

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЗБУЖДЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ КРАСИТЕЛЯ ЛАЗУРНОГО А С ВОДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

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: 12.07.2021

**Аннотация.** При помощи нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) на уровне X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD вычислен вибранный спектр поглощения тиазинового красителя лазурного А (Azure A, AA) в водном растворе. Данное исследование является логическим продолжением опубликованной ранее работы [L.O. Kostjukova et al. Int. J. Quantum Chem. (2021) e26662], в которой водное окружение AA задавалось неявно в приближении сплошной среды при помощи модели SMD. В настоящей работе использовалось комбинированное задание водного окружения: явным образом описывались три 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 AA на ее ближайшую гидратную оболочку. Расчеты показали, что имеет место усиление этих Н-связей при фотовозбуждении красителя. При этом максимум вибранный спектр поглощения AA испытывает батохромный сдвиг на 15 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 «AA+3H<sub>2</sub>O». Выполнен анализ фотоиндуцированной поляризации молекулы красителя.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Лазурный А (3-амино-7-(диметиламино)фенотиазин, AA, рис. 1) – тиазиновый краситель, который широко применяется в биологии и медицине для фотодинамической терапии бактериальных инфекций [1,2], окрашивания клеток [3], а также используется в биосенсорах [4,5], солнечных батареях [6,7] и в качестве фотокатализатора [8].

При помощи оптических методов было установлено, что молекула AA способна нековалентно связываться различными молекулярными системами: гликозаминогликанами [9-13], квантовыми точками [14], РНК [15-18], ДНК [19-21] и дезоксирибонуклеопротеином [19], белками [22], глиной [23], циклодесктринами [24], поверхностно-активными веществами [25,26] и наночастицами золота [27] и серебра [28]. Выполнено множество экспериментальных оптических исследований самого AA – агрегации [29-31], полимеризации [32], фото- [33,34] и химической [35,36] деградации, фотофизических свойств в растворах, в том числе, сольватохромизма [37-40], а также на мицеллах [38], электродах [39] и в ПВА-пленках [42]. При этом теоретические исследования фотофизических свойств AA до недавнего времени были представлены всего лишь тремя работами [36,42,43]. В них при помощи нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) были вычислены видимые спектры поглощения красителя в газовой фазе ( $\lambda_{\max}=500$  нм) [42], в ДМФ и в ПВА-матрице [43], а также в водном растворе [36]. В [36] была вычислена энергия возбуждения 555 нм. Рассчитанный в [43] спектр имел максимум на  $\lambda_{\max}\approx 630$  нм, что отлично совпало с экспериментальным значением  $\lambda_{\max}=632$  нм для мономера AA в водном растворе [29]. Однако форма теоретического спектра в [43] существенно отличалась от экспериментальной: коротковолновый склон расчетного пика получился круче длинноволнового, в то время как в экспериментальной

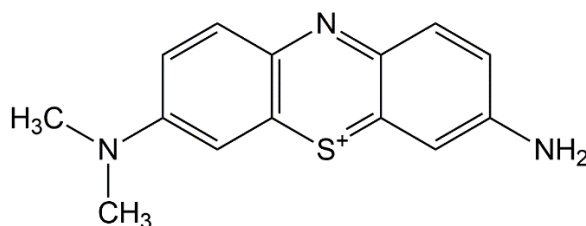


Рисунок 1. Химическая структура лазурного А

полосе поглощения наблюдалась противоположная ситуация. Возможно, причиной такого несоответствия теоретического спектра эксперименту являлся учет в [43] вибронных переходов. Вместе с тем, в специализированных работах было показано, что учет вибронной связи очень важен для корректного воспроизведения электронных спектров органических красителей [44-47]. В недавней работе [48] нами впервые был вычислен вибронный спектр поглощения АА в водном растворе, хорошо совпавший с экспериментальным по положениям главного максимума и плеча. Поскольку АА, как и остальные тиациновые красители, относятся к классу цианинов (т.е. содержат углеродную цепь с атомами азота 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 РСМ (Polarizable Continuum Model). Однако в [48] было показано, что использование модели SMD [49] вместо РСМ позволяет преодолеть это затруднение (впервые этот подход был использован другими авторами [50] для оксазиновых красителей). Наилучшее совпадение расчетного спектра с экспериментальным продемонстрировал функционал X3LYP [51]. Однако влияние сайт-специфических взаимодействий (водородных связей) с водным окружением в [48] 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 [52,53]. Важно также и обратное влияние возбуждения молекулы красителя на ее Н-связи с растворителем. В настоящей работе этот анализ выполнен путем комбинированного задания растворителя: три молекулы воды, образующие сильные Н-связи с молекулой АА, задаются явно (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 вибронный переход (рис. 2).

Согласно принципу Франка-Кондона [54], электронный переход от основного (GS) к возбужденному (ES) состоянию происходит при постоянных координатах ядер растворенной молекулы, а также ядер ближайшей сольватной оболочки (вертикальный переход  $E_{vert}$  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 вибронных спектров однофотонного поглощения использовался обобщенный подход [55], реализованный в программном пакете Gaussian16. Этот метод представляет собой нестационарное обобщение стационарной вибронной спектроскопии, в которой интенсивность вибронного 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:

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

где  $\mathbf{Q}$  – нормальные координаты, взвешенные по массе. Член нулевого порядка в (2) соответствует приближению Франка-Кондона (сильные разрешенные переходы) [54] и поправке первого порядка к подходу Герцберга-

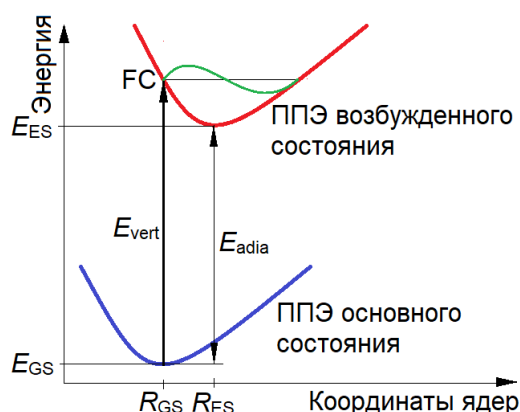


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма вибронного перехода

Теллера (слабые запрещенные переходы) [56]. В настоящей работе для расчета вибронных спектров использовался общий метод Франка-Кондона-Герцберга-Теллера [57].

Расчет электронно-колебательных спектров требует вычисления интегралов перекрытия, которые зависят от нормальных колебательных мод основного и возбужденного состояний. Для интегрирования используется линейное преобразование Душинского [58]:

$$Q_{GS} = JQ_{ES} + K \quad (3)$$

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 (см. 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:

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

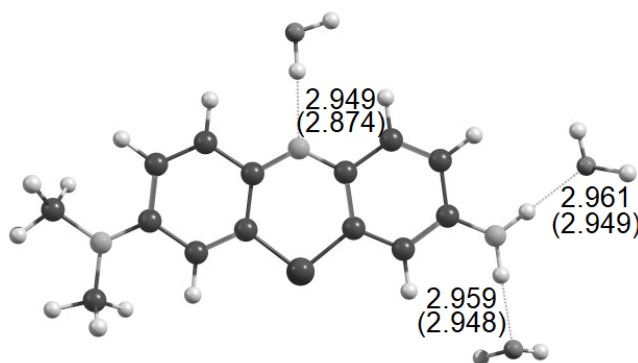
где  $\alpha' = \frac{\alpha}{Z}$ ,  $Z = \prod_{i=1}^N \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right) \right]^{-1}$  – полная больцмановская населенность колебательных уровней основного состояния,  $\omega_{\text{adia}} = \frac{E_{\text{adia}}}{\hbar}$ ,  $E_{\text{adia}}$  – адиабатическая энергия (разность энергий основных колебательных состояний основного состояния) и возбужденные электронные состояния, см. 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 ( $R_{GS}$  и  $R_{ES}$ , 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 «AA+3H<sub>2</sub>O» представлена на рисунке 3. Согласно нашим расчетам, водородные связи AA 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, [52]).

Вибронный спектр поглощения системы «AA+3H<sub>2</sub>O» показан на рисунке 4. Из него видно, что расчетный максимум поглощения находится на  $\lambda_{\text{vibron}} = 647 \text{ нм}$ , в то время как экспериментальный спектр имеет  $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ нм}$ . Эта же величина была также получена нами теоретически в [48] для одиночной молекулы AA на том же уровне теории X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD. При этом форма спектра остается практически такой же. Таким образом, четыре сильные водородные связи молекулы красителя с его ближайшей гидратной оболочкой вызывают длинноволновый (батохромный сдвиг) максимума поглощения на 15 нм. Эта закономерность имела место при расчете энергий вертикальных переходов профлавина в воде [53]. Ее можно объяснить следующим образом.



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

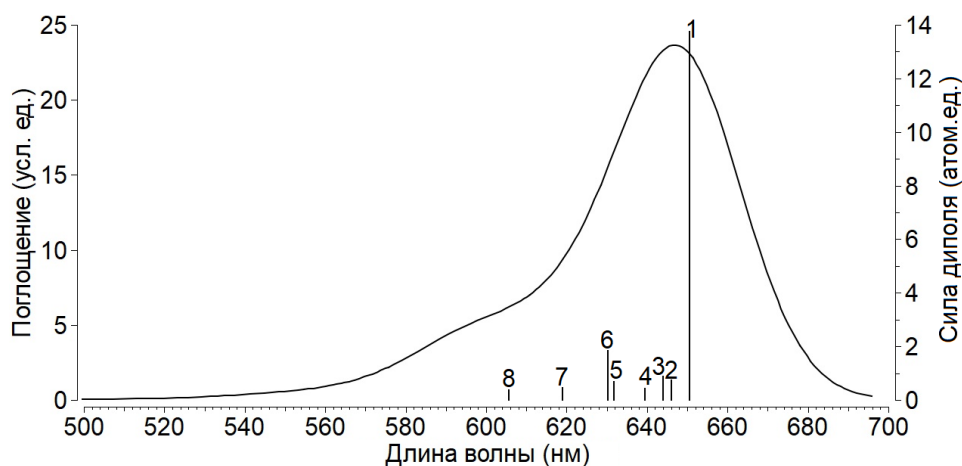


Рисунок 4. Расчетный спектр поглощения гидратного комплекса «AA+3H<sub>2</sub>O». Вертикальными линиями показаны силы диполя вибронных переходов из таблицы 1

Таблица 1. Вибронные переходы поглощения в комплексе «AA+3H<sub>2</sub>O»

№	Переход	$\lambda$ (нм)	$E$ (эВ)	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$I$	$p$ (атом. ед.)	Описание колебаний
1	$0_0 \rightarrow 0^0$	651	1,91	0	174600	13,8	-
2	$0_0 \rightarrow 10^1$	646	1,92	109	9277	0,726	Маятниковые колебания молекул воды в плоскости хромофора
3	$0_0 \rightarrow 14^1$	644	1,93	158	11080	0,865	Крутильные колебания метильной группы
4	$0_0 \rightarrow 26^1$	640	1,94	265	5645	0,437	Изгибные колебания хромофора перпендикулярно его плоскости
5	$0_0 \rightarrow 36^1$	632	1,96	457	8712	0,667	Крутильные колебания хромофора вокруг его длинной оси
6	$0_0 \rightarrow 37^1$	630	1,97	498	24110	1,84	Изгибные колебания хромофора вдоль его длинной оси
7	$0_0 \rightarrow 51^1$	619	2,00	784	5979	0,448	
8	$0_0 \rightarrow 67^1$	606	2,05	1142	4892	0,359	Сдвиговые колебания хромофора в его плоскости

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

Поскольку энергия взаимодействия с молекулами воды для AA 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  $E_{adia}$  и  $E_{vert}$  и, как следствие, к увеличению  $\lambda_{vibron}$ .

Расчетные ИК спектры системы «AA+3H<sub>2</sub>O» в основном и возбужденном состояниях показаны на рисунке 5.

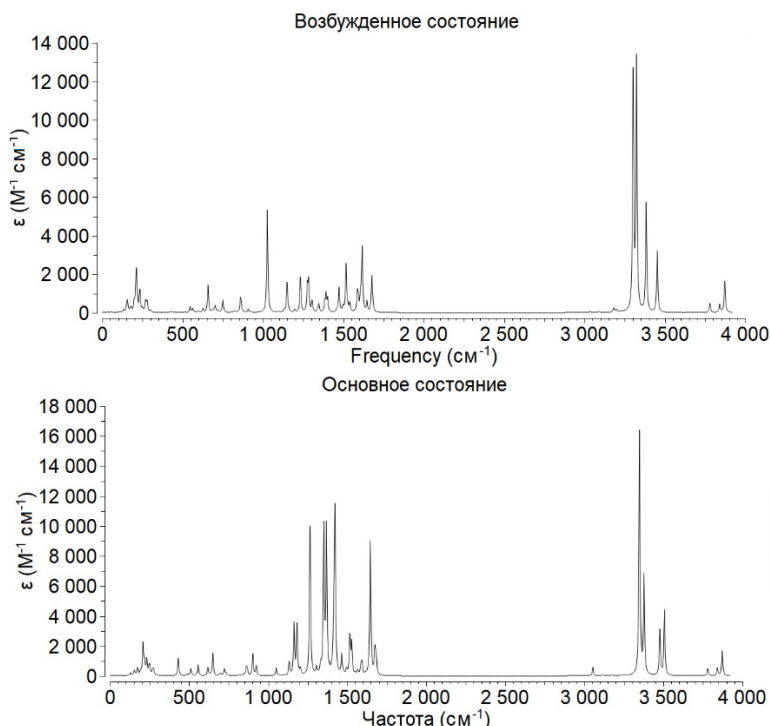


Рисунок 5. Теоретические спектры колебаний гидратного комплекса «AA+3H<sub>2</sub>O»

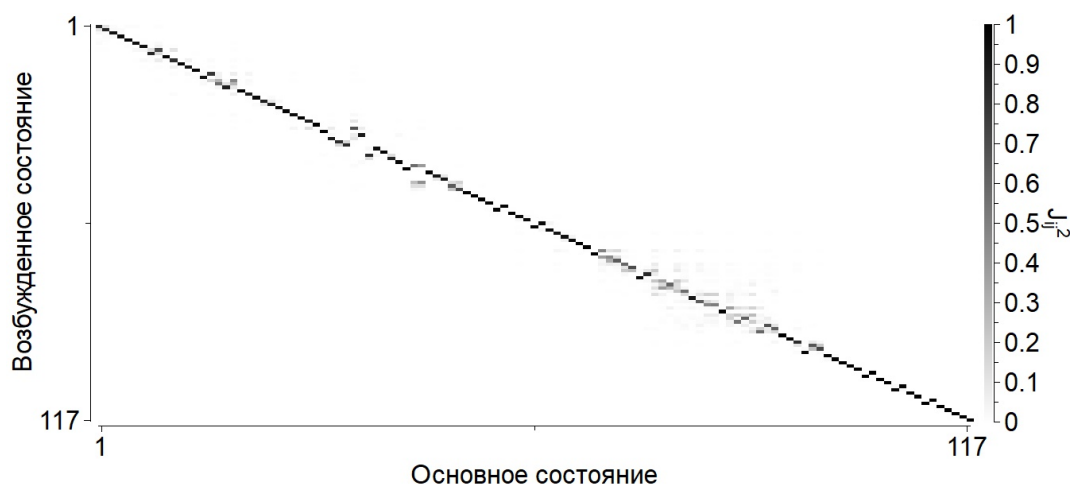


Рисунок 6. Матрица Душинского для системы «AA+3H<sub>2</sub>O»

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 «AA+3H<sub>2</sub>O» составляет 41, соответственно, число нормальных мод колебаний  $N=3 \times 41 - 6 = 117$ .

Как и в случае одиночной молекулы AA в неявно заданной водной среде [48], полоса поглощения комплекса «AA+3H<sub>2</sub>O» в видимой области соответствует синглет-синглетному переходу HOMO→LUMO. Комплекс содержит 164 электрона и, соответственно, 82 занятых молекулярных орбитали (МО). При этом МО №82 является HOMO, а МО №83 – LUMO (рис. 6). Однако, в целом, добавление сильно связанных молекул воды не изменяет существенно конфигураций данных граничных МО. Сумма франк-кондоновских факторов составила 99,87 %, 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 AA имеет место только для одной – образующей водородную связь с гетероциклическим атомом кислорода O9 в центральном кольце хромофора (см. рис. 8 сверху). Данный атом претерпевает значительное изменение электронной плотности.

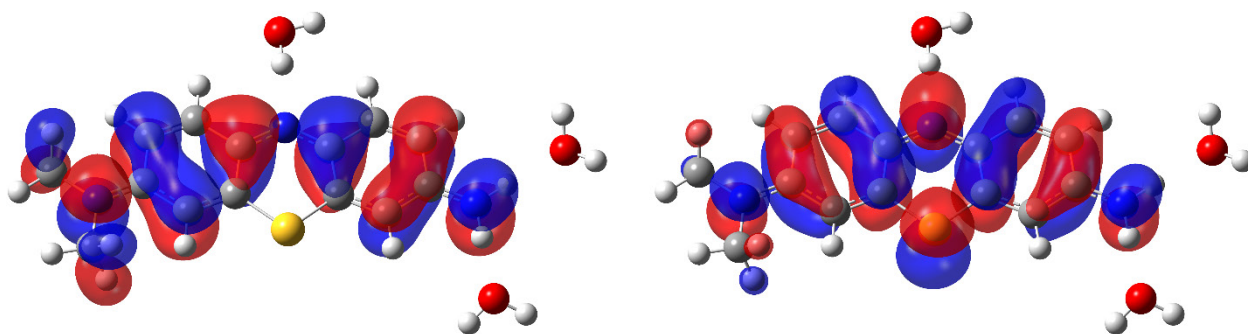
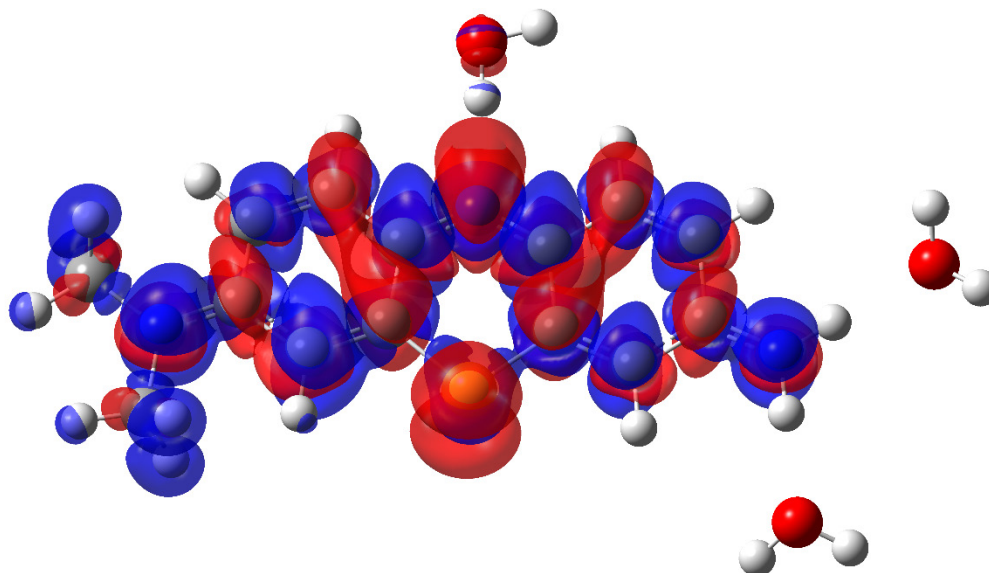


Рисунок 7. Граничные МО системы «AA+3H<sub>2</sub>O», между которыми происходит рассматриваемый электронный переход: HOMO (слева) и LUMO (справа)

Таблица 2. Три наиболее низкоэнергетичных электронных перехода в системе «AA+3H<sub>2</sub>O»

№	Переход	$\lambda_{\text{vert}}$ , нм	$E_{\text{vert}}$ , эВ	$f$	Задействованные МО
1	S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	612	2,03	1,35	HOMO→LUMO
2	S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	490	2,53	0,0152	(HOMO-1)→LUMO
3	S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	343	3,61	0,0023	(HOMO-4)→LUMO

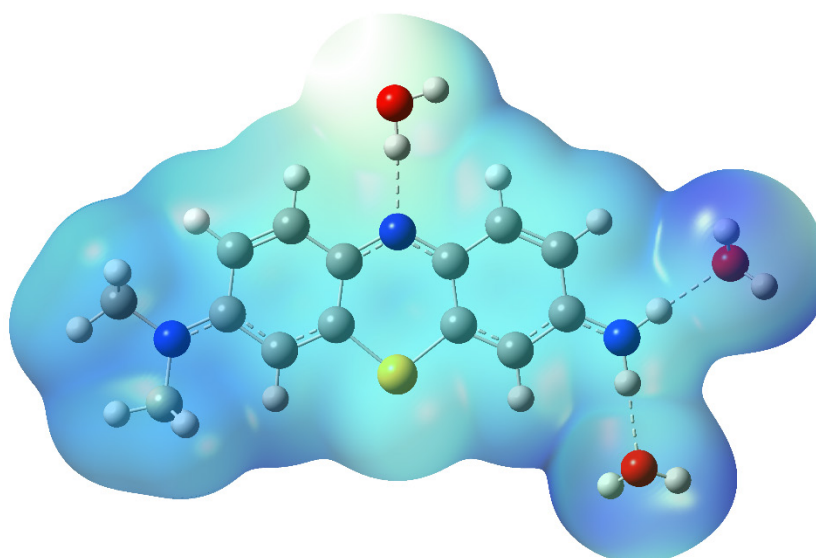


**Рисунок 8.** Разность  $\Delta\rho$  электронных плотностей во франк-кондоновском и основном состояниях комплекса «AA+3H<sub>2</sub>O». Положительные значения  $\Delta\rho$  показаны красным цветом, отрицательные – синим

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.

### ВЫВОДЫ

Явное задание трех молекул воды, образующих сильные водородные связи с молекулой AA, вызывает батохромный сдвиг максимума и расчетного спектра поглощения в целом на 15 нм. При этом форма теоретического спектра 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 трех сильно 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 двух молекулах воды, а отрицательный – на центральном кольце хромофора и связанной с ним третьей молекулой воды.



**Рисунок 9.** Карта распределения электростатического потенциала по ван-дер-ваальсовской поверхности системы «AA+3H<sub>2</sub>O» (равновесное возбужденное состояние). Более темный синий цвет соответствует большему значению положительного потенциала

**Список литературы / References:**

1. Moreira L.M., Lyon J.P., Tursi S.M.S., Trajano I., Felipe M.P., Costa M.S., Rodrigues M.R., Codognoto L., de Oliveira H.P.M. Azure dyes as new photosensitizer prototypes to application in photodynamic therapy against *Candida* spp. *Spectroscopy*, 2010, vol. 24, pp. 621-628.
2. Francisco C.M.L., Goncalves J.M.L.A., Brum B.S., Santos T.P.C., Lino-dos-Santos-Franco A., Silva D.F.T., Pavani C. The photodynamic efficiency of phenothiazinium dyes is aggregation dependent. *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, pp. 14438-14443.
3. Marshall P.N. The composition of stains produced by the oxidation of Methylene Blue. *Histochem. J.*, 1976, vol. 8, pp. 431-442.
4. Li N., Yuan R., Chai Y., Chen S., An H., Li W. New Antibody Immobilization Strategy Based on Gold Nanoparticles and Azure I/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Membranes for an Amperometric Enzyme Immunosensor. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 8443-8450.
5. Gomez-Anquela C., Garcia-Mendiola T., Abad J.M., Pita M., Pariente F., Lorenzo E. Scaffold electrodes based on thioctic acid-capped gold nanoparticles coordinated Alcohol Dehydrogenase and Azure A films for high performance biosensor. *Bioelectrochemistry*, 2015, vol. 106, pp. 335-342.
6. Orak I., Toprak M., Turut A. Illumination impact on the electrical characterizations of an Al/Azure A/p-Si heterojunction. *Phys. Scr.*, 2014, vol. 89, p. 115810.
7. 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.
8. You Y., Gao S., Xu B., Li G., Cao R. Self-assembly of polyoxometalate-azure A multilayer films and their photocatalytic properties for degradation of methyl orange under visible light irradiation. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 350, pp. 562-567.
9. Jiao Q., Liu Q. A mathematical model for interaction of spectroscopic probe with polysaccharides - the binding interaction between azure A and heparin. *Spectrosc. Lett.*, 1998, vol. 31, pp. 1353-1365.
10. Thuy L.P., Nyhan W.L. A new quantitative assay for glycosaminoglycans. *Clin. Chim. Acta*, 1992, vol. 212, pp. 17-26.
11. Templeton D.M. General occurrence of isosbestic points in the metachromatic dye complexes of sulphated glycosaminoglycans. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1988, vol. 10, pp. 131-136.
12. Young M.D., Phillips G.O., Balazs E.A. Polyanions and their complexes. I. Thermodynamic studies of heparin-azure A complexes in solution. *Biochim. Biophys. Acta*, 1967, vol. 141, pp. 374-381.
13. Liu Q., Jiao Q.C., Liu Z.L., Chen H. The interaction of polysaccharides with a spectroscopic probe: the anion effect on the binding site of heparin. *Spectrosc. Lett.*, 2001, vol. 34, pp. 25-34.
14. Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. Enhancement of nonlinear optical response of Methylene blue and Azure A during association with colloidal CdS quantum dots. *Optik*, 2020, vol. 218, p. 165122.
15. Rajan D., Ilanchelian M. Exploring the interaction of Azure dyes with t-RNA by hybrid spectroscopic and computational approaches and its applications toward human lung cancer cell line. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, vol. 113, pp. 1052-1061.
16. Paul P., Mati S.S., Bhattacharya S.C., Kumar G.S. Exploring the interaction of phenothiazinium dyes methylene blue, new methylene blue, azure A and azure B with tRNA<sup>Phe</sup>: spectroscopic, thermodynamic, voltammetric and molecular modeling approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 6636-6653.
17. Paul P., Kumar G.S. Photophysical and calorimetric investigation on the structural reorganization of poly(A) by phenothiazinium dyes azure A and azure B. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, vol. 13, pp. 1192-1202.
18. Khan A.Y., Kumar G.S. Spectroscopic studies on the binding interaction of phenothiazinium dyes, azure A and azure B to double stranded RNA polynucleotides. *Spectrochim. Acta A*, 2016, vol. 152, pp. 417-425.
19. Klein F., Szirmai J.A. Quantitative studies on the interaction of azure A with deoxyribonucleic acid and deoxyribonucleoprotein. *Biochim. Biophys. Acta*, 1963, vol. 72, pp. 48-61.
20. Paul P., Kumar G.S. Spectroscopic studies on the binding interaction of phenothiazinium dyes toluidine blue O, azure A and azure B to DNA. *Spectrochim. Acta A*, 2013, vol. 107, pp. 303-310.
21. Paul P., Kumar G.S. Thermodynamics of the DNA binding of phenothiazinium dyes toluidine blue O, azure A and azure B. *J. Chem. Thermodynamics*, 2013, vol. 64, pp. 50-57.
22. 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. Recogn.*, 2017, vol. 30, e2609.
23. Czimerova A., Ceklovsky A., Bujdak J. Interaction of montmorillonite with phenothiazine dyes and pyronin in aqueous dispersions: A visible spectroscopy study. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2009, vol. 7, pp. 343-353.
24. Maafi M., Laassis B., Aaron J.-J., Photochemically Induced Fluorescence Investigation of  $\beta$ -Cyclodextrin: Azure A Inclusion Complex and Determination of Analytical Parameters. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 1995, vol. 22, pp. 235-247.
25. Bhowmik B.B., Mukhopadhyay M. Spectral and photophysical studies of thiazine dyes in Triton X-100. *Colloid Polym. Sci.*, 1988, vol. 266, pp. 672-676.
26. den Tonkelaar W.A.M., Bergshoeff G. Use of azure A instead of methylene blue for determination of anionic detergents in drinking and surface waters. *Water Res.*, 1969, vol. 3, pp. 31-38.

27. 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.
28. Yu M.-E., Cheong B.-S., Cho H.-G. SERS Spectroscopy and DFT Studies of Thionine and its Derivatives Adsorbed on Silver Colloids: Which N Atom is Used for Coordination of a Phenothiazine-Based Natural Dye to Electron-Deficient Metal Surface? *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2017, vol. 38, pp. 928-934.
29. Ghanadzadeh Gilani A., Ghorbanpour T., Salmanpour M. Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes. *J. Mol. Liquids*, 2013, vol. 177, pp. 273-282.
30. Ghanadzadeh Gilani A., Dezhampanah H., Poormohammadi-Ahandani Z. A comparative spectroscopic study of thiourea effect on the photophysical and molecular association behavior of various phenothiazine dyes. *Spectrochim. Acta A*, 2017, vol. 179, pp. 132-143.
31. 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.
32. Kalyoncu E., Alanyalioglu M. Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 660, pp. 133-139.
33. 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. Catalysis A*, 2011, vol. 402, pp. 218-223.
34. Aarathi T., Narahari P., Madras G. Photocatalytic degradation of Azure and Sudan dyes using nano TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 2007, vol. 149, pp. 725-734.
35. 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.
36. Wang X.-L., Sun R., Zhu W.-J., Sha X.-L., Ge J.-F. Reversible Absorption and Emission Responses of Nile Blue and Azure A Derivatives in Extreme Acidic and Basic Conditions. *J. Fluoresc.*, 2017, vol. 27, pp. 819-827.
37. Ghanadzadeh Gilani A., Salmanpour M., Ghorbanpour T. Solvatochromism, dichroism and excited state dipole moment of azure A and methylene blue. *J. Mol. Liquids*, 2013, vol. 179, pp. 118-123.
38. 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.
39. 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.
40. Parkanyi C., Boniface C. A quantitative study of the effect of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of substituted phenothiazines: evaluation of their ground and excited singlet-state dipole moments. *Spectrochim. Acta*, 1993, vol. 49A, pp. 1715-1725.
41. Agrisuelas J., Gimenez-Romero D., Garcia-Jareno J.J., Vicente F. Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 549-553.
42. Snehalatha M., Hubert Joe I., Ravikumar C., Jayakumar V.S. Azure A chloride: computational and spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, vol. 40, pp. 176-182.
43. Shahab S., Filippovich L., Kumar R., Darroudi M., Borzehandani M.Y., Gomar M., Hajikolaee F.H. Photochromic properties of the molecule Azure A chloride in polyvinyl alcohol matrix. *J. Mol. Structure*, 2015, vol. 1101, pp. 109-115.
44. Jacquemin D., Bremond E., Planchat A., Ciofini I., Adamo C. TD-DFT vibronic couplings in anthraquinones: from basis set and functional benchmarks to applications for industrial dyes. *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, vol. 7, pp. 1882-1892.
45. Adamo C., Jacquemin D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 845-856.
46. Jacquemin D., Bremond E., Ciofini I., Adamo C. Impact of Vibronic Couplings on Perceived Colors: Two Anthraquinones as a Working Example. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, vol. 3, pp. 468-471.
47. Lopez G.V., Chang C.-H., Johnson P.M., Hall G.E., Sears T.J., Markiewicz B., Milan M., Teslja A. What Is the Best DFT Functional for Vibronic Calculations? A Comparison of the Calculated Vibronic Structure of the S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> Transition of Phenylacetylene with Cavity Ringdown Band Intensities. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, pp. 6750-6758.
48. Kostjukova L.O., Leontieva S.V., Kostjukov V.V. TD-DFT absorption spectrum of Azure A in aqueous solution: vibronic transitions and electronic properties. *Int. J. Quantum Chem.*, 2021, e26662.
49. 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.
50. Fleming S., Mills A., Tuttle T. Predicting the UV-vis spectra of oxazine dyes. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011, vol. 7, pp. 432-441.
51. 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.
52. 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.



53. 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.
54. Condon E.U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, pp. 858-872.
55. 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.
56. Herzberg G., Teller E. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 1933, vol. 21, pp. 410-446.
57. 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.
58. 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.

**INTERACTION OF AN EXCITED MOLECULE OF AZURE A DYE WITH A AQUEOUS ENVIRONMENT:  
A THEORETICAL STUDY**

**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 A (AA) in an aqueous solution was calculated. This study is a logical continuation of the previously published work [L.O. Kostjukova et al. *Int. J. Quantum Chem.* (2021) e26662], in which the water environment of AA was set implicitly in the continuum approximation using the SMD model. In the present work, we used a combined setting of the aqueous environment: three 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 AA 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 AA undergoes a bathochromic shift by 15 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 "AA+3H<sub>2</sub>O" system have been built. The photoinduced polarization of the dye molecule was analyzed.

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