00	474.1	457.3	431.8	427.9	437.28	435.8	464.2	440.6	427.9	426.7	559.9	562.3	438.6	433.1
CB	502.04	489.2	470.9	450.6	446.7	455.9	454.7	479.5	459.9	447.1	445.5	535.4	512.9	455.2	449.6
THF	490.00	484.3	471.5	447.7	447.6	453.1	455.5	474.7	460.7	444.4	446.3	530.8	495.1	451.8	450.3
DCB	508.02	493.9	474.4	457.4	452.6	462.7	460.6	484.4	463.3	454.2	451.7	526.8	495.9	460.9	454.7
CHN	500.03	490.2	475.1	455.5	453.9	460.9	461.9	480.7	464.1	452.6	453.1	522.3	480.1	458.5	455.6
PY	514.98	492.9	475.0	457.3	453.7	462.7	461.8	483.3	463.9	454.3	452.9	524	487.3	460.5	455.6
DCM	510.02	486.4	472.7	450.3	449.7	455.69	457.6	476.8	461.8	447.2	448.5	528.2	490.8	454.1	452.1
BN	496.03	486.2	474.8	452.4	453.5	457.8	461.4	476.7	463.9	449.6	452.7	521.1	472.7	455.3	455.2
AC	500.03	485.2	474.9	451.8	453.7	457.2	461.6	475.7	464.0	448.9	452.9	520.3	469.7	454.6	455.3
NNDF	511.02	490.8	476.4	457.8	456.7	463.1	464.7	481.4	465.4	455.1	456.2	517.4	468.5	460.0	457.9
DMS	516.00	490.2	476.5	457.5	456.9	462.9	464.9	480.8	465.5	454.9	456.5	516.6	466.1	459.7	458.0
AN	500.03	485.2	475.6	452.7	455.2	458.1	463.1	475.78	464.8	450.1	454.6	517.5	462.9	455.12	456.5
CORR		0.9054	0.7653	0.8891	0.8276	0.8885	0.8313	0.9054	0.7617	0.8854	0.8313	-0.7894	-0.7378	0.8974	0.8292
CORR <sup>2</sup>		0.8197	0.5857	0.7905	0.6849	0.7893	0.6910	0.8198	0.5802	0.7839	0.6911	0.6232	0.5443	0.8054	0.6875

Таблиця 2.6 Стандартні відхилення довжин поглинання без урахування результатів в розчиннику – хлороформ

Code	nm	B3LYP		CAM-B3LYP		M062x		PBE1PBE		wB97XD		M06L		BMK	
		LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS
CH	464.98	66.63	3.99	1201.12	1538.46	850.72	975.76	3.16	364.70	1493.61	1635.98	9616.32	11103.90	762.16	1140.29
CTC	481.99	33.14	525.08	2340.30	2822.44	1842.70	2033.71	245.76	1259.30	2744.36	2936.19	6039.37	6839.83	1726.95	2303.00
DBE	470.02	44.06	66.62	1150.03	1275.93	808.96	777.41	10.06	320.13	1417.68	1360.29	6382.07	4483.79	774.07	976.35
TOL	486.00	50.71	811.75	2472.19	3019.19	1963.48	2195.97	290.40	1375.01	2890.26	3121.58	5126.40	5832.65	1852.54	2504.74
BNZ	487.99	89.34	765.18	2736.54	3346.46	2199.79	2474.26	375.66	1609.77	3177.79	3454.14	5053.51	6136.82	2072.25	2792.23
DEE	474.00	9.39	59.62	1258.56	1207.99	900.37	730.95	44.04	334.75	1518.36	1302.93	4541.93	1617.59	908.79	958.79
DOX	486.00	140.92	825.36	2938.85	3381.09	2373.75	2519.15	474.42	2058.54	3381.56	3521.37	5469.91	5824.53	2244.03	2800.10
CB	502.04	165.50	972.42	2648.62	3068.80	2129.34	2241.52	509.17	1780.40	3020.02	3200.70	1109.91	118.35	2195.37	2750.48
THF	490.00	32.82	341.07	1792.60	1796.95	1361.54	1190.19	234.98	860.20	2077.45	1912.23	1665.53	25.59	1457.64	1578.71
DCB	508.02	197.16	1131.96	2565.57	3076.31	2054.03	2248.79	557.97	2000.01	2902.13	3170.98	354.14	146.21	2223.26	2846.33
CHN	500.03	96.73	623.48	1980.72	2126.62	1530.79	1453.54	373.47	1290.63	2251.06	2198.23	497.05	396.81	1724.35	1970.86
PY	514.98	488.22	1597.59	3323.02	3749.80	2732.74	2827.65	1003.35	2608.72	3685.17	3844.70	81.44	764.36	2969.77	3526.63
DCM	510.02	557.20	1390.18	3563.51	3639.12	2951.22	2749.44	1103.24	2324.70	3952.02	3781.65	330.33	370.19	3123.15	3359.44
BN	496.03	96.72	450.92	1904.00	1806.66	1461.90	1199.57	372.29	1032.00	2158.05	1877.91	627.76	542.59	1659.33	1669.24
AC	500.03	220.38	633.09	2330.51	2145.11	1834.01	1476.50	591.72	1297.82	2604.60	2221.74	410.66	919.53	2066.19	2002.34
NNDF	511.02	409.57	1197.15	2837.46	2955.39	2296.12	2145.34	877.22	2080.99	3127.92	3004.99	40.35	1806.33	2600.78	2826.65
DMS	516.00	663.99	1558.12	3419.67	3490.21	2819.39	2611.00	1238.90	2546.01	3730.52	3541.20	0.36	2493.39	3170.59	3359.23
AN	500.03	220.68	596.60	2240.63	2005.37	1757.73	1363.48	587.84	1243.64	2493.54	2064.37	305.02	1375.34	2016.49	1894.50
$\sigma^2$		199.07	752.79	2372.44	2580.66	1881.59	1845.24	494.09	1465.96	2701.45	2675.07	2647.34	2822.10	1974.87	2292.22

SD	<b>14.11</b>	27.44	48.71	50.80	43.38	42.96	<b>22.23</b>	38.29	51.98	51.72	51.45	53.12	44.44	47.88
----	--------------	-------	-------	-------	-------	-------	--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

### 2.3. Розрахунки сольватохромії вибраних ціанінових барвників

В представлений роботі проведено також розрахунки кількох ціанінових барвників (Рис. 2.5). Нажаль, на теперішній час ми не маємо даних щодо експериментальних спектрів поглинання. Тому ми наводимо лише теоретичні величини, що відповідають поглинанню в різних розчинниках.

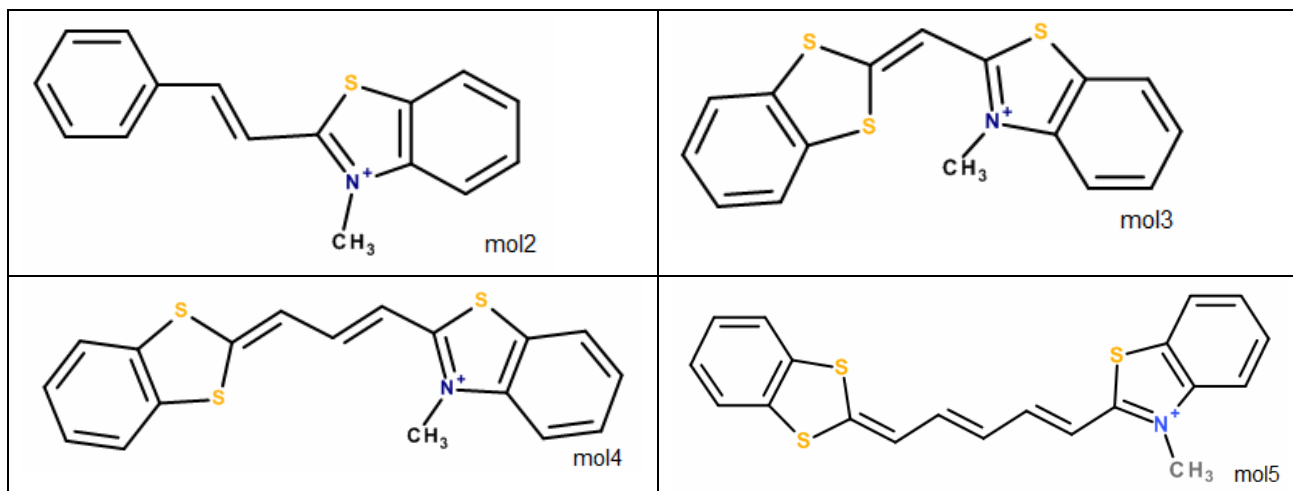


Рисунок 2.5. Ціанінові барвники, що були досліджені в представлений роботі

Для розрахунку нами було обрано функціонал B3LYP який продемонстрував найкраще узгодження із експериментальними величинами. Перш за все відзначимо, що усі розраховані системи є плоскими. Відповідні ілюстрації представлено на рис. 2.6.

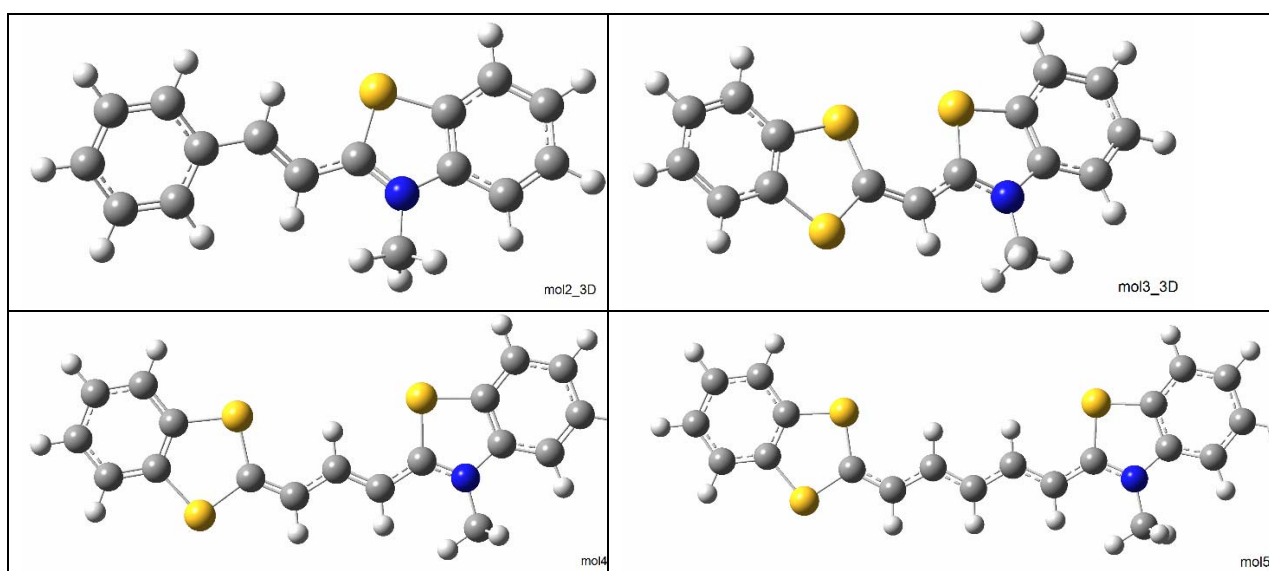


Рисунок 2.6. Ціанінові барвники, що були досліджені в представлений роботі.  
Геометрія за результатами розрахунку B3LYP/6-31+G(d,p)

Розраховані дані для двох варіантів урахування ефектів сольватації представлені в Табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Розраховані величини довжини хвиль поглинання в функціоналі B3LYP/6-31+G(d,p)

розчинник	mol2		mol3		mol4		mol5	
	LR	SS	LR	SS	LR	SS	LR	SS
CH	414.9	393.0	422.8	403.4	519.7	482.2	578.3	525.6
CTC	415.2	392.0	423.5	402.8	521.2	481.5	580.6	524.9
DBE	410.9	388.4	420.3	400.3	515.8	478.5	573.4	521.9
TOL	415.8	391.4	424.3	402.5	523.0	481.2	583.2	524.5
BNZ	416.3	392.0	424.7	402.9	523.5	481.6	583.9	525.0
DEE	407.2	385.1	417.7	398.1	511.2	475.7	567.3	519.0
DOX	414.0	391.9	422.3	402.7	518.9	481.4	577.4	524.8
CB	411.1	383.6	422.5	397.6	520.6	474.9	580.6	518.1
THF	406.3	381.5	418.3	396.0	512.7	472.8	569.7	515.8
DCB	409.4	380.5	422.3	395.8	520.3	472.4	580.4	515.3
CF	409.8	384.7	420.6	398.0	516.8	475.6	575.2	518.9
CHN	403.9	377.1	418.8	394.4	513.9	470.4	571.4	513.0
PY	406.0	378.0	420.8	395.0	517.5	471.3	576.5	514.0
DCM	404.6	379.1	418.6	395.5	513.4	472.1	570.8	515.0
BN	401.4	376.4	416.3	393.8	509.2	469.5	564.9	512.0
AC	400.5	376.1	415.5	393.5	507.7	469.1	562.9	511.6
NNDF	402.1	375.3	417.6	393.2	511.7	468.6	568.4	510.9
DMSO	401.5	375.0	417.1	393.0	510.7	468.3	567.0	510.5
AN	399.4	375.0	414.6	392.8	506.2	468.1	560.8	510.3

Можна бачити, що вказані системи мають виражену від'ємну сольватохромію (зсув у короткохвильову область при переході до більш полярного розчинника). Разом із тим в ряду mol2 → mol3 → mol4 → mol5 маємо значний довгохвильовий зсув.

Подальші дослідження сольватохромії потребують додаткових експериментальних даних.

## Висновки

1. В роботі представлено розрахунки сольватохромії 1,3-бензодитіолмероціаніну як тестової системи. Встановлено, що часовозалежна теорія функціоналу густини дає досить точний опису спектру поглинання.
2. Встановлено, що найкращій опис вказаної тестової системи може бути досягнуто з використанням функціоналів B3LYP та PBE1PBE, які дають майже ідентичні результати.
3. Встановлено, що урахування ефектів середовища в рамках теорії лінійного відгуку (LR) дає найкращій опис сольватохромії тестової системи.
4. Використання обраних параметрів TDDFT розрахунку до інших характерних ціанінових барвників показали від'ємну сольватохромію. Значна залежність від довжини поліметинового ланцюгу в усіх розчинниках знайшла своє підтвердження у проведених розрахунках.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Э.Р. Кашапова, О.К. Базыль, В.А. Светличный. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ. Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. No 3
2. Ciofini I., Adamo C., Chermette H. Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems. *Chemical Physics* **2005**, 309, 67.
3. Cossi M., Scalmani G., Rega N., Barone V. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 43
4. Хімія барвників: Навчальний посібник / укл.: Ягодинець П. І., Скрипська О. В., Андрійчук Ю. М. – Чернівці, **2019**. – 92 с.
5. Киприанов А.И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Усп. химии. – **1971**. – Т. 40, вып. 7. – С. 1283-1308.
6. Kelly, K. L., **1943**. Color designations for lights. *J. Opt. Soc. Amer.* 33(11), 627-632.
7. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, **1979**. – 666 с.
8. Shalini Nigam and Sarah Rutan, Principles and applications of Solvatochromism, Volume 55, Number 11, **2001**
9. T. L. Cecil and S. C. Rutan, *Anal. Chem.* **62**, 1998 (1990).
10. *J. Chem Educ.* 1991, 68, 506-508.
11. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 4009.
12. Coester F. Bound states of a many-particle system. *Nuclear Physics* **1958**, 7, 421.
13. Adamowich L., Bartlett R.J. Electron Correlation in Molecules. *Methods in Computational Chemistry* **1987**, 31, 137.
14. Runge E., Gross E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* **2004**, 52, 997.
15. A V Kulinich, A A Ishchenko., Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications, *Russian Chemical Reviews* 78 (2) 141 ± 164 (**2009**)

16. Mera-Adasme, R., Rezende, M. C., & Domínguez, M. (2020). On the physical-chemical nature of solvent polarizability and dipolarity. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 229, 118008.
17. Жукова Ю.П., асп.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц. СОЛЬВАТОХРОМНІ ТА ПРОТОНОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-ГІДРОКСІСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2015, № 2 (34)
18. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 2999.
19. Mennucci B., Caricato M., Ingrosso F., Cappelli C., Cammi R., Tomasi J., Scalmani G. How the environment controls absorption and fluorescence spectra of PRODAN: A quantum-mechanical study in homogeneous and heterogeneous media. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 414.
20. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.