

PACS numbers: 71.20.Tx, 73.20.Hb, 73.22.-f, 78.20.Bh, 78.66.Tr, 78.67.Sc, 81.05.ub

Електронні властивості нанокompозитів сквараїнових барвників з одно- та багатостінними вуглецевими нанотрубками: спектроскопія та моделювання

А. М. Гапонов¹, В. С. Максимук¹, О. Л. Павленко¹, О. П. Дмитренко¹,
М. П. Куліш¹, А. І. Момот¹, А. П. Науменко¹, Б. О. Ботвиновський¹,
П. О. Теселько², О. Д. Качковський³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

³Інститут біоорганічної та нафтохімії імені В. П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1,
02094 Київ, Україна

Розглядаються оптичні властивості плівок нанокompозитів на основі барвників з одно- та багатостінними вуглецевими нанотрубками. Показано, що в залежності від типу нанотрубок має місце трансформація спектрів вбирання порівняно зі спектрами плівки барвників на підкладках кварцу. На прикладі комплексів фуллеренів C_{70} зі сквараїновими барвниками показано можливість зміни спектрів вбирання залежно від діаметра вуглецевої структури.

The optical properties of nanocomposite films based on dyes with single- and multiwalled nanotubes are considered. As shown, depending on the type of nanotubes, there is a transformation of the absorption spectra compared to the spectra of the dye films on quartz substrates. Model of the complexes based on C_{70} fullerene with squaraine dyes is used to demonstrate the possibility of dependence of the absorption spectra on the diameter of the carbon structure.

Ключові слова: одностінні вуглецеві нанотрубки, багатостінні вуглецеві нанотрубки, фуллерени C_{70} , сквараїнові барвники, плівки, оптична спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки.

Key words: single-walled carbon nanotubes, multiwalled carbon nanotubes, C_{70} fullerenes, squaraine dyes, films, optical spectroscopy, quantum-

chemical calculations.

(Отримано 20 жовтня 2024 р.; після доопрацювання — 14 березня 2025 р.)

1. ВСТУП

Комплекси вуглецевих наноструктур (вуглецеві нанотрубки, графен, фуллерени) із сенсифікаторами-барвниками знаходять все ширші області практичного застосування. Так, вуглецеві наноструктури з барвниками використовуються у створенні хемічних і біологічних сенсорів, зокрема для виявлення токсичних речовин, біомолекул, а також у діагностиці для створення флуоресцентних біомаркерів і контрастних агентів для візуалізації [1, 2]. Вуглецеві наноструктури в поєднанні з барвниками слугують для створення фотодіод, сонячних елементів завдяки їхній здатності до ефективного вбирання та випромінювання світла. Зокрема, перспективними є розробки систем нанотрубок з барвниками для одночасної фототермічної та фотодинамічної терапії пухлинних захворювань [3]. Нанотрубки під час вбирання енергії електромагнетних хвиль близького інфрачервоного діяпазону можуть перетворювати її у теплову, таким чином приводячи до фототермічного ефекту. Водночас, барвник-фотосенсифікатор, що знаходиться у комплексі з нанотрубною, за вбирання випромінювання в області фототерапевтичного вікна (600–1200 нм) може генерувати синглетний Оксиген, що дає змогу цілеспрямовано руйнувати клітини перероджених тканин.

Багато досліджень було присвячено вивченню ефективних характеристик комплексів нанотрубок з барвниками, однак механізми їхньої взаємодії залишаються не до кінця визначеними. Серед таких, як саме, впливає тип нанотрубок, їхній радіус на властивості самого барвника. Адже відомо, що нерівномірність розподілу заряду на молекулах барвників сприяє процесам агрегації цих молекул [4]; більше того, впливає як тип підкладинки, поверхня, так і температурні режими осадження [5].

У даній роботі розглянуто зміни спектральних властивостей барвників, осаджених на одно- та багатостінні вуглецеві нанотрубки, які мають різний діаметер, у порівнянні із їхніми спектрами на кварцовій підкладинці та здійснено квантово-хемічні розрахунки взаємодії сквараїнових барвників із вуглецевими структурами, що мають різну кривину π -спряженої поверхні.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Для вивчення спектральних особливостей барвників за нанесення

їх на вуглецеві нанотрубки було обрано водорозчинні, функціоналізовані октадециламіном одностінні вуглецеві нанотрубки діаметром від 2 до 10 нм і довжиною від 0,5 до 2 мкм. Діаметр багатостінних вуглецевих нанотрубок був більшим. Обидва види нанотрубок були спочатку піддані ультразвуковому диспергуванню у водному розчині. Електронно-мікроскопічні зображення одержаних плівок наведено на рис. 1 у випадку одностінних (ліворуч) і багатостінних нанотрубок (праворуч) — ОСВНТ і БСВНТ відповідно. Видно, що має місце формування субмоношарових плівок. Оскільки багатостінні нанотрубки не були функціоналізованими для розчинення у воді, ступінь їхнього ультразвукового диспергування сприяв формуванню більш товстих плівок у порівнянні із випадком одностінних нанотрубок.

Під час диспергування у розчини з нанотрубками було додано сквараїнові барвники, розчинені у хлороформі. Концентрації барвників були підібрані таким чином, щоб вже у початковому розчині хлороформу уникнути агрегації цих молекул, що контролювалося спектроскопією вбирання. Нанесення зразків на кварцові підкладинки відбувалося шляхом занурення останніх у розчини одностінних нанотрубок із барвниками та розчини багатостінних нанотрубок з барвниками (метод Ленг'мюра–Блоджетт [6]). Зразки плівок висихали за кімнатної температури.

Для пояснення механізмів взаємодії барвників із нанотрубками було проведено квантово-хімічні розрахунки для модельних випадків зі сквараїновим барвником і вуглецевими наноструктура-

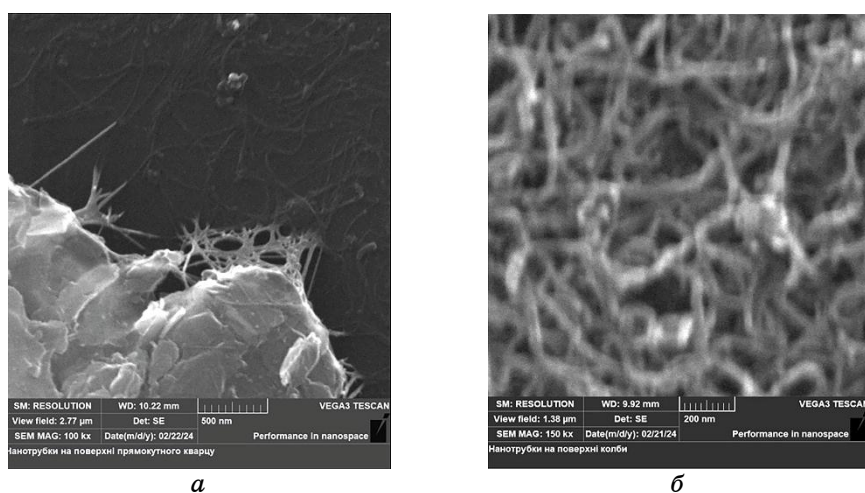


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення плівок одностінних вуглецевих нанотрубок (*a* — верхня частина зображення) та багатостінних (*б*) вуглецевих нанотрубок.¹

ми. Для розрахунків будови, розподілу зарядів і електронної структури використовували напівемпіричне наближення AM1 у програмному пакеті Gaussian 09 [7], для розрахунку електронних переходів — метод ZINDO. Розглянемо, чи може впливати кривина вуглецевої наноструктури на оптичні властивості барвників. Оскільки діаметер навіть одностінної нанотрубки перевищує 2 нм, а задавання моделей нанотрубок з більшими діаметрами вимагає окремих підходів, розглянемо як найпростіший модель фуллерена C_{70} як структуру, що має два різні діаметри за рахунок своєї еліпсоїдальної форми: більший діаметер, який складає близько 0,9 нм, та короткий — 0,83 нм [8]. Для комплексів барвник- C_{70} розташуємо барвник для випадків, коли сквараїн знаходиться біля більшого та меншого діаметрів молекули фуллерена C_{70} . Незважаючи на те, що діаметри розглядуваних нанотрубок значно перевищують діаметри молекули C_{70} , даний модель покликаний для розгляду впливу кривини поверхні вуглецевих наноструктур, яка відповідає за густину їхніх електронних станів, на спектральні властивості барвників. До розгляду додамо також графенову площину з даним сквараїновим барвником.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Як видно з рисунка 2, спектри вбирання сквараїнового барвника,

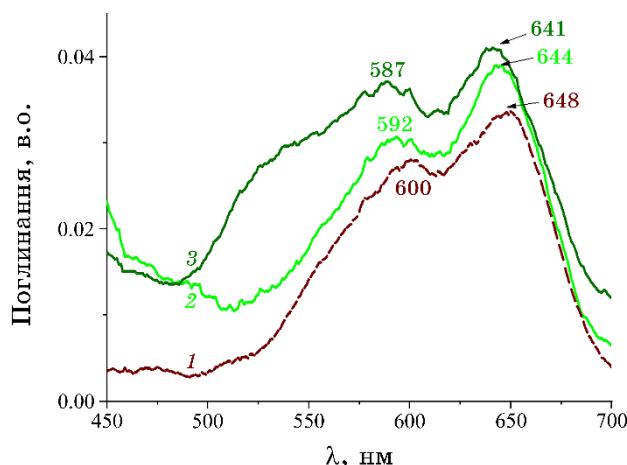


Рис. 2. Нормалізовані спектри вбирання для плівок: 1 — чистий барвник, нанесений на кварцову підкладку методом спін-коатінгу з хлороформного розчину; 2 — нанокомпозит барвників з ОСВНТ, нанесений на кварцову підкладку методом Ленгмюра-Блоджетт; 3 — нанокомпозит барвників з БСВНТ, нанесений на кварцову підкладку також методом Ленгмюра-Блоджетт.²

нанесеного на підкладинку із розчину хлороформу методом спіноатінгу має 2 широкі піки при 648 і 600 нм. Головний пік, що відповідає за π - π -переходи, які роблять головний внесок у спектер вбирання розчинів мономерних барвників, і розташований при 634 нм [9, 10] у випадку плівки зсувається в область більших довжин хвиль на 14 нм, що вказує на J -агрегацію барвників. Більше того, пік істотно розширюється, а пік, який для розчинів мономерів ледь помітний, для плівки зростає за інтенсивністю та також розширюється, маючи максимум при 600 нм.

З додаванням даних барвників до розчину з нанотрубками, нанесенням даних розчинів на підкладинки та випаровуванням розчинників спектер вбирання дещо змінюється; так, довгохвильова смуга зсувається у бік менших довжин хвиль на 4 нм, а короткохвильове плече — на 2 нм. Водночас, інтенсивності обох піків також змінюються: для барвників, що взаємодіють з ОСВНТ, відбувається відносно зростання довгохвильової компоненти вбирання. У випадку багатостінних нанотрубок піки майже зрівнюються за інтенсивністю, причому має місце виникнення додаткового плеча в області 500–550 нм, піки барвників на багатостінних нанотрубках зміщуються на 3–5 нм порівняно зі спектрами барвників у плівці з одностінними вуглецевими нанотрубками.

Очевидно, що процеси J - та H -агрегації, які характерні для даних барвників у плівках, визначають різні чинники, такі як тип підкладинок, рельєф поверхні, що впливають на спектри.

Спробуємо оцінити за допомогою квантово-хімічних розрахунків роль впливу вигнутості вуглецевих площин на спектри барвників. На рисунку 3 зображено моделі фуллеренів C_{70} , біля яких розташовано сквараїнові барвники, а саме, біля більшого та меншого за діаметром фуллерена, а також комплекс даного барвника з графеновою площиною.

Розрахунки вказують, що в результаті оптимізації комплексу з фуллереном молекула сквараїнового барвника розташовується на віддалі у 3,48 Å (для випадку, коли барвник паралельний до меншого діаметра C_{70} , — L -локалізація); водночас, сквараїнове кільце знаходиться паралельно над п'ятикутником у боковій частині фуллерена C_{70} . У іншому випадку віддаль є більшою і складає 3,58 Å; водночас, сквараїнове кільце знаходиться над атомом Карбону, який є вершиною трьох шестикутників. Також спостерігається незначне вигинання площини барвника відносно його початкового стану.

Щодо розподілу заряду, то, згідно з розрахунками, окрема молекула фуллерена C_{70} має 30 атомів Карбону з негативними значеннями зарядів, а 40 атомів позитивно заряджені. У комплексі зі сквараїновим барвником, який містить два електроно-донорні атоми Оксигену, кількість негативно заряджених атомів збіль-

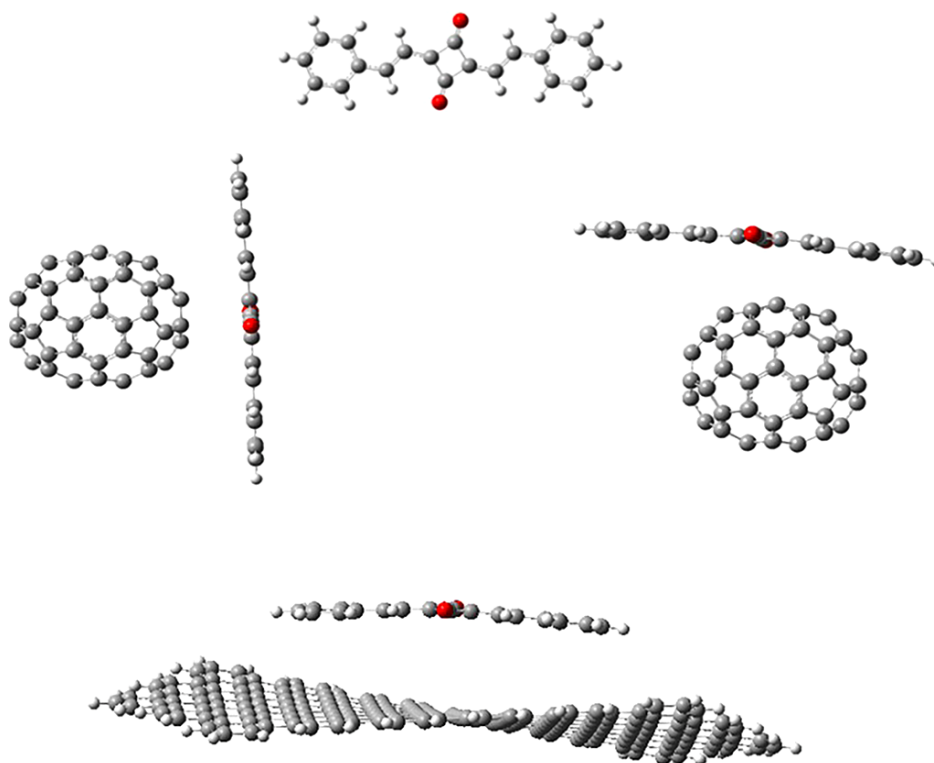


Рис. 3. Оптимізована геометрія сквараїнового барвника (вгорі), комплексів фуллеренів C_{70} зі сквараїновими барвниками у випадку локалізації останніх вздовж меншого (L -локалізація, ліворуч) і більшого (S -локалізація, праворуч) діаметрів фуллерена C_{70} ; оптимізована геометрія сквараїнового барвника з графеновою площиною (внизу).³

шується до 31 для випадку L -локалізації, причому додатковий негативно заряджений атом локалізований у п'ятичленному кільці фуллерена C_{70} , що знаходиться найближче до сквараїнового фрагмента барвника. У випадку S кількість позитивно та негативно заряджених атомів залишається постійною, як у незалежному фуллерені C_{70} , проте відбувається перерозподіл заряду, що зображено на рис. 4.

Щодо молекули барвника, то її хромофор зазнає істотних змін у розподілі зарядів (рис. 4, б). Електроно-донорні атоми Оксигену, які до взаємодії мали значення негативно заряду у -0.542 е.о., частково втратили його та набули значення у -0.484 е.о. В межах кінцевих груп, — фенольних кілець, — відбулось альтернування зарядів, на відміну від вихідного стану, де всі Карбонові атоми мали однакові значення величин зарядів. Зміни величин зарядів однакові в обох випадках розташування барвника віднос-

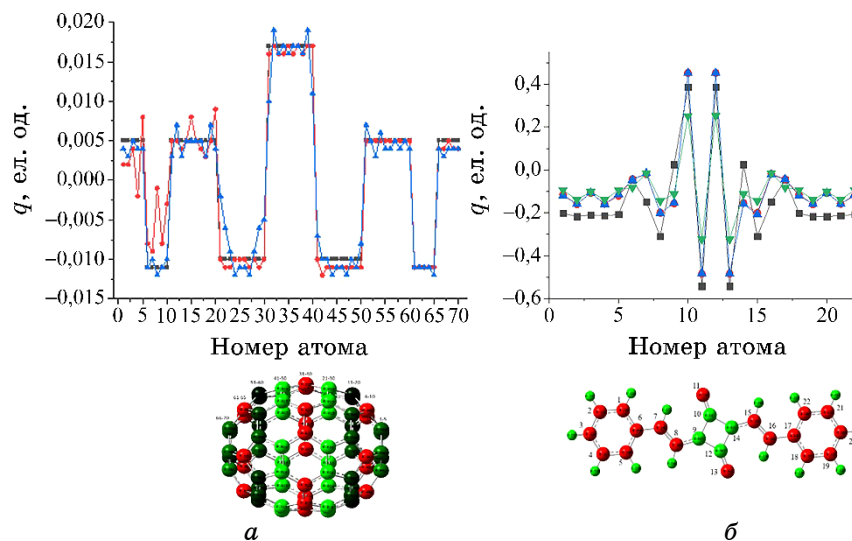


Рис. 4. *а* — розподіл заряду у Карбонових атомів молекули фуллерена C_{70} (чорні квадрати) та на них же у комплексах C_{70} зі скварайновими барвниками: кільця — у випадку L -локалізації, трикутники — у випадку S -локалізації. *б* — розподіл заряду у Карбонових атомів молекули барвника (чорні квадрати) та на них же у комплексах з фуллереном: кільця — у випадку L -локалізації, трикутники «вгору» — у випадку S -локалізації, трикутники «вниз» — для випадку з графеновою площиною. Нумерацію атомів наведено під графіками.⁴

но фуллерена C_{70} . За взаємодії з графеновою площиною кінцеві групи барвника ведуть себе подібно до випадків з фуллереном, а атоми Оксигену та сусідні до них атоми втрачають значення зарядів ще більше.

Розглянемо, як впливає зміна розподілу заряду комплексів фуллерена C_{70} із скварайновими барвниками на їхню електронну структуру. Згідно з розрахунками, для комплексів скварайнового барвника та фуллерена C_{70} має місце пониження НОМО-рівня відносно рівнів окремого барвника в обох випадках розташування. При цьому рівень LUMO для обох варіантів комплексів локалізований на фуллерені (рис. 5), опускаючись відносно значення LUMO окремого фуллерена.

В цілому щільна комплексів звужується в обох випадках локалізації барвника відносно рівнів окремого барвника, що корелює з результатами, одержаними в [11]. Проте за розташування барвника паралельно до меншого радіуса має місце більший зсув піку вбирання у червону область, в той час як його розташування паралельно до більшого радіуса дає менший зсув. Тобто барвник, знаходячись біля вуглецевої наноструктури з більшим радіусом,

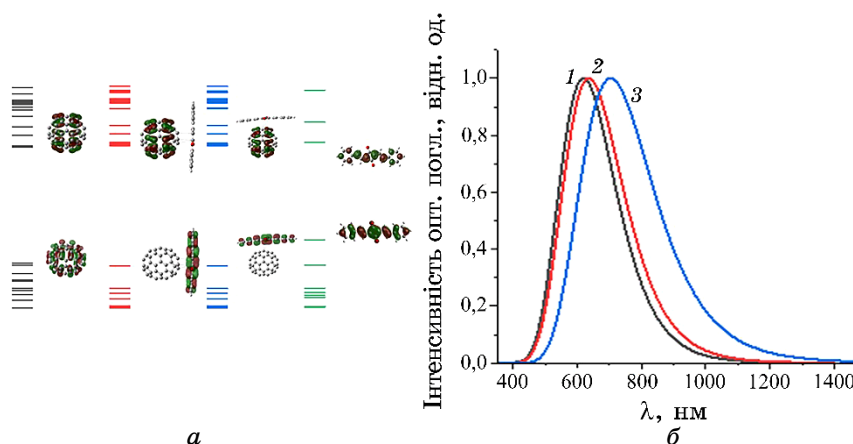


Рис. 5. *a* — форми молекулярних орбіталей в області енергетичної щілини молекули фуллерепа C_{70} , скварайнового барвника та для їхніх комплексів. *б* — розраховані спектри вбирання скварайнового барвника (1) та його комплексів з фуллереном C_{70} для *L*-локалізації (2) та *S*-локалізації (3).⁵

буде зміщувати пік вбирання менше у порівнянні з випадком, коли вуглецева наноструктура більш вигнута.

Оптимізація досліджуваної системи барвник–графенова площа вказує, що барвник також зазнає змін, що проявляється, окрім розподілу заряду, на електронній структурі, адже величина енергетичної щілини істотно зростає у порівнянні зі щільністю комплексів з фуллереном C_{70} , розмір якої, згідно з розрахунками, складає 3,3 еВ або 376 нм, що може приводити до зсуву максимуму спектрів вбирання в короткохвильову область. Тому моделювання барвника з площиною потребує більш детальних досліджень.

Одержані результати вказують, що радіус вуглецевої наноструктури впливає на спектри барвника, та це має бути предметом подальших досліджень.

4. ВИСНОВКИ

За взаємодії скварайнових барвників з нанотрубками різного діаметра, що реалізується шляхом осадження їх з розчинів за методом Ленгмюра–Блоджетт, має місце трансформація максимумів вбирання композитних плівок відносно спектрів вбирання плівки барвників. З формуванням комплексів фуллеренів C_{70} , що мають більший і менший діаметри, а також графенової площини зі скварайновими барвниками, що містять 2 електронно-донорні ато-

ми Оксигену, відбувається перерозподіл заряду на хромофорах барвників і молекулах фуллеренів. Такий перерозподіл заряду приводить до змін геометрії барвників і пониження симетрії молекули C_{70} , що супроводжується зміщеннями електронних рівнів C_{70} . А зміни енергетичної щільності мають місце для кожного з випадків комплексів сквараїнового барвника з вуглецевими наночастинками.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Mohd Nurazzi Norizan, Muhammad Harussani Moklis, Siti Zulaikha Ngah Demon, Norhana Abdul Halim, Alinda Samsuri, Imran Syakir Mohamad, Victor Feizal Knight, and Norli Abdullah, *RSC Adv.*, **10**, No. 71: 43704 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
2. Olushola Sunday Ayanda, Augusta Oluchi Mmuoegbulam, Onyemaechi Okezie, Naseer Inuwa Durumin Iya, Sa'adatu Eri Mohammed, Philip Hegarty James, Abba Bashir Muhammad, Augustine Agorye Unimke, Sabur Ajibola Alim, Sharhabil Musa Yahaya, Ayomipo Ojo, Toyin Olanike Adaramoye, Stella Kemilola Ekundayo, Aminu Abdullahi and Hamza Badamasi, *J. Nanoparticle Res.*, **26**, No. 5: 1 (2024); <https://doi.org/10.1007/s11051-024-06006-2>
3. Mohammed Faiad Naief, Samar Naser Mohammed, Hadil Jubair Mayouf, and Ahmed Mishaal Mohammed, *J. Organometallic Chem.*, **999**, No. 10: 122819 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122819>
4. *J. Aggregates* (Ed. T. Kobayashi) (World Scientific: 2012), vol. 2.
5. V. M. Bordyuh, O. B. Melnichuk, and A. M. Buryachkovsky, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **16**, No. 1: 91 (2013).
6. X. Li, L. Zhang, X. Wang, I. Shimoyama, X. Sun, W. S. Seo, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, No. 16: 4890 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja0713041>
7. 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 09, Revision A.02* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2016).
8. Lilia M. Baldauf, Kamran B. Ghiassi, Marilyn M. Olmstead, and Alan L. Balch, *Nanoscale*, **12**, No. 39: 20356 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0NR05824F>
9. O. L. Pavlenko, V. A. Brusentsov, O. P. Dmytrenko, M. M. Sieryk,

- V. A. Sendiuk, M. P. Kulish, and O. D. Kachkovskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 4: 589 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.04.0589>
10. A. M. Gaponov, O. L. Pavlenko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, T. O. Busko, and O. D. Kachkovsky, *International Conference 'Nanotechnology and Nanomaterials'* (Ukraine: 2022), p. 339–354; https://doi.org/10.1007/978-3-031-14543-4_24
 11. O. Pavlenko, O. Dmytrenko, M. Kulish, A. Gaponov, N. Obernikhina, O. Kachkovsky, and L. Bulavin, *Ukrainian Journal of Physics*, **65**, No. 9: 741 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.9.741>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrs'ka, Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivs'ke Highway,
UA-02160 Kyiv, Ukraine

³V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, N.A.S. of Ukraine,
1, Murmans'ka Str.,
UA-02094 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Electron microscopic images of films of single-walled carbon nanotubes (*a*—top part of the image) and multi-walled carbon nanotubes (*б*).

² Fig. 2. Normalized absorption spectra for films: 1—film of pure dye deposited onto a quartz substrate by spin coating from a chloroform solution; 2—nanocomposite of dye with SWCNT deposited onto a quartz substrate using the Langmuir–Blodgett method; 3—dye nanocomposite with MWCNT deposited onto a quartz substrate also using the Langmuir–Blodgett method.

³ Fig. 3. Optimized geometry of squaraine dye (top), fullerene C₇₀ complexes with squaraine dyes in cases where the dyes are localized along the smaller diameter (*L*-localization, left) and larger diameter (*S*-localization, right) of fullerene C₇₀; optimized geometry of the squaraine dye with a graphene plane (bottom).

⁴ Fig. 4. *a*—Charge distribution on the carbon atoms of fullerene C₇₀ molecule (black squares) and on it in the complexes with squaraine dyes: circles—*L*-localization, triangles—*S*-localization. *б*—Charge distribution in carbon atoms of the dye molecule (black squares) and in complexes with fullerene: circles correspond to *L*-localization, upward triangles correspond to *S*-localization, downward triangles correspond to the case with a graphene plane. The atom numbering is shown under the graphs.

⁵ Fig. 5. *a*—Forms of molecular orbitals in the energy gap region for fullerene C₇₀, squaraine dye, and their complexes. *б*—Calculated absorption spectra of squaraine dye (1) and its complexes with fullerene C₇₀ for *L*-localization (2) and *S*-localization (3).