

## ФОТОВОЗБУЖДЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ ЛАЗУРНОГО С В ВОДНОМ РАСТВОРЕ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Костюкова Л.О.<sup>1</sup>, Воронин Д.П.<sup>2</sup>, Рыбакова К.А.<sup>2</sup>, Савченко Е.В.<sup>2</sup>, Костюков В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Черноморское высшее военно-морское училище им. П.С. Нахимова

ул. Дыбенко, 1а, г. Севастополь, 299028, РФ

<sup>2</sup> Севастопольский государственный университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: viktorkostukov@gmail.com

Поступила в редакцию: 25.06.2021

**Аннотация.** При помощи нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) на уровне X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD вычислен вибронный спектр поглощения тиазинового красителя лазурного С (Azure С, АС) в водном растворе. Данное исследование является логическим продолжением опубликованной ранее работы [L.O. Kostjukova et al. Theor. Chem. Acc. 140 (2021) 114], в которой водное окружение АС задавалось неявно в приближении сплошной среды при помощи модели SMD. В настоящей работе использовалось комбинированное задание водного окружения: явным образом описывались четыре молекулы воды, образующие сильные водородные связи с молекулой красителя; остальная водная среда задавалась неявно, также методом SMD. Данный подход применялся с целью выяснения влияния сайт-специфических взаимодействий с растворителем как на основное, так и на возбужденное состояние молекулы красителя, и на переход между ними (сольватохромизм). Представляло интерес также и обратное влияние возбуждения молекулы АС на ее ближайшую гидратную оболочку. Расчеты показали, что имеет место усиление этих Н-связей при фотовозбуждении красителя. При этом максимум вибронного спектра поглощения АС испытывает батохромный сдвиг на 13 нм. Данные результаты проанализированы с точки зрения сольватохромной теории. Построены граничные молекулярные орбитали, между которыми происходит электронный переход, карты распределения электронной плотности и электростатического потенциала основного и возбужденного состояний системы «АС+4Н<sub>2</sub>О». Выполнен анализ фотоиндуцированной поляризации молекулы красителя.

**Ключевые слова:** лазурный С, водный раствор, возбужденное состояние, вибронный спектр поглощения, сольватохромизм, водородная связь, нестационарная теория функционала плотности.

### ВВЕДЕНИЕ

Лазурный С (3-(метиламино)фенотиазин, АС, рис. 1) – тиазиновый краситель, используемый в биологии и медицине для окрашивания клеток [1,2], в солнечных [3,4] и электрохимических [5,6] батареях, а также для спектрофотометрического определения микрограммовых количеств растворенных веществ [7,8].

Оптическими методами было обнаружено, что молекула АС способна нековалентно связываться с различными молекулярными системами: белками [9], глинами [10], наночастицами золота [11,12], пенициллином [7] и сахаринном [8]. Проведены экспериментальные оптические исследования самого АС - агрегации [13,14], деградации [15,16], триплетных состояний [17], флуоресценции [18], оптической плотности в растворах [13,14,17,19]. В то же время теоретические исследования электронно-оптических свойств переменного тока в литературе до последнего времени отсутствовали. Спектр поглощения АС не был получен теоретически. В частности, спорным моментом являлся характер узкого коротковолнового плеча ( $\lambda_{\text{shoulder}} \approx 580$  нм) в спектре поглощения водных растворов АС. Некоторые авторы традиционно считают, что это плечо связано с поглощением димеров [14]. Действительно, АС имеет высокое значение константы димеризации  $K_d \approx 2350$  в водной среде [13]. Однако в спектрах сильно разбавленных растворов красителей, где наблюдается плечо, доля димеров незначительна. Использование димерной концепции для объяснения природы плеча приводит к завышению расчетного максимума длины волны (624 нм) в спектрофотометрически разрешенном спектре мономера [14] по сравнению с экспериментальным пиком поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \approx 620$  нм для разбавленных водных растворов АС [11,13,17].

В недавней работе [20] нами впервые был вычислен вибронный спектр поглощения АС в водном растворе, хорошо совпавший с экспериментальным по положениям главного максимума и плеча. Поскольку АС, как и остальные тиазиновые красители, относятся к классу цианинов (т.е. содержат углеродную цепь с атомами азота

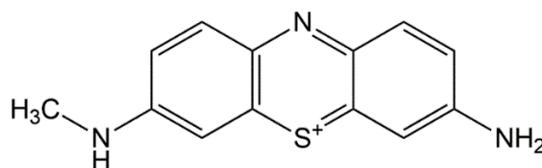


Рисунок 1. Химическая структура АС

на обоих концах), для них характерна т.н. «цианиновая проблема», заключающаяся в систематической недооценке расчетных длин волн максимумов поглощения при использовании TD-DFT с моделью растворителя PCM (Polarizable Continuum Model). Однако в [20] было показано, что использование модели SMD [21] вместо PCM позволяет преодолеть это затруднение (впервые этот подход был использован другими авторами [22] для оксазиновых красителей). Наилучшее совпадение расчетного спектра с экспериментальным продемонстрировал функционал X3LYP [23]. Однако влияние сайт-специфических взаимодействий (водородных связей) с водным окружением в [20] на возбуждение молекулы красителя осталась невыясненным, поскольку использованная в этой работе модель сплошной среды позволяет усредненно учесть лишь соответствующие диполь-дипольные взаимодействия. Вместе с тем, известно, что это влияние в целом на органические молекулы существенно [24,25]. Важно также и обратное влияние возбуждения молекулы красителя на ее Н-связи с растворителем. В настоящей работе этот анализ выполнен путем комбинированного задания растворителя: четыре молекулы воды, образующие сильные Н-связи с молекулой АС, задаются явно (см. рис. 3), а остальное водное окружение – неявно, при помощи модели SMD.

## ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА

При поглощении фотона изменяется как электронная, так и колебательная энергия молекулы растворенного вещества, т.е. в ней происходит вибранный переход (рис. 2).

Согласно принципу Франка-Кондона [26], электронный переход от основного (GS) к возбужденному (ES) состоянию происходит при постоянных координатах ядер растворенной молекулы, а также ядер ближайшей сольватной оболочки (вертикальный переход  $E_{\text{vert}}$  на рис. 2). В этом случае молекула находится в возбужденном неравновесном (франк-кондоновском, FC) состоянии. Эта неравновесность приводит к активации колебательных уровней энергии (зеленая волна на рис. 2). Поскольку последние подчиняются распределению Больцмана, происходит множество переходов с различных колебательных уровней основного электронного состояния на различные колебательные уровни электронно-возбужденного состояния.

Для расчета вибранных спектров однофотонного поглощения использовался обобщенный подход [27], реализованный в программном пакете Gaussian16. Этот метод представляет собой нестационарное обобщение стационарной вибранный спектроскопии, в которой интенсивность вибранный перехода рассчитывается как

$$I = \alpha \omega \sum_m \sum_n \rho_m \mu_{mn}^2 \delta \left( \frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right), \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{10\pi N_A}{3\epsilon_0 \ln(10)\hbar c}$ ,  $\omega$  – частота поглощенного фотона, суммирование ведется по всем  $m$  колебательным уровням основного состояния и  $n$  колебательным уровням возбужденного состояния,  $\rho_m$  – больцмановская заселенность колебательных уровней основного состояния,  $\mu_{mn}$  – дипольный момент перехода,  $\delta$  – функция распределения Дирака.

Основная проблема (1) заключается в том, что аналитическое выражение для  $\mu_{mn}$  остается неизвестным. Поэтому на практике используется ряд Тейлора вблизи равновесной геометрии основного электронного состояния:

$$\mu_{mn}(\mathbf{Q}) = \mu_{mn}(\mathbf{Q}_{\text{GS}}) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots, \quad (2)$$

где  $\mathbf{Q}$  – нормальные координаты, взвешенные по массе. Член нулевого порядка в (2) соответствует приближению Франка-Кондона (сильные разрешенные переходы) [26] и поправке первого порядка к подходу Герцберга-Теллера (слабые запрещенные переходы) [28]. В настоящей работе для расчета вибранных спектров использовался общий метод Франка-Кондона-Герцберга-Теллера [29].

Расчет электронно-колебательных спектров требует вычисления интегралов перекрытия, которые зависят от нормальных колебательных мод основного и возбужденного состояний. Для интегрирования используется линейное преобразование Душинского [30]:

$$\mathbf{Q}_{\text{GS}} = \mathbf{J}\mathbf{Q}_{\text{ES}} + \mathbf{K}, \quad (3)$$

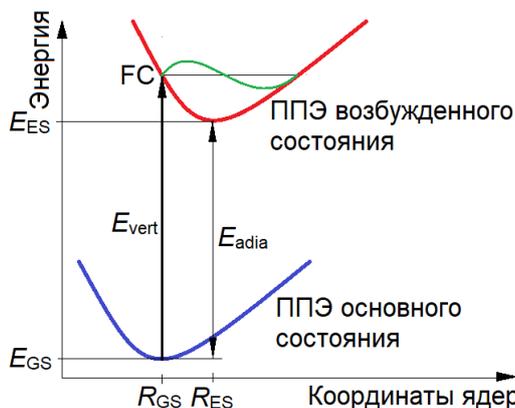


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма вибранный перехода

где  $J$  – матрица Душинского,  $K$  – вектор сдвига. Выражения для  $J$  и  $K$  зависят от модели электронного перехода (адиабатический или вертикальный) и уровня аппроксимации (считаются ли ППЭ основного и возбужденного состояний одинаковыми (рис. 2) или нет).

Переход от нестационарного подхода к стационарному осуществляется путем замены суммирования по состояниям интегрированием по времени. Для этого функция распределения Дирака  $\delta$  в (1) заменяется выражением  $\delta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt$ . В конечном итоге спектр поглощения вычисляется как преобразование Фурье следа экспоненциального оператора:

$$I = \alpha' \omega \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) e^{i(\omega_{\text{adia}} - \omega)t} dt, \quad (4)$$

где  $\alpha' = \frac{\alpha}{Z}$ ,  $Z = \prod_{i=1}^N \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right) \right]^{-1}$  – полная больцмановская населенность колебательных уровней основного состояния,  $\omega_{\text{adia}} = \frac{E_{\text{adia}}}{\hbar}$ ,  $E_{\text{adia}}$  – адиабатическая энергия (разность энергий основных колебательных состояний основного состояния) и возбужденные электронные состояния, рис. 2),  $\chi(t)$  – колебательная волновая функция. Моделировалась температура  $T=298$  К. Для численного интегрирования (4) использовались  $2^{18}$  шагов и временной интервал  $\Delta t = 2^{18} \times 10^{-17} = 2,62 \times 10^{-12}$  с. Для уширения полос использовались гауссианы с полушириной на полувысоте  $\text{HWHM} = 400 \text{ см}^{-1}$ , которая выбиралась таким образом, чтобы расчетный спектр лучше всего соответствовал экспериментальному.

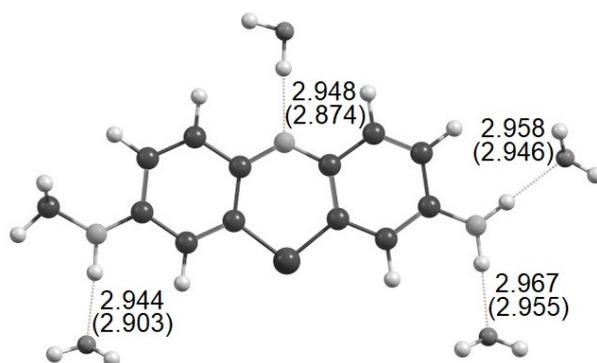
Спектр рассчитывался с использованием модели адиабатического гессиана, в которой основное и возбужденное состояния рассматриваются с одним основанием, а гармонические ППЭ рассчитываются вблизи их равновесной геометрии ( $R_{\text{GS}}$  и  $R_{\text{ES}}$ , соответственно, на рис. 2). Первые производные электронных моментов перехода по координатам  $\frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i}$  рассчитывались численно. Матрицы силовых констант рассчитывались из аналитических градиентов. Использовался базисный набор Поупла 6-31++G(d,p). Визуализация расчетных структур, электронной плотности и электростатических потенциалов проводилась с помощью программы Gaussview.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

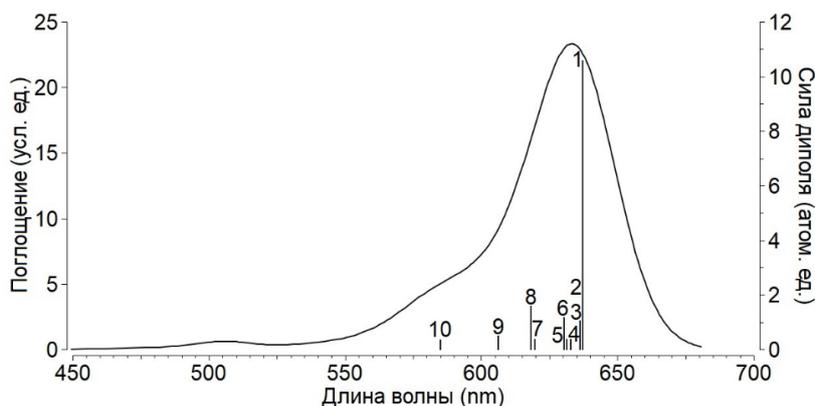
Расчетная структура комплекса «АС+4H<sub>2</sub>O» представлена на рисунке 3. Согласно нашим расчетам, водородные связи АС с водой в возбужденном состоянии сильнее, чем в основном, что проявляется в их укорочении. Явление усиления водородных связей с растворителем при фотовозбуждении различных органических молекул было впервые обнаружено Zhao и Nan (см., например, [24]).

Вибронный спектр поглощения системы «АС+4H<sub>2</sub>O» показан на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, расчетный максимум поглощения находится на  $\lambda_{\text{vibron}} = 633 \text{ нм}$ , в то время как экспериментальный спектр имеет  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$ . Эта же величина была также получена нами теоретически в [20] для одиночной молекулы АС на том же уровне теории X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD. При этом форма спектра остается практически такой же. В частности, у спектра сохраняется коротковолновое плечо, обусловленное вибранными переходами № 8...10 (табл. 1). Таким образом, четыре сильные водородные связи молекулы красителя с его ближайшей гидратной оболочкой вызывают длинноволновый (батохромный сдвиг) максимума поглощения на 13 нм. Эта закономерность имела место при расчете энергий вертикальных переходов профлавина в воде [25]. Ее можно объяснить следующим образом. Поскольку энергия взаимодействия с молекулами воды для АС в возбужденном состоянии больше, чем в основном, ППЭ возбужденного состояния расположена ниже, чем при неявном задании водного окружения (рис. 2). Сближение ППЭ основного и возбужденного состояний приводит к уменьшению значений  $E_{\text{adia}}$  и  $E_{\text{vert}}$  и, как следствие, к увеличению  $\lambda_{\text{vibron}}$ .



**Рисунок 3.** Расчетная структура гидратного комплекса АС с четырьмя молекулами воды. Прочные водородные связи показаны пунктирными линиями. Их длины в Å (расстояния между тяжелыми атомами) указаны для основного и равновесного возбужденного (в скобках) состояний



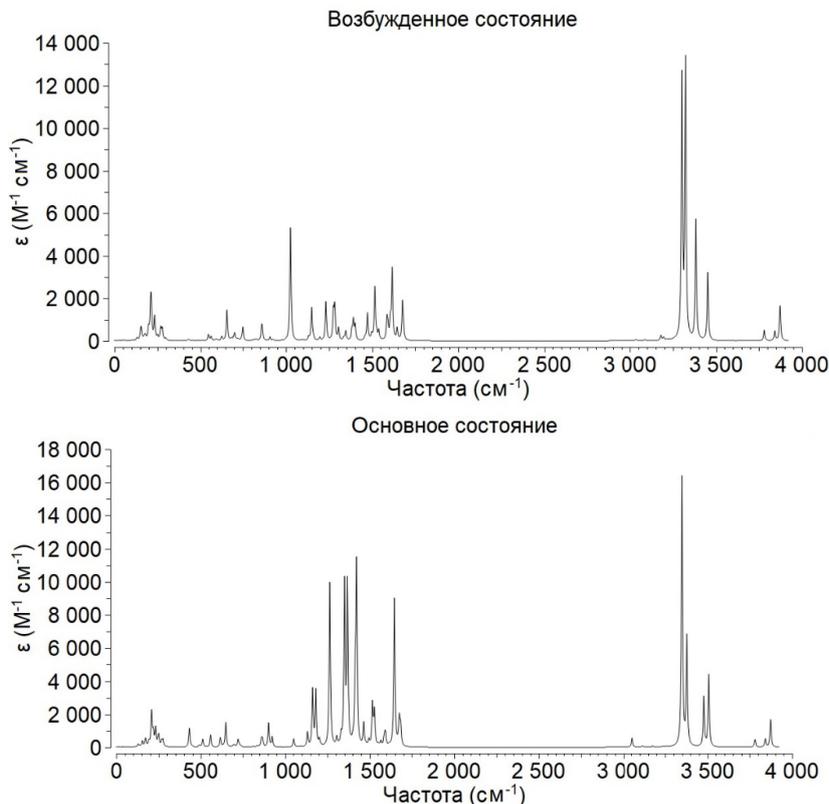
**Рисунок 4.** Расчетный спектр поглощения гидратного комплекса «АС+4Н<sub>2</sub>О». Вертикальными линиями показаны силы диполя вибронных переходов из таблицы 1.

**Таблица 1.** Вибронные переходы поглощения в комплексе «АС+4Н<sub>2</sub>О»

№	Переход	$\lambda$ (нм)	$E$ (эВ)	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$I$	$p$ (атом. ед.)	Описание колебаний
1	$0_0 \rightarrow 0^0$	637	1,95	0	137000	10,6	-
2	$0_0 \rightarrow 2^1$	636	1,95	26,9	7065	0,544	Крутильные колебания хромофора вдоль его длинной оси
3	$0_0 \rightarrow 3^1$	636	1,95	29,1	13570	1,05	Маятниковые колебания молекул воды в плоскости хромофора
4	$0_0 \rightarrow 12^1$	633	1,96	114	4644	0,356	Изгибные колебания хромофора в его плоскости
5	$0_0 \rightarrow 15^1$	631	1,96	150	4688	0,359	Сжатие-растяжение водородных связей
6	$0_0 \rightarrow 20^1$	630	1,97	173	15330	1,17	Маятниковые колебания аминотильной группы в плоскости хромофора
7	$0_0 \rightarrow 39^1$	620	2,00	451	4909	0,368	Сжатие-растяжение центрального кольца хромофора вдоль его короткой оси
8	$0_0 \rightarrow 40^1$	618	2,01	486	20960	1,57	
9	$0_0 \rightarrow 55^1$	606	2,05	807	6434	0,472	Сдвиговые колебания боковых колец хромофора
10	$0_0 \rightarrow 81^1$	585	2,12	1402	4790	0,339	Сжатие-растяжение боковых колец хромофора

$\lambda$  – длина волны перехода,  $E$  – его энергия,  $\nu$  – соответствующая частота колебания в возбужденном состоянии,  $I$  – интенсивность,  $p$  – сила диполя.

Расчетные ИК спектры системы «АС+4Н<sub>2</sub>О» в основном и возбужденном состояниях показаны на рисунке 5.



**Рисунок 5.** Теоретические спектры колебаний гидратного комплекса «АС+4Н<sub>2</sub>О»

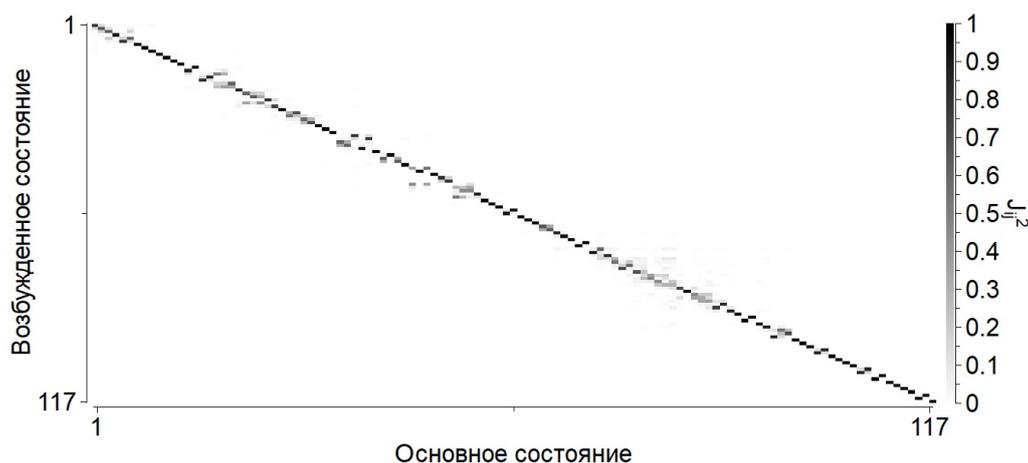


Рисунок 6. Матрица Душинского для системы «АС+4Н<sub>2</sub>О»

Из рисунка 5 видно, что электронное возбуждение гидратного комплекса существенно влияет на его колебания: значительно возрастает их интенсивность в целом, некоторые из них смещаются по частоте. Эти изменения можно наглядно показать при помощи матрицы Душинского (рис. 6). Количество атомов в системе «АС+4Н<sub>2</sub>О» составляет 41, соответственно, число нормальных мод колебаний  $N=3 \times 41 - 6 = 117$ .

Как и в случае одиночной молекулы АС в неявно заданной водной среде [20], полоса поглощения комплекса «АС+4Н<sub>2</sub>О» в видимой области соответствует синглет-синглетному переходу НОМО→LUMO. Комплекс содержит 166 электронов и, соответственно, 83 занятых молекулярных орбитали (МО). При этом МО №83 является НОМО, а МО №84 – LUMO (рис. 6). Однако, в целом, добавление сильно связанных молекул воды не изменяет существенно конфигураций данных граничных МО. Сумма франк-кондоновских факторов составила 99,85 %, следовательно, вкладом Герцберга-Теллера из (2) можно пренебречь.

При этом два других электронных перехода в видимой области спектра имеют очень малые силы осциллятора  $f$ , и поэтому практически не вносят вклада в спектр поглощения (табл. 2).

Изменение  $\Delta\rho$  электронной плотности при возбуждении гидратного комплекса (рис. 8) показывает, что фотоиндуцированный перенос заряда имеет весьма сложный характер, и затрагивает практически всю молекулу красителя – как хромофор, так и боковые группы. Однако наибольшее перераспределение заряда все же происходит в центральном кольце хромофора. Интересно отметить, что из четырех сильно связанных с красителем молекул воды заметная поляризация при фотовозбуждении АС имеет место только для одной – образующей водородную связь с гетероциклическим атомом кислорода О9 в центральном кольце хромофора (рис. 8 сверху). Данный атом претерпевает значительное изменение электронной плотности.

Карта распределения электростатического потенциала по ван-дер-ваальсовской поверхности гидратного комплекса в равновесном возбужденном состоянии показана на рисунке 9. Из нее следует, что при фотовозбуждении положительный заряд системы локализован на ее боковых кольцах и связанных с боковыми группами молекулах воды, а отрицательный – на центральном кольце и связанной с ним молекулой воды.

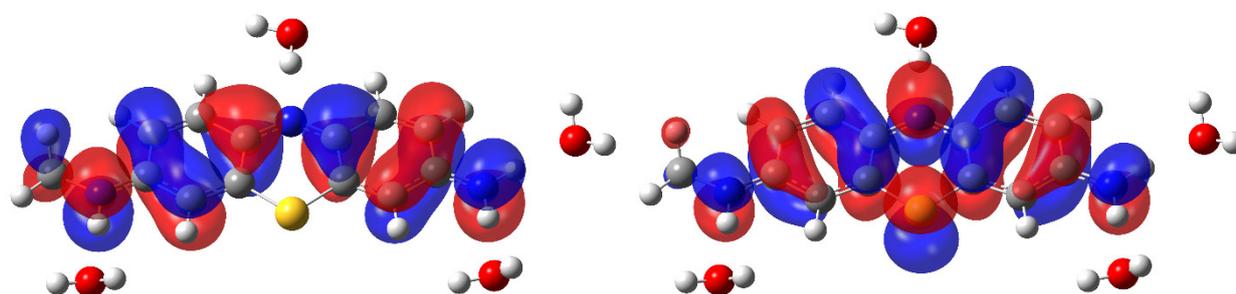
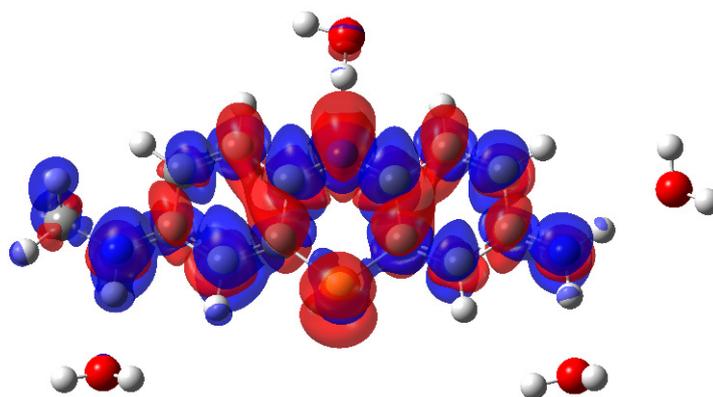


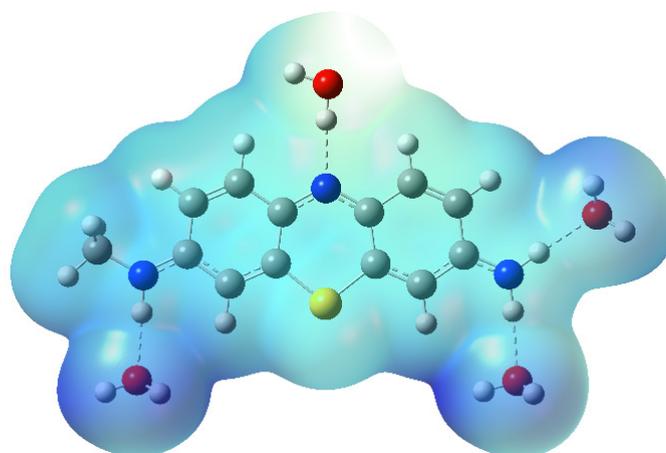
Рисунок 7. Граничные МО системы «АС+4Н<sub>2</sub>О», между которыми происходит рассматриваемый электронный переход: НОМО (слева) и LUMO (справа)

Таблица 2. Три наиболее низкоэнергетичных электронных перехода в системе «АС+4Н<sub>2</sub>О»

№	Переход	$\lambda_{\text{vert}}$ , нм	$E_{\text{vert}}$ , эВ	$f$	Задействованные МО
1	$S_0 \rightarrow S_1$	599	2,07	1,36	НОМО→LUMO
2	$S_0 \rightarrow S_2$	489	2,53	0,0236	(НОМО-1)→LUMO
3	$S_0 \rightarrow S_3$	342	3,63	0,0022	(НОМО-4)→LUMO



**Рисунок 8.** Разность  $\Delta\rho$  электронных плотностей во франк-кондоновском и основном состояниях комплекса «АС+4Н<sub>2</sub>О». Положительные значения  $\Delta\rho$  показаны красным цветом, отрицательные – синим



**Рисунок 9.** Карта распределения электростатического потенциала по ван-дер-ваальсовской поверхности системы «АС+4Н<sub>2</sub>О» (равновесное возбужденное состояние). Более темный синий цвет соответствует большому значению положительного потенциала

## ВЫВОДЫ

Явное задание четырех молекул воды, образующих сильные водородные связи с молекулой АС, вызывает батохромный сдвиг максимума и расчетного спектра поглощения в целом на 13 нм. При этом форма теоретического спектра, в частности его вибронного плеча, при таком комбинированном задании водного окружения практически не изменяется. Фотовозбуждение вызывает существенные изменения в ИК спектре молекулы красителя. Фотоиндуцированное перераспределение электронной плотности носит весьма сложный характер и охватывает практически всю молекулу красителя – как хромофор, так и боковые группы. Однако из четырех связанных молекул воды существенно поляризуется только одна – локализованная вблизи гетероциклического атома кислорода. Согласно расчетам, в возбужденном состоянии положительный заряд гидратного комплекса локализуется на боковых кольцах хромофора, боковых группах и связанных с ними трех молекулах воды, а отрицательный – на центральном кольце хромофора и связанной с ним четвертой молекулой воды.

### Список литературы / References:

1. Marshall P.N. The composition of stains produced by the oxidation of Methylene Blue. *Histochem. J.*, 1976, vol. 8, pp. 431-442.
2. Penney D.P., Powers J.M., Frank M., Willis C., Churukian C. Analysis and testing of biological stains – The Biological Stain Commission Procedures. *Biotech. Histochem.*, 2002, vol. 77, pp. 237-275.
3. Jana A.K., Bhowmik B.B. Enhancement in power output of solar cells consisting of mixed dyes. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1999, vol. 122, pp. 53-56.
4. Orak I., Turut A., Toprak M. The comparison of electrical characterizations and photovoltaic performance of Al/p-Si and Al/Azure C/p-Si junctions devices. *Synthetic Metals*, 2015, vol. 200, pp. 66-73.
5. Nakaminami T., Kuwabata S., Yoneyama H. Electrochemical Oxidation of Cholesterol Catalyzed by Cholesterol Oxidase with Use of an Artificial Electron Mediator. *Anal. Chem.*, 1997, vol. 69, pp. 2367-2372.

6. Bandyopadhyay P., Basu R., Das S., Bhar D.S., Manchanda R., Nandy P. Enhancement of Quantum Efficiency of a Dye-Sensitized Electrochemical Cell by using Triturated Zinc Oxide Mixed with Two Organic Dyes, Azure C and Rose Bengal. *Int. J. High Dilution Res.*, 2017, vol. 16, pp. 1-6.
7. Gowda A.T., Gowda N.M.M., Gowda H.S., Rangappa K.S. Application of Azure C for the Extractive Spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Penicillin. *J. Pharm. Methods*, 1985, vol. 13, pp. 275-280.
8. Gowda A.T., Gowda N.M.M., Rangappa K.S. Spectrophotometric Determination of Saccharin in Soft Drinks and Pharmaceuticals. *Anal. Lett.*, 1984, vol. 17, pp. 2129-2140.
9. Das S., Islam M., Jana G.C., Patra A., Jha P.K., Hossain M. Molecular binding of toxic phenothiazinium derivatives, azures to bovine serum albumin: a comparative spectroscopic, calorimetric, and in silico study. *J. Mol. Recognit.*, 2017, e2609.
10. AlRammahi D.Y., Waheeb A.Z. Removal of Azure C Dye from Aqueous Solution Using Natural Clay Adsorbent. *Int. J. Sci. Res.*, 2016, vol. 5, pp. 1110-1113.
11. Narband N., Uppal M., Dunnill C.W., Hyett G., Wilson M., Parkin I.P. The interaction between gold nanoparticles and cationic and anionic dyes: enhanced UV-visible absorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, pp. 10513-10518.
12. Narband N. *Nanoparticles and photosensitisers; their interactions and antibacterial properties*, PhD Thesis, University College London, 2009.
13. Chakraborty A., Ali M., Saha S.K. Molecular interaction of organic dyes in bulk and confined media, *Spectrochim. Acta A*, 2010, vol. 75, pp. 1577-1583.
14. Marban G., Vu T.T., Valdes-Solis T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. *Appl. Catal. A*, 2011, 402, pp. 218-223.
15. AlShamsi H.A.H., Hamza A.T. Degradation of Thiazine Dyes Azure B and C by Sonolysis, Sonophotolysis and Sonocatalysis. *Asian J. Chem.*, 2015, 27, pp. 1935-1940. DOI: 10.14233/ajchem.2015.18842
16. Mills A., Hazafy D., Parkinson J., Tuttle T., Hutchings M.G. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes Pigments*, 2011, vol. 88, pp. 149-155.
17. Havelcova M., Kubat P., Nemcova I. Photophysical properties of thiazine dyes in aqueous solution and in micelles. *Dyes Pigments*, 2000, vol. 44, pp. 49-54.
18. Bertolotti S.G., Previtali C.M. The excited states quenching of phenothiazine dyes by p-benzoquinones in polar solvents. *Dyes Pigments*, 1999, vol. 41, pp. 55-61.
19. McKamey M.R., Spitznagle L.A. Chromatographic, Mass Spectral, and Visible Light Absorption Characteristics of Toluidine Blue O and Related Dyes. *J. Pharm. Sci.*, 1975, vol. 64, pp. 1452-1456.
20. Kostjukova L.O., Leontieva S.V., Kostjukov V.V. Vibronic absorption spectrum and electronic properties of Azure C in aqueous solution: TD-DFT study. *Theor. Chem. Acc.*, 2021, vol. 140, p. 114.
21. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, pp. 6378-6396.
22. Fleming S., Mills A., Tuttle T. Predicting the UV-vis spectra of oxazine dyes. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011, vol. 7, pp. 432-441.
23. Xu X., Goddard W.A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 2004, vol. 101, pp. 2673-2677.
24. Zhao G.J., Han K.L. Effects of hydrogen bonding on tuning photochemistry: Concerted hydrogen-bond strengthening and weakening. *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, pp. 1842-1846.
25. Qin Z., Lib X., Zhou M. A Theoretical Study on Hydrogen-Bonded Complex of Proflavine Cation and Water: The Site-dependent Feature of Hydrogen Bond Strengthening and Weakening. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2014, vol. 61, pp. 1199-1204.
26. Condon E.U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, pp. 858-872.
27. Baiardi A., Bloino J., Barone V. General Time Dependent Approach to Vibronic Spectroscopy Including Franck-Condon, Herzberg-Teller, and Duschinsky Effects. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, vol. 9, pp. 4097-4115.
28. Herzberg G., Teller E. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, 1933, vol. 21, pp. 410-446.
29. Santoro F., Lami A., Improta R., Bloino J., Barone V. Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the Duschinsky and Herzberg-Teller effect: The Qx band of porphyrin as a case study. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 128, p. 224311.
30. Duschinsky F. The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle. *Acta Physicochim.*, URSS, 1937, vol. 7, p. 551.

## PHOTOEXCITATION OF AZURE C DYE IN AQUEOUS SOLUTION: A THEORETICAL ANALYSIS

Kostjukova L.O.<sup>1</sup>, Voronin D.P.<sup>2</sup>, Rybakova K.A.<sup>2</sup>, Savchenko E.V.<sup>2</sup>, Kostjukov V.V.<sup>2</sup><sup>1</sup> Nakhimov Black Sea Higher Naval School*Dybenko st. 1a, Sevastopol, 299028, Russia*<sup>2</sup> Sevastopol State University*Universitetskaya, st. 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: viktorkostukov@gmail.com*

**Abstract.** Using the time-dependent density functional theory at the X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD level, the vibronic absorption spectrum of the thiazine dye Azure C (AC) in an aqueous solution was calculated. This study is a logical continuation of the previously published work [20], in which the water environment of AC was set implicitly in the continuum approximation using the SMD model. In the present work, we used a combined setting of the aqueous environment: four water molecules were explicitly described, forming strong hydrogen bonds with a dye molecule; the rest of the aqueous medium was set implicitly, also by the SMD method. This approach was used to elucidate the effect of site-specific interactions with a solvent on both the ground and excited states of the dye molecule and on the transition between them (solvatochromism). The reverse effect of excitation of the AC molecule on its nearest hydration shell was also of interest. Calculations have shown that there is an increase in these H-bonds upon photoexcitation of the dye. In this case, the maximum of the vibronic absorption spectrum AC undergoes a bathochromic shift by 13 nm. These results were analyzed from the point of view of the solvatochromic theory. Frontier molecular orbitals, between which an electronic transition occurs, and maps of the distribution of electron density and electrostatic potential of the ground and excited states of the "AC+4H<sub>2</sub>O" system have been built. The photoinduced polarization of the dye molecule was analyzed.

**Key words:** *azure C, aqueous solution, excited state, vibronic absorption spectrum, solvatochromism, hydrogen bond, time-dependent density functional theory.*