

В.І. БОРИСЮК,¹ В.М. ЯЩУК,¹ А.П. НАУМЕНКО,¹ А.В. СТАНОВА,¹
В.Г. ГЕРАСЬОВА,² А.О. ГЕРАСЬОВ,³ Ю.П. КОВТУН,³ М.П. ШАНДУРА,³
О.Д. КАЧКОВСЬКИЙ³

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська 64/13, Київ 01601)

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, хімічний факультет
(Вул. Володимирська 64/13, Київ 01601)

³ Інститут органічної хімії НАН України
(Вул. Мурманська, 5, Київ 03660)

ВПЛИВ НАДЛИШКОВОГО ВІД'ЄМНОГО ЗАРЯДУ НА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ТА АНІЗОТРОПІЇ ЗБУДЖЕННЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ НЕСИМЕТРИЧНИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ

УДК 535.34, 535.372,
667.287.4, 530.145

Робота присвячена спектрально-люмінесцентному та квантово-хімічному дослідженню вінілогічних серій несиметричних аніонних поліметинових барвників, похідних амінокумарину, а також відповідних симетричних барвників. Особлива увага приділена спектральним проявам внесення надлишкового електричного заряду в молекули несиметричних аніонних поліметинових барвників. Показано, що введення заряду до несиметричного барвника даного типу спричинює істотне зміщення енергетичних електронних рівнів. Розрахунки також показали інверсний характер зміщення перших двох електронних переходів в аніонних та відповідних катіонних барвниках. Встановлено, що спектрально ефект асиметрії проявляється як зсув першого електронного переходу в спектрах поглинання у короткохвильовий діапазон спектра і як зсув другого переходу в спектрах анізотропії збудження флюоресценції у довгохвильовий діапазон порівняно із середньоарифметичною величиною максимумів поглинання відповідних материнських барвників. Знайдено, що подовження хромофора супроводжується зростанням величини цього зсуву і, навпаки, його зменшенням для другого переходу. Отримані в роботі результати можуть бути використані в дизайні молекулярних систем із заданою вольт-амперною характеристикою для наноелектроніки.

Ключові слова: аніонні поліметинові барвники, спектри поглинання, спектри флюоресценції, анізотропія збудження флюоресценції, квантово-хімічні розрахунки, вольт-амперні характеристики.

1. Вступ

Однією з важливих проблем наноелектроніки є дизайн та синтез молекулярних систем з перед-

бачуваними вольт-амперними характеристиками (ВАХ). Так, наприклад, в [1] було запропоновано модель молекулярного діода – системи з двох неспряжених між собою π -електронних систем з заданою ієрархією енергетичних рівнів. Діодний характер ВАХ такої системи було підтверджено експериментально із застосуванням двох незалежних методик. Для успішного виконання подібних робіт

© В.І. БОРИСЮК, В.М. ЯЩУК, А.П. НАУМЕНКО,
А.В. СТАНОВА, В.Г. ГЕРАСЬОВА, А.О. ГЕРАСЬОВ,
Ю.П. КОВТУН, М.П. ШАНДУРА,
О.Д. КАЧКОВСЬКИЙ, 2015

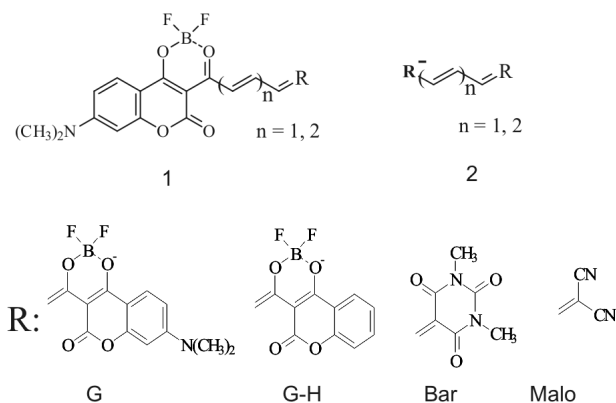


Рис. 1. Хімічні формули досліджуваних сполук

необхідно знати особливості протікання електричного струму через молекулу, а саме: що відбувається в молекулярній системі при появі в ній надлишкового електричного заряду, наприклад, при інжекції електрона чи дірки з електрода. На наш погляд, моделювати такі процеси можна, використовуючи аніонний чи катіонний барвники та порівнюючи їхні властивості з властивостями відповідних нейтральних молекул.

Несиметричні поліметинові барвники продовжують широко використовуватись, паралельно із симетричними барвниками, в різноманітних застосуваннях завдяки їхнім унікальним електронним та спектральним властивостям, які є основою для дизайну нових ефективних матеріалів, пов'язаних з конверсією світла [2–5]. Крім того, симетричні та несиметричні поліметинові молекули залишаються зручними об'єктами для розробки нових теоретичних концепцій і квантово-хімічних моделей [6–9]. Так, численні дослідження показали, що перехід від симетричних барвників до їх несиметричних похідних викликає важливі зміни спектральних характеристик, пов'язані зі змінами в розподілі заряду та в рівноважній молекулярній геометрії в поліметиновому хромофорі [2, 3, 5, 10–12].

На даний час вже детально вивчено вплив асиметрії барвників на електронну будову в основному і збудженому стані, а також на електронні переходи в катіонних поліметинових барвниках як з типовими ціаніновими кінцевими групами (індоленін і його аналоги, хінолін, *p*-диметиламінофеніл) [13], так і з специфічними кінцевими залишками, за рахунок яких можуть з'являтися орбіталі, локалізовані тільки на цих кінцевих залишках –

так звані локальні орбіталі і локальні рівні (2-азаазулен та піран) [14, 15]. Також вивчення спектрів та квантово-хімічне моделювання показали, що в перших двох електронних переходах в симетричних та несиметричних катіонних барвниках беруть участь вищі зайняті молекулярні орбіталі (ВЗМО та ВЗМО-1) і нижча вільна молекулярна орбіталь (НВМО). В аніонних поліметинових барвниках, навпаки, до перших двох збуджених станів залучаються два найнижчі вакантні рівні і один і той самий заповнений рівень. У наших попередніх роботах [16, 17] було показано, що така відмінність між катіонними та аніонними поліметиновими барвниками пов'язана з існуванням спеціального рівня заряду або так званого солітонного рівня, а отже зі зсувом енергетичної щільності вниз чи вгору при наявності зарядів протилежного знаку (дірки або електрона). Було встановлено, що існує практично інверсна відповідність у відносному розташуванні солітонного рівня та рівнів кінцевих груп в катіонних ціанінових барвниках та відповідних аніонних барвниках. Можна було очікувати, що аналогічна інверсна відповідність повинна залишатися і в несиметричних аніонних барвниках. Запропонована стаття представляє результати виконаних спектральних і квантово-хімічних досліджень несиметричних аніонних барвників **1**, (похідних амінокумарину) та відповідних симетричних барвників **2**, зображених на рис. 1.

2. Методика експерименту та розрахунків

Синтез сполук **1**, **2** ($n = 1, 2$) було описано раніше [17].

Спектри поглинання були записані на спектрофотометрі UV-3100 в толуолі, ацетонітрилі та етиленгліколі спектральної чистоти.

Спектри анізотропії збудження флюоресценції були виміряні за допомогою спектрофотометра CM 2203 (СОЛАР, Білорусь) у в'язкому розчині для запобігання обертальної переорієнтації та при низьких концентраціях ($C = 10^{-6}$ М), щоб уникнути перепоглинання; спектри анізотропії збудження флюоресценції оброблялись за допомогою стандартної процедури [19].

Квантово-хімічні розрахунки. Рівноважна геометрія молекул барвників в основному стані була оптимізована неемпіричним методом DFT/6-31G*/B3LYP (пакет Gaussian 03 [20]); характе-

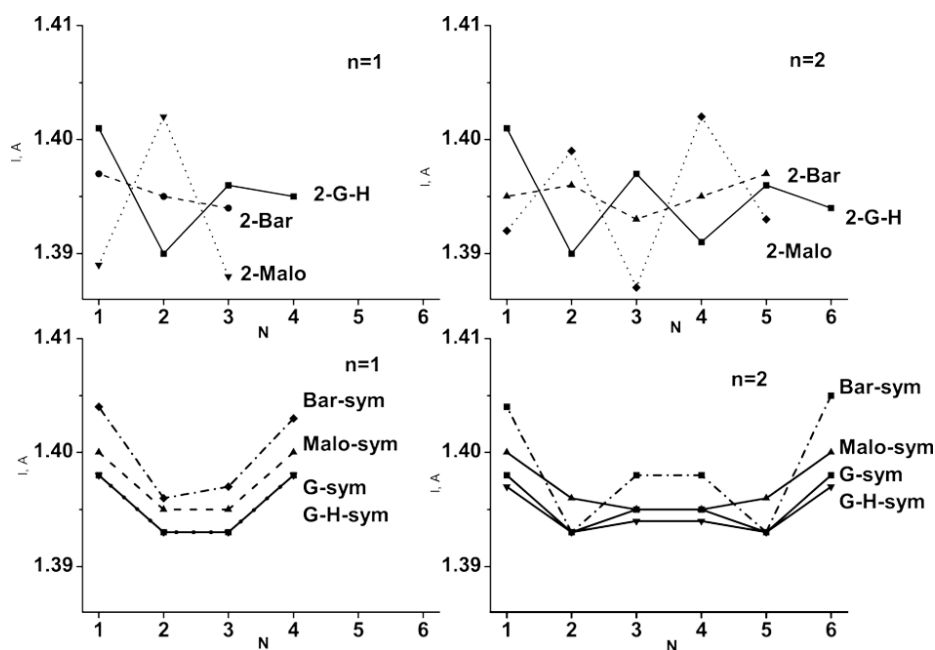


Рис. 2. Довжини зв'язків у відкритому ланцюгу симетричних і несиметричних барвників 1, 2 (позначення див. на рис. 1). N – номер атома вуглецю у поліметиновому ланцюгу

ристики електронних переходів були обчислені методом TD DFT. Хоча ідеального збігання між обчисленими та спектральними даними не досягнуто, проте отриманої кореляції достатньо для коректного аналізу природи електронних переходів.

3. Результати та їх обговорення

Численні специфічні спектральні ефекти, що спостерігаються для іонів p -електронних сполук можуть бути інтерпретовані згідно з [21–26]. Даний підхід ґрунтується передусім на тому факті, що лінійні спряжені системи можуть трактуватися як одновимірні колективні. При переході до іонів спряжених систем заряд – позитивний заряд (чи дірка) в катіонах чи негативний заряд (електрон) в аніонах – не делокалізований рівномірно вздовж всієї системи, а розподіляється з періодичною варіацією густини вздовж молекули [25]. Поява такої варіації заряду веде до періодичної зміни довжин вуглець-вуглецевих зв'язків. З іншого боку, поява заряду в колективній системі π -електронів супроводжується появою так званого солітонного рівня в енергетичній щілині, а також одночасним зсувом енергетичної щілини. При

переході від нейтральної молекули до катіонного барвника заповнені та вакантні рівні зсуваються вниз порівняно з відповідними рівнями (а також енергетичною щілиною), в той час як при переході до аніонних барвників рівні й щілина зсуваються вгору, як це було детально показано раніше [16, 25]. Так, у нашій попередній статті, присвяченій дослідженню симетричних аніонних барвників, похідних амінокумаринів [17], було показано симетричне розташування електронних рівнів у порівнянні до катіонного індоціаніна. Дана стаття торкається електронної структури деяких інших аніонних барвників, перш за все, несиметричних сполук, а також природи електронних переходів в них.

Спочатку порівняємо довжини вуглець-вуглецевих зв'язків і розподіл заряду вздовж поліметинового ланцюга симетричних і несиметричних барвників. Обчислені величини наведені на рис. 2. У всіх симетричних барвниках спостерігається деяке зростання довжин зв'язків на обох кінцях ланцюга, незалежно від числа вініленових груп n у хромофорі. У барвниках з довшим ланцюгом ($n = 2$) з'являється невелике чергування довжин сусідніх зв'язків, причому ступінь чергування залежить від акцепторної сили кінцевих груп.

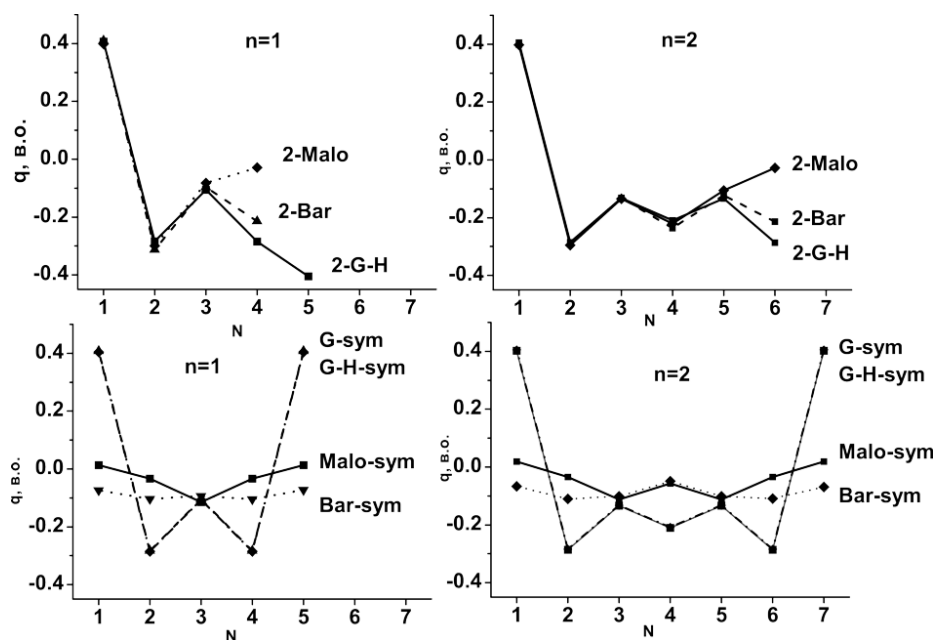


Рис. 3. Заряди на атомах у відкритому ланцюгу симетричних і несиметричних барвників 2-Bar з коротким ланцюгом ($n = 2$). N – номер атома вуглецю у поліметиновому ланцюгу

Перехід від симетричних барвників **2** до несиметричних похідних **1** викликає значні зміни рівноважної молекулярної геометрії; розрахунки дають значний ступінь чергування довжин сусідніх зв'язків уздовж ланцюга від однієї кінцевої групи до іншої, за винятком барвника **2-Bar** з коротким ланцюгом ($n = 2$).

Розподіл заряду вздовж ланцюга, як видно з рис. 3, також значно змінюється при переході від симетричних барвників **2** до несиметричних барвників **1**. Заміна варіабельної кінцевої групи впливає тільки на крайнє положення (близьке до перемінної кінцевого залишку), в той час як заряди на решті атомів залишаються практично такими ж. У той самий час, розподіл заряду в симетричних барвниках є високочутливим до акцепторної сили кінцевих груп. Тільки у барвниках 2-G і 2-GH, які відрізняються діалкіламіною групою в кумариновому залишку, просторові розподіли зарядів практично збігаються незалежно від довжини поліметинового ланцюга.

Тепер розглянемо природу першого та другого електронних переходів. Як уже було показано в [16], в аніонних барвниках розщеплюються нижні вакантні рівні акцепторних залишків, і це розщеплення є інверсно-подібним до розщеплення

рівнів в катіонних барвниках, де розщеплюються дві верхні заповнені орбіталі. Для наочної демонстрації такої інверсії на рис. 4 наведено схеми декількох найнижчих електронних переходів у симетричному катіонному барвнику (індокарбоціаніні) (рис. 4, б) і в аніонному барвнику 2-G (рис. 4, в), а також в олієні з таким же ланцюгом (рис. 4, а).

Головна характерна відмінність усіх трьох випадків полягає у природі другого (а також третього) електронного переходу, в той час як перший перехід описується однією й тією ж збудженою конфігурацією:

$$|S_0 \rightarrow S_1\rangle = |V3MO \rightarrow HVMO\rangle. \quad (1)$$

Вищі переходи в полієні, як видно з рис. 4, а, описуються двома конфігураціями; наприклад, другий і третій переходи є лінійною комбінацією двох конфігурацій, які включають одну фронтальну молекулярну орбіталь (МО) і орбіталь, найближчу до іншої фронтальної МО:

$$(|S_0 \rightarrow S_2\rangle = |V3MO - 1 \rightarrow HVMO\rangle + |V3MO \rightarrow HVMO + 1\rangle) / \sqrt{2}, \quad (2)$$

$$(|S_0 \rightarrow S_3\rangle = |V3MO - 1 \rightarrow HVMO\rangle - |V3MO \rightarrow HVMO + 1\rangle) / \sqrt{2}. \quad (3)$$

На відміну від нейтральних полієнів, кожен з електронних переходів, $|S_0 \rightarrow S_2\rangle$ та $|S_0 \rightarrow S_3\rangle$, і в катіонних, і в аніонних поліметинових барвниках описуються тільки однією збудженою конфігурацією, як це видно з рис. 4. Так, в катіонному барвнику в цих переходах бере участь один і той же солітонний рівень (нижній вакантний рівень) і два заповнених рівні (рис. 4, б):

$$|S_0 \rightarrow S_2\rangle \approx |\text{ВЗМО} - 1 \rightarrow \text{НВМО}\rangle, \quad (4)$$

$$|S_0 \rightarrow S_3\rangle \approx |\text{ВЗМО} - 2 \rightarrow \text{НВМО}\rangle. \quad (5)$$

В аніонному барвнику **2-G** картина переходів дзеркальна: в другому й третьому переходах беруть участь один і той же солітонний рівень (проте заповнений) і два наступні вакантні рівні (рис. 4, в):

$$|S_0 \rightarrow S_2\rangle \approx |\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НВМО} + 1\rangle, \quad (6)$$

$$|S_0 \rightarrow S_3\rangle \approx |\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НВМО} + 2\rangle. \quad (7)$$

Наші дослідження показали, що дана інверсна відмінність в природі другого й деяких вищих електронних переходів між катіонними (рис. 4, б) й аніонними поліметиновими барвниками (рис. 4, в) залишається також і в несиметричних сполуках. Далі ми обмежимося тільки двома найнижчими електронними переходами, оскільки перший перехід проявляється в спектрі поглинання/флюоресценції у вигляді вузької високоінтенсивної смуги у видимій області, в той час як енергію другого переходу можна отримати лише зі спектрів анізотропії збудження флюоресценції.

Виміряні характеристики спектрів симетричних і несиметричних барвників **1** та **2** зібрані в табл. 1.

Для ілюстрації на рис. 5 наведені спектри поглинання, флюоресценції та анізотропії збудження флюоресценції симетричного барвника **2-Bar** і несиметричного барвника **1-Bar**. Порівняння спектрів поглинання барвника **2-Bar** і барвника **1-Bar** показує, що перехід до несиметричного барвника викликає деяке збільшення ширини довгохвильової смуги, так що коливальний пік чітко проявляється на короткохвильовій частині спектральної смуги, аналогічно до несиметричного катіонного барвника [11–15]. Даний пік відповідає саме коливальному переходові, а не другому електронному переходові, який поляризований перпендикулярно і відповідає першому мінімуму в спектрі анізотропії $\lambda_{2,\min}$.

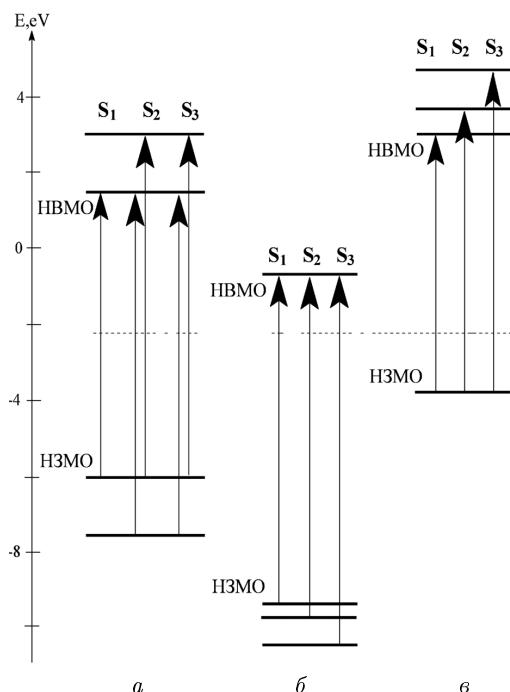


Рис. 4. Схема найнижчих електронних переходів в нейтральному полієні (а), катіонному барвнику (б) та аніонному барвнику (в). Схеми (б) і (в) інверсні стосовно другого і третього переходу. N – номер атома вуглецю у поліметиновому ланцюгу

Аналіз спектральних даних в табл. 1 показує, що відстань між положенням максимуму смуги поглинання і положенням мінімуму в спектрі анізотропії $\Delta\lambda_{\text{spl}} = \lambda_{1,\max} - \lambda_{2,\min}$ достатньо велика, що вказує на значну взаємодію між акцепторними рівнями, а отже і на значне розщеплення перших двох електронних переходів. Збільшення довжини хромофора шляхом введення нової вініленової групи веде до регулярного батохромного зсуву і довгохвильової смуги в спектрі поглинання, і мінімуму в спектрі анізотропії збудження флюоресценції, так званий вініленовий зсув, який оцінюється формулою (8) [28]:

$$V = \lambda(n = 2) - \lambda(n = 1). \quad (8)$$

З табл. 1 можна бачити, що вініленові зсуви для першого переходу в симетричних аніонних барвниках **2** є близькі до 100 нм – величини, знайдені Кьонігом для типових катіонних ціанінових барвників [28]. На противагу, вініленові зсуви для другого переходу, отримані зі спектрів анізотропії,

Таблиця 1. Положення максимумів смуг у спектрах поглинання, флюоресценції та збудження флюоресценції барвників 1,2

Барвник	n	Поглинання		Флюоресценція			Анізотропія		
		$\lambda_{1,max}$, нм	V, нм	$\lambda_{1,max}$, нм	V, нм	$\Delta\nu_S$, cm^{-1}	$\lambda_{2,min}$, нм	V, нм	$\Delta\nu_{sp1}$, cm^{-1}
Симетричні барвники									
2-G	1	615		636		537	447		6111
	2	711	96	733	97	422	470	23	7212
2-G-H	1	572		581		271	382		8695
	2	683	111	694	113	232	436	54	8294
2-Bar	1	490		518		1103	290		14075
	2	588	98	620	102	878	360	70	10771
2-Malo	1	445		468		1104	-		
	2	540	95	563	95	757	342		10721
Несиметричні барвники									
1-G-H	1	600		623		615	420		7143
1-Bar	1	516		536		723	396		5872
	2	606	90	627	91	553	433	37	6593
1-Malo	1	500		512		469	372		6882
	2	580	80	602	90	630	408	36	7268

як видно, є значно меншими, подібно до переходу $S_0 \rightarrow S_2$ в симетричних катіонних барвниках, наприклад, індо-, тіаціанінах та інших (див., наприклад, [29]).

Також спектри флюоресценції, як видно з табл. 1, демонструють відносно малі Стоксові зсуви $\Delta\nu_S$. Це прямо вказує на порівняно невеликі зміни рівноважної геометрії в збудженому стані при релаксації до “флюоресцентного” чи випромінювального стану. Величини $\Delta\nu_S$ в симетричних аніонних барвниках **2** приблизно такого самого порядку, що і в симетричних ціанінових барвниках [29]. Варто відзначити, що вініленові зсуви, отримані з спектрів флюоресценції, практично збігаються з цими параметрами, отриманими з положення довгохвильової смуги в спектрах поглинання, згідно з формулою (8).

Виконані розрахунки підтверджують природу перших двох електронних переходів: обидва переходи описуються практично однією однократно збудженою конфігурацією: $|S_0 \rightarrow S_1\rangle 0,95 - 0,98|VЗМО \rightarrow НВМО\rangle$ і $|S_0 \rightarrow S_2\rangle 0,85 - 0,95|VЗМО \rightarrow НВМО + 1\rangle$, причому сила осцилятора першого переходу f_1 перевищує величину f_2 на декілька порядків (див. табл. 1), що узгоджується з високою інтенсивністю довгохвильової

смуги і з незначним поглинанням у короткохвильовій області (300–500 нм). Однак, порівняння табл. 1 та 2 показує, що обчислені довжини хвиль обох переходів значно відрізняються від відповідних експериментальних даних. На жаль, це добре відомий недолік методу TD DFT при обчисленні електронних переходів лінійних поліметинових катіонних чи аніонних барвників, які поглинають у видимій та близькій ІЧ області спектра [31].

Можна бачити, що розходження між обчисленими та експериментальними довжинами хвиль для першого переходу є значно більшими, ніж для другого переходу. В результаті, відстань між знайденими $\lambda_{1,max}$ (спектр поглинання) і $\lambda_{2,min}$ (спектр анізотропії) значно перевищує відповідну відстань між обчисленими величинами. Крім того, обчислений вініленовий зсув V для першого переходу значно менший, ніж зсув положення довгохвильової смуги в спектрі поглинання при переході до вищого вінілога. У той самий час обчислений параметр V для другого переходу досить близький до експериментального зсуву мінімуму $\lambda_{2,min}$ в спектрі анізотропії збудження флюоресценції.

Розглянемо зміни спектральних характеристик при переході до несиметричних барвників **1**. З табл. 1 видно, що асиметрія супроводжується

зменшенням вініленового зсуву в спектрах поглинання (пов'язаного з першим електронним переходом), в той час як вініленовий зсув в спектрі анізотропії (пов'язаного з другим переходом) у несиметричних барвниках дещо зростає.

Однак, головна особливість оптичних спектрів несиметричних барвників пов'язана з положенням максимуму смуги поглинання, порівняно з максимумом у материнських симетричних барвниках, що традиційно використовується для кількісної оцінки ступеня асиметрії несиметричних ціанінів. Брукер [11] запропонував параметр девіація D ,

Таблиця 2. Розрахункові характеристики електронних переходів в 1,2

Барвник	n	Перехід	λ , нм	f	V , нм
Симетричні барвники					
2-G	1	$S_0 \rightarrow S_1$	469	1,84	43
		$S_0 \rightarrow S_2$	397	0,004	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	517	2,44	
		$S_0 \rightarrow S_2$	428	0,004	
2-G-H	1	$S_0 \rightarrow S_1$	472	1,27	48
		$S_0 \rightarrow S_2$	410	0,003	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	520	1,81	
		$S_0 \rightarrow S_2$	445	0,004	
2-Bar	1	$S_0 \rightarrow S_1$	392	1,24	14
		$S_0 \rightarrow S_2$	326	0	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	446	1,82	
		$S_0 \rightarrow S_2$	340	0	
2-Malo	1	$S_0 \rightarrow S_1$	352	1,11	56
		$S_0 \rightarrow S_2$	277	0	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	408	1,63	
		$S_0 \rightarrow S_2$	292	0,01	
Несиметричні барвники					
1-G-H	1	$S_0 \rightarrow S_1$	474	1,45	47
		$S_0 \rightarrow S_2$	403	0,15	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	521	2,04	
		$S_0 \rightarrow S_2$	437	0,15	
1-Bar	1	$S_0 \rightarrow S_1$	425	0,88	38
		$S_0 \rightarrow S_2$	348	0	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	470	1,43	
		$S_0 \rightarrow S_2$	386	0,65	
1-Malo	1	$S_0 \rightarrow S_1$	419	0,61	38
		$S_0 \rightarrow S_2$	338	0,78	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	457	1,13	
		$S_0 \rightarrow S_2$	378	0,84	

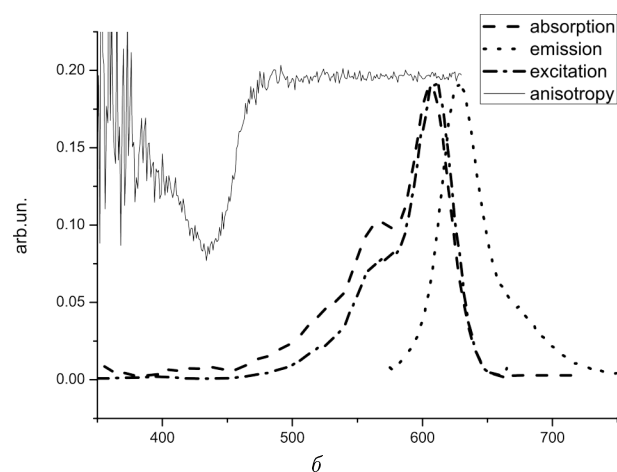
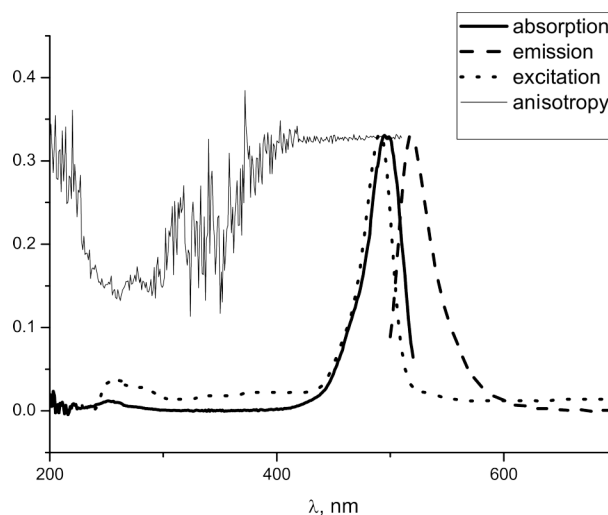


Рис. 5. Спектри симетричного барвника **2-Bar** (а) і несиметричного барвника **1-Bar** (б)

який обчислюється таким шляхом:

$$D = (\lambda_{sd1} + \lambda_{sd2})/2 - \lambda_{as}, \quad (9)$$

де λ_{as} – максимум поглинання несиметричного барвника, λ_{sd1} та λ_{sd2} – максимуми відповідних материнських симетричних барвників.

Встановлено [11], що для типових несиметричних катіонних барвників $D > 0$, тобто положення максимуму несиметричного барвника, λ_{as} , зсунуто в напрямку коротких довжин хвиль, порівняно з середньоарифметичним значенням з максимумів материнських барвників. Аналіз експериментальних даних табл. 1 показує, що в двох вінілогічних рядах несиметричних барвників **1-Bar** та **1-Malo**

спостерігається значна позитивна девіація на противагу до серії барвників **1-G-H** з незначним ступенем асиметрії. Також, величина **D** змінюється поступово при подовженні поліметинового ланцюга. Так, девіація довгохвильової смуги в спектрі поглинання несиметричного барвника **1-Bar** при $n = 1$ ($D[\lambda_1] = 36$ нм зростає при переході до вищого вінілола **1-Bar** ($n = 2$): $D[\lambda_1] = 44$ нм).

Подібне зростання девіації спостерігається для серії **Mal**: $D[\lambda_1] = 30$ нм ($n = 1$) і $D[\lambda_1] = 57$ нм, що свідчить про зростання ступеня асиметрії при введенні нової вініленової групи в ланцюг. На противагу до спектрального ефекту для першого переходу, девіація другого переходу, оцінена з мінімумів в спектрах анізотропії, $D[\lambda_2]$, наприклад, в серії несиметричних барвників **1-Bar**, як виявилось, є негативною, причому абсолютна величина зменшується при зростанні довжини поліметинового ланцюга: $D[\lambda_2] = -27$ нм ($n = 1$) і $D[\lambda_2] = -18$ нм ($n = 2$).

4. Висновки

Таким чином, комбіноване спектральне та квантово-хімічне дослідження спеціально синтезованих несиметричних аніонних барвників – похідних амінокумаріна, а також відповідних симетричних барвників, показало, що введення надлишкового електричного заряду в таку молекулу приводить до значного зміщення енергетичних електронних рівнів. Результати розрахунків показали інверсний характер зміщення положення перших двох електронних переходів порівняно з катіонними поліметиновими барвниками. В спектрах поглинання несиметричних барвників спостерігається короткохвильовий зсув першого електронного переходу відносно материнських симетричних барвників, а в спектрах анізотропії збудження флюоресценції, що детектують другий електронний перехід, спостерігається зсув у протилежний бік. Знайдено, що подовження хромофора супроводжується зростанням величини зсуву для першого електронного переходу і, навпаки, зменшенням зсуву для другого електронного переходу, що вказує на зростання ступеня електронної асиметрії несиметричного аніонного барвника.

1. V.M. Yashchuk, V.Yu. Kudrya, I.O. Savchenko, R.D. Fedorovich, V.V. Cherepanov, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, V.M. Nechitaylo, L.O. Vretik, G.P. Golovach,

- Z.I. Kazantseva, and I.I. Dyoshin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **496**, 39 (2008).
2. A. Mishra, *Chem. Rev.* **100** 1973 (2000).
3. G. Bach and S. Daehne, *Cyanine Dyes and Related Compounds*, edited by M. Sainsbury (Elsevier, Amsterdam, 1997), vol. IVb, Chapt. 15.
4. F. Meyers, S.R. Marder, and J.W. Perry, *Introducing to the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), Chapt. 6.
5. N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, and A. Tadjer, *Polymethine Dyes. Structure and Properties* (St. Kliment Ohridski Univ. Press, Sofia, 1991).
6. S. Daehne, *Science* **199**, (1978).
7. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **17**, 1098 (1949).
8. J. Fabian, *J. Molec. Struct.* **766**, 49 (2006).
9. A.D. Kachkovskii, O.V. Przhonska, and A.B. Ryabitzki, *J. Molec. Struct.* **802**, 75 (2007).
10. F.M. Hamer, *Cyanine Dyes and Related Compounds* (Interscience, New York, 1964).
11. L. Brooker, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 275 (1942).
12. A.D. Kachkovsky, *Uspekhi Khim.* **66**, 715 (1997).
13. A.V. Stanova, A.B. Ryabitsky, V.M. Yashchuk, O.D. Kachkovsky, A.O. Gerasov, Ya.O. Prostota, and O.V. Kropachev, *J. Molec. Struct.* **988**, 102 (2011).
14. Ju. Bricks, A. Ryabitskii, and A. Kachkovskii, *Eur. J. Org. Chem.* 3439 (2009).
15. Ju. Bricks, A. Ryabitskii, and A. Kachkovskii, *Eur. J. Chem.* **16/29**, 8773 (2010).
16. A.O. Gerasov, M.P. Shandura, Yu.P. Kovtun, and O.D. Kachkovsky, *J. Phys. Org. Chem.* **21**, 419 (2008).
17. L.A. Padilha, S. Webster, O.V. Przhonska, H. Hu, D. Pecheli, T.R. Ensley, M.V. Bondar, A.O. Gerasov, Yu. P. Kovtun, M.P. Shandura, A.D. Kachkovski, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, *J. Phys. Chem. A* **114**, 6493 (2010).
18. A.O. Gerasov, M.P. Shandura, and Yu.P. Kovtun, *Dyes Pigm.* **79**, 252 (2008).
19. J.R. Lacowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum, New York, 1983).
20. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al.*, *GAUSSIAN03; revision B.05* (Gaussian, Pittsburgh, PA, 2003).
21. J.L. Bredas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
22. J.L. Bredas, D. Belionne, J. Cornil, J.Ph. Calhert, Z. Shuai, and R. Silbey, *Synth. Metals* **125**, 107 (2002).
23. A. Yu, C. Tolbert, D. Farrow, and D. Joneas, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9407 (2002).
24. T. Giamarchi, *Chem. Rev.* **104**, 5037 (2004).
25. A.D. Kachkovsky, *Theor. Exp. Chem.* **41**, 139 (2005).
26. M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1969).
27. W. Koenig, *J. Prakt. Chem.* **112**, 1 (1925).
28. O.V. Przhonska, S. Webster, L.A. Padilha, H. Hu, A.D. Kachkovski, D.J. Hagan, and E.W. Van, in: *Advanced*

Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I (Springer, Berlin, 2010).

29. A.A. Ishchenko, *Uspekhi Khim.* **60**, 865 (1991).
30. J. Fabian, *Dyes Pigm.* **84**, 36 (2010).

Одержано 01.12.14

*В.И. Борисюк, В.Н. Яцук, А.П. Науменко,
А.В. Станова, В.Г. Герасева, А.О. Герасев, Ю.П. Ковтун,
М.П. Шандура, А.Д. Качковский*

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЗАРЯДА НА СПЕКТРЫ
ПОГЛОЩЕНИЯ И АНИЗОТРОПИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Резюме

Проведены спектрально-люминесцентные и квантово-химические исследования винилогических серий несимметричных анионных полиметиновых красителей, производных аминкумарина, а также соответствующих симметричных красителей. Показано, что введение заряда в несимметричный краситель влечет существенное смещение энергетических электронных уровней. Расчеты также показали инверсное подобие первых двух электронных переходов в анионных и соответствующих катионных красителях. Показано, что спектрально эффект асимметрии проявляется как коротковолновой сдвиг максимума первого электронного перехода в спектрах поглощения и как длинноволновой сдвиг второго перехода в спектрах возбуждения флюоресценции по сравнению со спектрами материнских красителей. Удлинение хромофора сопровождается увеличением сдвига максимума первого перехода и, наоборот, его уменьшением для второго перехода. Полученные результаты мо-

гут быть использованы при дизайне молекулярных систем с заданной вольт-амперной характеристикой для наноэлектроники.

*V.I. Borisyuk, V.M. Yashchuk, A.P. Naumenko,
A.V. Stanova, V.G. Gerasova, A.O. Gerasov, Yu.P. Kovtun,
M.P. Shandura, O.D. Kachkovsky*

INFLUENCE OF SURPLUS NEGATIVE CHARGE
ON ABSORPTION AND FLUORESCENCE
EXCITATION SPECTRA OF ASYMMETRIC
POLYMETHINE DYES

Резюме

The combined spectral and quantum-chemical investigations of the vinylog series of the asymmetric anionic polymethine dyes, derivatives of aminocoumarin, as well as the related symmetric dyes, are fulfilled. The charge injection to these types of dyes leads to the essential shifts of electronic levels. The calculations show the inverse character of the first two electron transitions in anionic polymethines and relative cationic polymethines. It is established that going to asymmetric dyes leads to a slight decrease of the spectral effect of the chromophore lengthening. The influence of the asymmetry manifests itself in a positive deviation in the absorption spectra and a negative deviation of the second electron transition manifested visually in the anisotropy of the fluorescence excitation spectra of asymmetric dyes. It is found that the lengthening of the chromophore is accompanied by an increase of the deviation of the first electron transition and, in contrast, by a decrease of the deviation of the second transition. The obtained results may be used in the design of molecular systems with prognosed current-voltage characteristics for nanoelectronics.