

СОЛЬВАТОХРОМІЯ БАРВНИКА НІЛЬСЬКИЙ ЧЕРВОНИЙ. TD-DFT РОЗРАХУНКИ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ

І. В. Христенко^а, В. В. Іванов^б

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи 4, Харків, 61022, Україна

a) ✉ khristenko@karazin.ua

 <https://orcid.org/0000-0001-7227-8333>

b) ✉ vivanov@karazin.ua

 <https://orcid.org/0000-0003-2297-9048>

В роботі розглянуто проблему теоретичного (квантово-хімічного) опису електронних спектрів поглинання і, зокрема, сольватохромії, відомого барвника Нільського Червоного. В особливості розглянуто питання щодо використання часовозалежної теорії функціоналу густини TD-DFT. В роботі досліджено низку популярних функціоналів, яка включає B3LYP, CAM-B3LYP, M06-L, M06-2X, PBE, BMK та wB97XD. Використовувався стандартний базис АО із поляризаційними і дифузними функціями – 6-31+G(d,p). Для опису ефектів середовища, розглянуто три поширені моделі, що ґрунтуються на поляризаційно-континуальному підході. Серед них метод заданого стану (*State Specific, SS*), метод лінійного відгуку (*Linear Response, LR*) і так звана універсальна сольватаційна модель (*Solvation Model Density, SMD*). Встановлено, що загалом основна маса функціоналів здатна якісно описати спектральні властивості барвника. Для дослідженої системи найкращі результати опису ефектів сольватації було досягнуто в рамках методу SMD в функціоналах M06-L та B3LYP.

Ключові слова: Нільський червоний, теорія функціоналу густини, функціонал густини, ефекти середовища.

Барвники бензо[α]феноксазинового ряду (рис. 1, А) привертають увагу дослідників завдяки своїм оптичним властивостям та їх ліпофільній природі. Компактна ароматична структура забезпечує потужну флуоресценцію та фотостабільність, що і обумовлює їх широкий спектр використання в біохімічних та медичних дослідженнях. [1-4] Починаючи з 1896 року, коли Richard Möhlau та Karl Uhlmann, [5] повідомили про синтез оксазинових барвників, продовжується робота по створенню синтетичних барвників даного ряду. [2-3,6].

Серед представників даного класу сполук, одним із найбільш важливих у практичному сенсі, є Нільський червоний (*Nile Red, NR*, рис. 1, В). Він знайшов використання в різних галузях науки і техніки – при фарбуванні клітин та тканин для візуалізації та дослідження клітинних процесів; в практиці хімічного аналізу, в харчовій промисловості тощо [2,7-8]. Молекула NR, на відміну від деяких інших представників цього ряду барвників, не має загального заряду, у водному середовищі має незначну розчинність та не проявляє флуоресценції, але інтенсивно флуоресцює і має високий квантовий вихід в апротонних середовищах. Хромофор NR чутливий до зміни полярності середовища та діелектричної проникності.

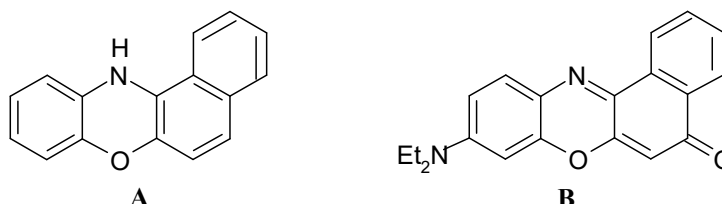


Рис. 1. Структура бензо[α]феноксазинових барвників (А - бензо[α]феноксазин, В – нільський червоний)
Fig. 1. Structure of benzo[α]phenoxazine dyes (A - benzo[α]phenoxazine, B - Nile red)

Залежність оптичних властивостей барвника від природи розчинника робить його перспективним зондом для аналізу різних середовищ. При цьому суттєва різниця у взаємодії барвника із зовнішнім середовищем різної природи, веде до певних, виражених, проявів со-

льватохромії **NR**, що потребує дослідження адекватності розрахункових квантово-хімічних методів опису спектральних властивостей.

В представленій роботі було проведено дослідження оптичного поглинання **NR** в ряду розчинників та розрахунки відповідних спектральних характеристик барвника. Основна мета роботи полягала в порівнянні результатів розрахунку сольватохромних зсувів, отриманих різними методами на основі теорії функціонала густини (*Density Functional Theory*, DFT). Було розглянуто ряд функціоналів DFT – B3LYP, CAM-B3LYP, PBE, M06-2x, M06-L, BMK, та wB97XD, які зазвичай використовують в спектральних дослідженнях. Електронно-збуджені стани розраховувались в рамках так званої часово-залежної теорії DFT (*Time Dependent DFT*, TD-DFT) [9, 10]. Перед TD-DFT розрахунками проводилась повна оптимізація геометрії **NR** в заданому функціоналі. Для розрахунків було обрано базис 6-31+G(d,p), який, згідно нашим попередніми оцінкам, продемонстрував добру узгодженість із експериментальними даними і стабільність результатів розрахунку відносно переходу до більш розвиненого базису. Так, для розрахунку B3LYP/6-31+G(d,p)/SMD¹ (розчинник – етанол) отримали довжину хвилі поглинання $\lambda=530$ нм, тоді як для B3LYP/6-31++G(2d,2p)/SMD $\lambda=527$ нм.

Усі розрахунки було проведено за допомогою програмного комплексу Gaussian 09 [11]. Для автоматизації розрахунків створено програму на скриптовій мові Python-3, яка дозволяє одночасно провести розрахунки в повному наборі розчинників і функціоналів.

Для урахування ефектів середовища в роботі використали поляризаційно-континуальну модель (*polarizable-continual model*, PCM), в рамках якої розчинник розглядається як ізотропне середовище, що характеризується набором макрохарактеристик. Для розрахунку спектральних властивостей, при наявності середовища, використано метод лінійного відгуку (*Linear Response*, LR) та метод заданого стану (*State Specific*, SS) [12,13]. Загальною рисою цих підходів є початковий PCM-розрахунок основного стану. При цьому в основному стані геометрія є оптимізованою, і, у купі з електронним розподілом, рівноважна із середовищем. При розрахунках швидких процесів електронних збуджень внесок в енергію збудження визначається «нерівноважними» ефектами, які пов'язані із електронною поляризацією.

В звичайній теорії LR, для опису швидких ефектів релаксації розчинника за рахунок зміни електронного розподілу розчиненої речовини, використовують підхід, який є загальним для усіх можливих станів. Цей підхід наближено включає внесок в енергію збудження за рахунок дисперсійних ефектів «барвник – розчинник». Відзначимо, що існує також коригований LR підхід (cLR) який точніше ураховує дисперсійні складові [12]. cLR програмно реалізовано в пізніших версіях Gaussian.

Натомість, в методі SS, для кожного стану, розраховується індивідуальний потенціал реактивного поля, який ураховує дисперсійні складові [13,14]. Такий підхід веде до «зовнішнього» ітераційного циклу, що включає послідовність розрахунків «основний стан – збуджений стан» для того щоб отримати електронний розподіл у заданому збудженому стані, який, в свою чергу, є узгодженим із поляризованим середовищем. Метод SS вимагає значних комп'ютерних ресурсів у порівнянні з LR.

В роботі також використовували сучасну популярну «*Solvation Model Density*» (SMD) PCM модель [15,16]. Модель SMD позиціонується, як універсальна сольватаційна модель в якій, серед інших особливостей, використовується повна карта електронної густини розчиненої речовини, а не лише визначення часткових атомних зарядів. Серед параметрів моделі SMD крім діелектричних сприйнятливостей розчинник характеризується також поверхневим натягом та параметрами кислотності та основності. Ми використовували SMD в варіанті LR.

Загалом, було розглянуто тридцять розчинників. Їх набір, із відповідними макрохарактеристиками ($\epsilon_0, \epsilon_\infty = n^2$), а також енергії електронного збудження **NR** $E(T)$, ккал/моль представлено в табл. 1. Діелектричні параметри, які наведені в таблиці, було вилучено з результатів розрахунків програми Gaussian 09, експериментальні дані щодо енергій поглинання **NR** були взяті з роботи [17].

Результати розрахунків поглинання, $E(T)$, в різних функціоналах та методах урахування ефектів розчинника, було зіставлено з експериментальними даними. Відповідні статистичні дані сконцентровано в табл. 2. Серед них представлено коефіцієнт детермінації за Пірсоном (R^2),

¹ Пояснення щодо методу SMD дивись нижче.

стандартне відхилення (SD) та коефіцієнт асиметрії (*Asymm*). Останню величину було розраховано за формулою:

$$Asymm = \sum_i^N (E(T)_i^{exp} - E(T)_i^{theor}) / N \quad (1)$$

де $E(T)_i^{exp}$ та $E(T)_i^{theor}$ – експериментальна та розрахована енергія збудження відповідно для i -того розчинника (ккал/моль), N – об'єм вибірки розчинників. Очевидно, що близька до нуля величина *Asymm* вказує на збалансованість розрахункової похибки відносно переоцінки та недооцінки теоретичних значень.

Таблиця 1. Розчинники, їх діелектричні макрохарактеристики і експериментальні дані щодо енергій електронних збуджень **NR** у відповідних розчинниках

Table 1. Solvents, their dielectric macrocharacteristics and experimental data on the energies of **NR** electronic excitations in the corresponding solvents

№	Розчинник	ϵ_0	n^2	$E(T)$, ккал/моль
1	n-Pentane	1.8371	1.842806	59.12
2	n-Hexane	1.89	1.375	59.02
3	Cyclohexane	2.02	1.426	58.64
4	Triethylamine	2.3832	1.962801	57.88
5	Benzonitrile	25.592	2.337535	52.44
6	Diethylether	4.24	1.829527	56.68
7	Dioxane	2.2099	2.023222	55.37
8	Tetrahydrofuran	7.4257	1.974025	54.19
9	Acetone	20.493	1.846337	54.00
10	Acetonitrile	35.688	1.806874	53.78
11	NN-Dimethylformamide	37.219	2.04633	52.83
12	Dimethylsulfoxide	46.826	2.007889	52.06
13	2-Methyl-2-propanol	12.47	1.925989	53.29
14	n-Butanol	17.332	1.95804	52.21
15	2-Propanol	19.264	1.897782	53.02
16	Ethanol	24.852	1.852593	52.14
17	Methanol	32.613	1.765709	52.02
18	Formamide	108.94	2.094388	50.51
19	Carbotetrachloride	2.228	2.131892	57.50
20	Nitromethane	36.562	1.909095	52.75
21	Chloroform	4.7113	2.090627	53.18
22	Dichloromethane	8.93	2.028346	53.42
23	Dichloroethane	10.125	2.087447	53.29
24	Mesitylene	2.265	2.2482	56.41
25	Fluorobenzene	5.42	2.156199	53.89
26	Pyridine	12.978	2.27859	52.79
27	Toluene	2.3741	2.238315	54.81
28	Benzene	2.2706	2.253301	54.42
29	Chlorobenzene	5.6968	2.322881	53.34
30	Nitrobenzene	34.809	2.421758	52.25

Із отриманих даних, що представлені в табл. 2, можна бачити що загалом, усі функціонали, демонструють близькі результати для енергій збуджень відповідно до експериментальних даних. Для двох «конкуруючих» методів LR та SS за коефіцієнтом детермінації (критерій R^2) перевагу в точності має метод LR, в той час як за стандартним відхиленням (SD) точнішим є метод SS. За критерієм R^2 SMD виявляється кращим ніж LR та SS.

Таблиця 2. Параметри відповідності розрахованих і експериментальних енергій збудження **NR** в різних розчинниках

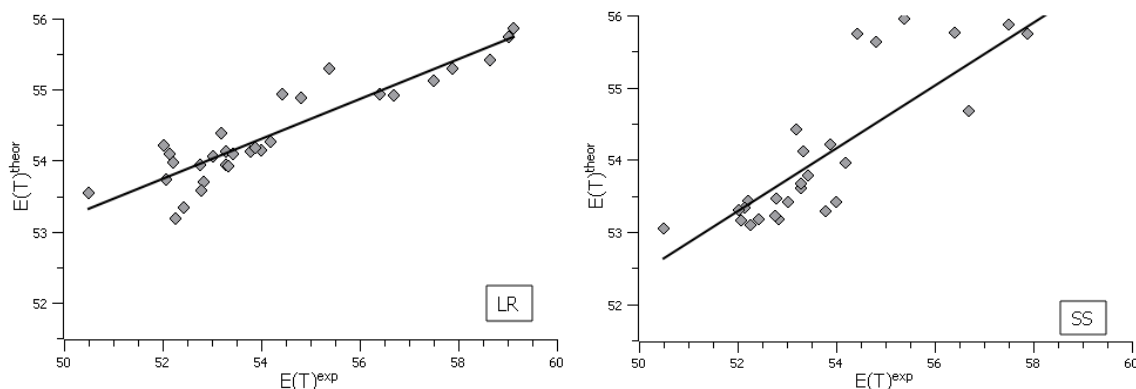
Table 2. Correspondence parameters of calculated and experimental **NR** excitation energies in various solvents

Функціонал	Метод	R ²	SD	<i>Asymm</i>
B3LYP	LR	0.8446	2.3	-1.8
	SS	0.8081	1.8	-1.4
	SMD	0.8880	1.5	-0.9
CAM-B3LYP	LR	0.8417	9.5	-9.5
	SS	0.8141	8.0	-8.0
	SMD	0.8579	8.5	-8.4
BMK	LR	0.8438	7.9	-7.8
	SS	0.8108	6.9	-6.9
	SMD	0.8721	6.9	-6.8
M06-2x	LR	0.8415	9.6	-9.5
	SS	0.8153	7.9	-7.9
	SMD	0.8585	8.5	-8.4
M06-L	LR	0.8347	1.7	-0.1
	SS	0.7779	1.4	0
	SMD	0.8985	1.6	0.63
PBE	LR	0.8448	4.0	-3.7
	SS	0.8082	3.5	-3.3
	SMD	0.8864	3.0	-2.7
wB97XD	LR	0.8418	10.2	-10.2
	SS	0.8133	8.8	-8.8
	SMD	0.8547	9.2	-9.2

За критерієм R² найкращі результати в методі LR отримано в функціоналах B3LYP та PBE, в методі SS – M06-2x, а в методі SMD – M06-L. За критерієм *Asymm* кращі результати отримані в методах LR, SS та SMD відповідно для функціоналів B3LYP, M06-2x та M06-L. Відносно великі від’ємні значення *Asymm* для функціоналів CAM-B3LYP, BMK, M06-2x та wB97XD вказують, у середньому, на переоцінку енергій збуджень.

Зауважимо однак, що результати популярного функціоналу B3LYP доволі близькі до формально «кращого» функціоналу M06-L, хоч дещо і гірші для SMD розрахунків.

Залежності «теорія – експеримент» в функціоналі із найкращими результатами для методу SMD наведено на рис. 2 та в табл. 3. Тут можна бачити, що теоретичні, розраховані в теорії TD-DFT результати $E(T)$, знаходяться в доброму якісному узгодженні із експериментальними даними. Виходячи з рис. 2 можна також принаймні візуально пересвідчитись, що в методі M06-L/SMD точки розташовані близько до лінії регресії. Значна величина R² = 0.8985 та досить малі значення SD = 1.6 та |*Asymm*| = 0.63 в цій серії розрахунків, характеризує метод як найточніший.



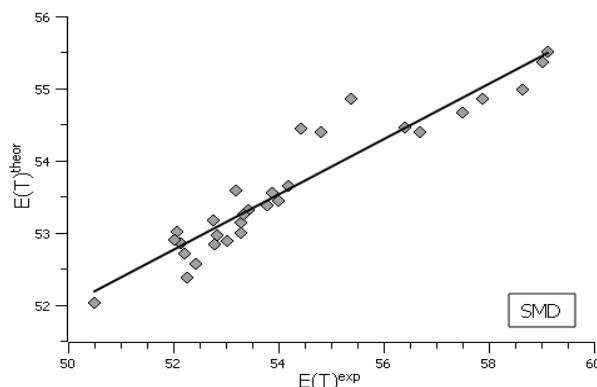


Рис. 2. Якісна картина відповідності розрахованих і експериментальних енергій збуджень в різних моделях урахування розчинника (функціонал M06-L, зліва направо LR та SS, нижче – SMD).

Fig. 2. Qualitative picture of the correspondence between calculated and experimental excitation energies in various models for accounting of the solvent (functional M06-L, from left to right: LR and SS, below – SMD).

Таблиця 3. Регресійні рівняння «теорія – експеримент», що описують енергії збудження **NR** в розчинниках для «кращого» функціоналу M06-L

Table 3. «Theory-experiment» regression equations describing **NR** excitation energies in solvents for the "best" functional M06-L

метод	рівняння	R ²
LR	$E(T)^{theor} = 0.28E(T)^{exp} + 39.12$	0.8347
SS	$E(T)^{theor} = 0.44E(T)^{exp} + 30.57$	0.7779
SMD	$E(T)^{theor} = 0.39E(T)^{exp} + 32.73$	0.8985

Певний інтерес складає також порівняння якості опису сольватохромії методами квантової хімії із явними аналітичними моделями. В таких моделях ураховано поляризацію середовища розчиненою речовиною і відповідне реактивне поле, що діє на розчинену речовину з боку розчинника. Існує ряд альтернативних формул, які описують сольватохромні зсуви в залежності від функції полярності розчинника (*solvent polarity function*, SPF), яка, в свою чергу, є функцією макроскопічних діелектричних параметрів ($\epsilon_0, \epsilon_\infty = n^2$). Низку таких функцій у контексті сольватохромії **NR** було досліджено в [18]. В представленій статті ми використовуємо формулу McRae [19] яку раніше було використано для опису сольватохромних зсувів **NR** [20]:

$$E(T)_{solv} = A_0 + A \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + B \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (2)$$

За результатами наших розрахунків параметрів регресії A_0, A, B , згідно поляризаційної моделі (2), для даних табл. 1 маємо:

$$A_0 = 63.48, \quad A = -32.99, \quad B = -6.83$$

$$R^2 = 0.8590, \quad SD = 0.9 \quad (3)$$

Отже, отримані дані, за якістю апроксимації експериментальних величин, непогано узгоджуються із результатами квантовохімічного моделювання (табл. 3). Відповідне графічне представлення «теорія – експеримент» (рис. 3) для моделі (2) якісно узгоджується із залежностями, що були представлені на рис. 2.

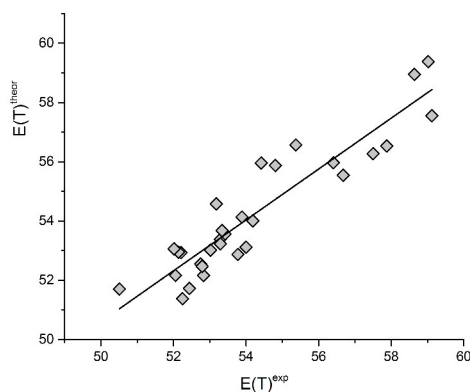


Рис. 3. Залежність «теорія – експеримент» для поляризаційної моделі (2)
 Fig. 3. Dependence «theory - experiment» for the polarization model (2)

Висновки

Не зважаючи на широкий набір квантовохімічних методів, що доступні для сучасних теоретичних досліджень молекулярних систем і комплексів, адекватний опис електронної будови і спектральних властивостей барвників досі є складною задачею. Особливо значною ця проблема проявляється в теорії функціоналу густини, яка є майже єдиним підходом для розрахунків спектральних властивостей великих спряжених барвників. Значна кількість функціоналів, неможливість їх загального ранжування за точністю опису відповідних обмінно-кореляційних ефектів, ускладнюється також необхідністю урахування ефектів середовища. Отже актуальною є задача проведення набору тестових досліджень відповідності розрахункових і експериментальних даних. Представлені в роботі результати DFT-розрахунків барвника нільський червоний, для якого відомий ряд експериментальних даних щодо електронних спектрів поглинання в різних розчинниках, дозволили дослідити характерні особливості поведінки різних функціоналів і методів урахування ефектів середовища. Встановлено зокрема, що якісно близькі результати можна отримати в усіх досліджених функціоналах для методів LR або SS, але найкращі результати для такого класу барвників можуть бути досягнуті в методах M06-L/SMD та B3LYP/SMD. При цьому з'ясувалось, що більш теоретично обґрунтований і складний у розрахунковому сенсі метод SS не дає значного покращення відповідності до експериментальних даних.

Подяки

Робота виконувалась за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проекту «Дизайн та оптимізація функціональних нанодисперсних систем: ліофільні агрегати, біосумісні золі, гібридні матеріали, фотоелектричні перетворювачі», № держреєстрації 0122U001485.

Список літератури

1. Jose J., Burgess K. Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules. *Tetrahedron*. **2006**, *62*, 11021-11037. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.056>
2. Martinez V., Henary M. Nile Red and Nile Blue: application and syntheses of structural analogues. *J. Chemistry a European*. **2016**, *22*, 13764-13782. <https://doi.org/10.1002/chem.201601570>
3. Rong X., Xu Z.-Y., Yan J.-W., Meng Z.-Z., Zhu B., Zhang L. Nile-red-based fluorescence probe for selective detection of biothiols, computational study, and application in cell imaging. *Molecules*. **2020**, *25*, 4718-4731. <https://doi.org/10.3390/molecules25204718>
4. Fam Tk. K., Klymchenko A. S., Collot M. Recent Advances in Fluorescent Probes for Lipid Droplets. *Materials*. **2018**, *11*, 1768. <https://doi.org/10.3390/ma11091768>

5. Möhlau R., Uhlmann K. Zur Kenntniss der Chinazin- und Oxazinfarbstoffe. *Liebigs Annalen der Chemie*. **1896**, 289, 90-130. <https://chemistry-urope.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1896/289/1>
6. Hornum M., Reinholdt P., Zaręba J. K., Jensen B. B., Wüstner D., Samoć M., Nielsen P., Kongsted J. One- and two-photon solvatochromism of the fluorescent dye Nile Red and its CF₃, F and Br-substituted analogues. *Photochemical & Photobiological Sciences*. **2020**, 19, 1382–1391. <https://doi.org/10.1039/D0PP00076K>
7. Erni-Cassola G., Gibson M. I., Thompson R. C., Christie-Oleza J. Lost, but found with Nile red; a novel method to detect and quantify small microplastics (20 µm – 1 mm) in environmental samples. *Environmental Science and Technology*. **2017**, 51(23), 13641-13648. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04512>
8. Sadak O., Sundramoorthy A. K., Gunasekaran S. Highly selective colorimetric and electrochemical sensing of iron (III) using Nile red functionalized graphene film. *Biosensors and Bioelectronics*. **2016**, 89(1), 430-436. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.073>
9. van Faassen M. Time-Dependent Current-Density-Functional Theory for Molecules. *International J. Mod. Physics B*. **2006**, 20 (24), 3419-3463. <https://doi.org/10.1142/S0217979206035679>
10. Ferrer N., Filatov M., Huix-Rotllant M., Londin. Springer International Publishing Switzerland. *Density-Functional Methods for Excited States*. **2016**, 481 p.
11. 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.
12. Cammi R., Cappelli C., Mennucci B., Tomasi J. (2009). Properties of Excited States of Molecules in Solution Described with Continuum Solvation Models. In: Leszczynski, J., Shukla, M. (eds) *Practical Aspects of Computational Chemistry*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2687-3_2
13. Improta R., Barone V., Scalman G., Frisch M. J. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 054103. <https://doi.org/10.1063/1.2222364>
14. Cammi R., Corni S., Mennucci B., Tomasi J. Electronic excitation energies of molecules in solution: State specific and linear response methods for nonequilibrium continuum solvation models *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 104513. <https://doi.org/10.1063/1.1867373>
15. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B*. **2009**, 113, 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
16. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Sorting Out the Relative Contributions of Electrostatic Polarization, Dispersion, and Hydrogen Bonding to Solvatochromic Shifts on Vertical Electronic Excitation Energies. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2829–2844. <https://doi.org/10.1021/ct100267s>
17. Mera-Adasme R., Rezende M. C., Domínguez M. On the physical-chemical nature of solvent polarizability and dipolarity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2020**, 229, 118008. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.118008>
18. Ghanadzadeh Gilani A., Moghadam M., Zakerhamidi M. S. Solvatochromism of Nile red in anisotropic media. *Dyes and Pigments*. **2012**, 92, 1052-1057. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.018>
19. McRae E. G., Theory of solvent effects on molecular electronic spectra. Frequency shifts. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61(5), 562–572. <https://doi.org/10.1021/j150551a012>

20. Zuehlsdorff T. J., Haynes P. D., Payne M. C., Hine N. D. M., Predicting solvatochromic shifts and colors of a solvated organic dye: The example of Nile Red. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 124504. <https://doi.org/10.1063/1.4979196>

Надіслано до редакції 05.10.2022

Прийнято до друку 29.11.2022

I. V. Khristenko, V. V. Ivanov. NILE RED SOLVATOCHROMY. TD-DFT CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL DATA

V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

The problem of theoretical (quantum chemical) description of electronic absorption spectra and, in particular, solvatochromism, for a well-known Nile Red dye has been investigated. In particular, we consider the use of the time-dependent density functional theory TD-DFT. A number of popular functionals have been investigated, including B3LYP, CAM-B3LYP, M06-L, M06-2X, PBE, BMK, and wB97XD. The standard AO basis set with polarization and diffusion functions 6-31+G(d,p) was used. To describe the effects of the media, three common models based on the polarization-continuum approach were considered. These models include the State Specific (SS) method, the Linear Response (LR) method, and the so-called universal solvation model (Solvation Model Density, SMD). It was found that, in general, the bulk of the functionals are able to qualitative description of the spectral properties of the dye. For the studied system, the best results of the solvation effects descriptions were achieved using the SMD method with the M06-L and B3LYP functionals.

Keywords: Nile Red, density functional theory, density functionals, environmental effects.

Received 05.10.2022

Accepted 29.11.2022

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 39 (62), 2022