

О. ПАВЛЕНКО,¹ О. ДМИТРЕНКО,¹ М. КУЛШ,¹ А. ГАПОНОВ,¹ Н. ОБЕРНІХІНА,²
О. КАЧКОВСЬКИЙ,³ О. ІЛЬЧЕНКО,⁴ Л. БУЛАВІН¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601; e-mail: olpavl57@gmail.com)

² Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
(Вул. Тараса Шевченка, 13, Київ 01601)

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
(Вул. Мурманська, 1, Київ 02660)

⁴ Технічний університет Данії
(Анкер Енгелундс Вей 1, 101 А, 2800 Люнгбю, Данія)

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСІВ СКВАРАЇНОВИХ БАРВНИКІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ: ГРАФЕНОМ, НАНОТРУБКОЮ, ФУЛЕРЕНОМ

УДК 539

Досліджено будову та електронну структуру комплексів барвників, що містять різну кількість електродонорних атомів кисню з вуглецевими наноструктурами в залежності від їх розмірності (фулерен C₆₀, вуглецева нанотрубка, графен). Встановлено, що у результаті перенесення заряду від барвників до вуглецевих наночастинок відбуваються зміни геометрії вуглецевих наноструктур та хромофорів барвників, а також електронної будови комплексів.

Ключові слова: барвники, вуглецеві наноструктури, електронна будова.

1. Вступ

Вуглецеві наноструктури – фулерени, графен, нанотрубки є перспективними матеріалами для численних застосувань, дуже часто їх взаємодія з органічними молекулами приводить до появи нових властивостей, що можуть бути адаптовані під конкретні задачі. Так, графен легко отримати з графіту, на відміну від критично важливих металів (у тому числі платини (Pt), галію (Ga), германію (Ge), та інших [1]. Графен стає потенційно важливим у різних галузях, оскільки матеріали на його основі забезпечують високу каталітичну активність, абсорбцію [2]. Вони характеризуються гнучкістю, що важливо для багатьох пристроїв; ма-

ють низьку вартість у виробництві та малу вагу, легко обробляються, є можливість виготовлення у вигляді тонких плівок, домішок у вигляді кластерів та ін. Графени можуть виступати як фотоанооди, електроди у сенсibilізованих барвником сонячних комірках (СБСК) [3–9].

Згортання графенової площини у трубку забезпечує такому матеріалу високий коефіцієнт міцності, гарну тепло- та електропровідність. Найкращої ефективності (>10%) сенсibilізованих барвниками сонячних комірок (СБСК) досягнуто для орієнтованої комірки на основі вуглецевих нанотрубок, а серед вуглецевих матеріалів, що використовують у СБСК найвищу ефективність мають сонячні елементи, виготовлені з електродом ВНТ/TiO₂ [10].

Фулерени C₆₀ є замкненими вуглецевими кластерами з ікосаедричною симетрією I_h, що зумов-

© О. ПАВЛЕНКО, О. ДМИТРЕНКО, М. КУЛШ,
А. ГАПОНОВ, Н. ОБЕРНІХІНА, О. КАЧКОВСЬКИЙ,
О. ІЛЬЧЕНКО, Л. БУЛАВІН, 2020

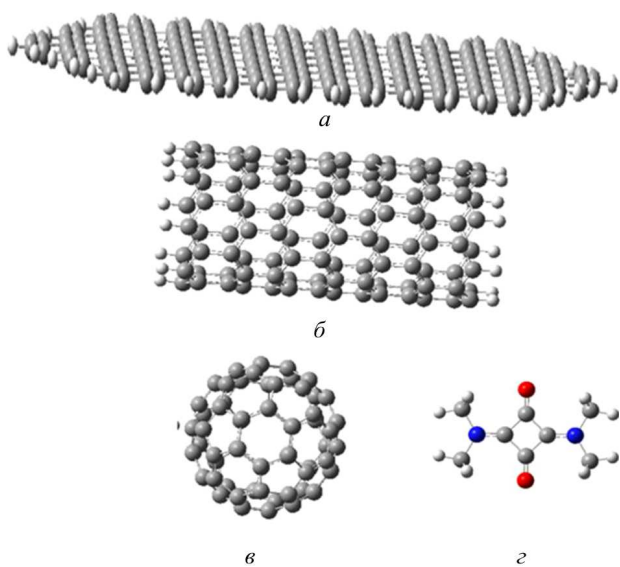


Рис. 1. Молекулярне представлення модельних об'єктів графену (а), вуглецевої нанотрубки (8, 0) (б), фулерену C_{60} (в), скварайнового барвника $C_8N_2O_2H_8$ (г)

лює надзвичайно високу щільність електронних станів: найнижчі вакантні (незайняті) молекулярні орбіталі (LUMO) трикратно вироджені, тоді як найвища зайнята МО (НОМО) п'ятикратно вироджена [11]. Завдяки особливостям електронної будови фулерени зарекомендували себе у величезній кількості практичних застосувань, зокрема як акцептори в сонячних комітках, донорами у яких використовують циклічні або лінійні кон'юговані молекули [12–14]. Чутливість сонячного елемента в різних спектральних областях сильно залежить від поглинання кон'югованого донора. Значні результати були отримані з використанням поліметинових барвників, зокрема, скварайнових, які можна розглядати як нейтральні похідні іонних поліметинових барвників з такими самими спектральними властивостями. Ефективність перетворення сонячної енергії суттєво залежить від архітектури та морфології наноконструкта, зокрема має забезпечуватися таке молекулярне укладання між донорами та фулеренами, при якому має місце перекриття їх π -спряжених систем електронів [15–17].

Вивчення взаємодії вуглецевих наночастинок з поліметиновими барвниками викликає значний інтерес, оскільки такі системи молекул мають значні перспективи застосування у сонячній енергетиці, молекулярній електроніці, а також у ролі

фотосенсибілізаторів для фотодинамічної терапії [12]. Такі можливості зумовлені специфікою електронної структури вуглецевих наночастинок та барвників, яку, при взаємодії вказаних молекул, можна цілеспрямовано модифікувати. Така перебудова структури дозволяє зміщувати вузькі інтенсивні смуги поглинання світла барвників у необхідну область [19]. Крім того, зростають області застосування поліметинових барвників у біомедицині як зонди для клінічного аналізу, хімічної біології. Барвники, що мають інтенсивну флуорисценцію у ближньому ІЧ-діапазоні ефективно використовуються як зонди для *in vivo* зображень, наприклад, злоякісних новоутворень, оскільки вони здатні глибоко проникати у тканини. Біополімери, а саме білки, антитіла, нуклеїнові кислоти та інші біоструктури також можуть зв'язуватися з барвниками за допомогою ковалентної взаємодії, проте все більший інтерес викликає нековалентна взаємодія, яка приводить до формування стійких стабільних комплексів і є результатом сильної гідрофобної або іонної взаємодії між такими барвниками-маркерами та біополімерами [20].

Властивості вуглецевих наноструктур і поліметинових барвників успішно поєднуються у наноелектроніці і лежать в основі дизайну нових перспективних молекулярних комплексів для різноманітних застосувань. Метою даної роботи є квантово-хімічне вивчення будови та електронних властивостей комплексів скварайнового барвника $C_8N_2O_2H_8$ з вуглецевими наноструктурами різних розмірностей та форми для встановлення механізмів взаємодії між ними.

2. Об'єкти дослідження та квантово-хімічні розрахунки

У роботі проведено квантово-хімічні розрахунки будови комплексів скварайнового барвника $C_8N_2O_2H_8$ з графеном, нанотрубною, та фулереном C_{60} .

Як двовимірний об'єкт для розрахунків було вибрано моношар графену, який складається з 204 атомів вуглецю, рис. 1, а. Для моделювання нанотрубки – згорнуту графенову площину із 112 атомів вуглецю з хіральністю (8, 0) (напівпровідниковий тип), рис. 1, б.

Для коректного врахування валентних зв'язків граничних атомів вуглецю у графеновій площині

та нанотрубки, їх було з'єднано з водневими атомами.

Крім того, в роботі розглянуто властивості комплексу барвника з молекулою фулерену C_{60} , рис. 1, в, що має найвищий ступінь симетрії і є найбільш стабільною.

Для досліджень взаємодії барвників із вуглецевими наноструктурами вибрано модельний скварайновий барвник $C_8N_2O_2H_8$, що складається з поліметинового хромофору та вбудованого у нього квадратного кільця, рис. 1, з. Даний барвник у скварайновій функціональній групі містить два атоми кисню, що мають неподілені електронні пари. За рахунок цих електронних пар барвник є електронним донором і може передавати ці електрони іншим структурам при збудженні світлом.

Оскільки усі розглядувані молекули відносяться до π -спряжених систем, то перед процедурою оптимізації геометрії комплексів відстань між компонентами становила $3,4 \text{ \AA}$, що є характерною для комплексів зі стековою взаємодією, що містять ароматичні цикли, в у ході оптимізації розраховувалась їх рівноважна відстань.

Оптимізована молекулярна геометрія досліджуваних систем отримана за допомогою напівемпіричного методу PM6, а також методу функціонала густини DFT/WB97XD//6-31G(d,p); характеристики електронних переходів розраховано напівемпіричним ZINDO та TD-SCF підходи, використовуючи програмний пакет Gaussian-09 [21]. Як і в інших не- та напівемпіричних наближеннях, не існує ідеального збігу розрахункових та експериментальних даних, однак цього досить для того, щоб правильно проаналізувати природу електронних переходів [22, 23].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Квантово-хімічне моделювання взаємодії графену зі скварайновим барвником

Графен – це шар вуглецю товщиною в один атом, що складається з шестичленних кілець. Атоми вуглецю між собою у графені з'єднані гібридизованими sp^2 -зв'язками в гексагональну двовимірну (2D) ґратку. Довжина зв'язків між атомами вуглецю становить близько $0,142 \text{ нм}$.

Для моделювання було вибрано обмежений за розмірами шар графену, який складається з 204

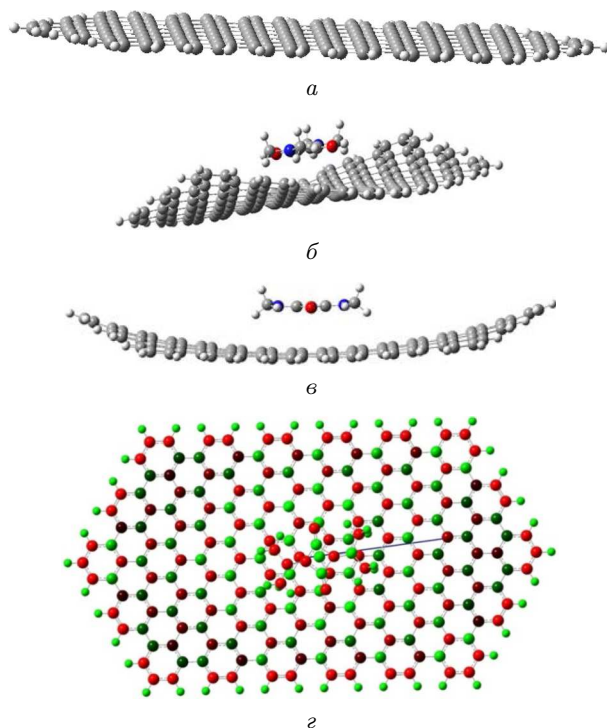


Рис. 2. Оптимізована геометрія графенової площини (а), комплексу графен-барвник (б) – PM6, (в) – DFT, розподіл заряду у комплексі графен-барвник. Стрілкою вказано напрямок дипольного моменту

атомів вуглецю, обмежених атомами водню, що приводить до значної поляризації довжин зв'язків у першому крайньому ряді атомів. Геометрична оптимізація такого графенового шару наведена на рис. 2, а, б. Відстані між атомами вуглецю, що знаходяться ближче до країв, становлять від $1,41 \text{ \AA}$ до $1,417 \text{ \AA}$ у центральній частині площини.

Довжини зв'язків прямо залежать від розподілу зарядів на атомах, наведених на рис. 3 (чорні квадрати). В результаті наявності водневих атомів, атоми вуглецю, що знаходяться до них ближче, мають значний негативний заряд, тому ці атоми можна не враховувати. Видно, що атоми, вздовж яких проведено нумерацію, мають майже нульові значення зарядів і набувають позитивних та негативних значень по мірі наближення до границь. Вибраний графен є плоским, дипольний момент рівний нулеві. Значення рівнів НОМО та ЛУМО, отримані методом функціонала густини з вказаним базисом становлять $-5,7 \text{ eV}$ та $-1,8 \text{ eV}$ відповідно.

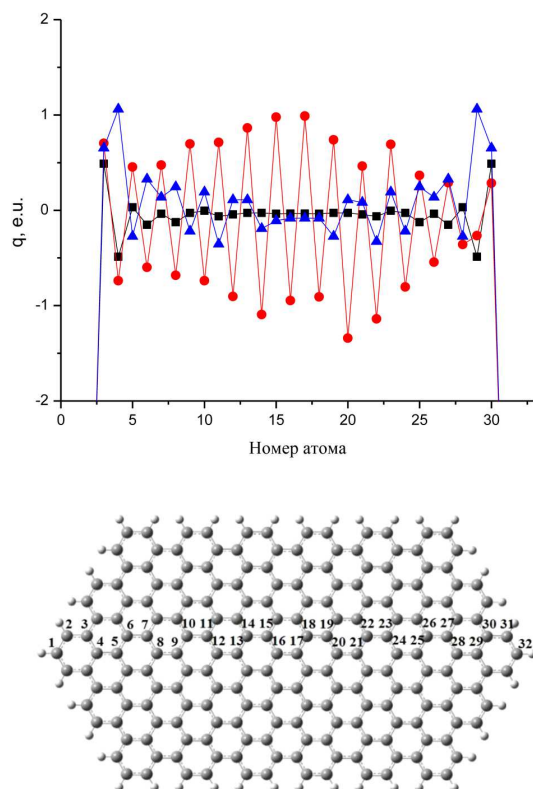


Рис. 3. Розподіл зарядів на графені до (■) та після утворення комплексів з барвником, отримані методом PM6 (●) та DFT (▲) згідно з нижченаведеною нумерацією атомів

При формуванні комплексу барвника з графеновою площиною після оптимізації рівноважна відстань між компонентами становить 3,5 Å. В результаті взаємодії змінюється розподіл зарядів (рис. 3). Атоми вуглецю у графені набувають періодично негативних та додатних значень (альтернування зарядів), що більш виражено при оптимізації методом PM6 (рис. 4, позначено кільцями). В результаті виникає дипольний момент, що становить 0,4 Д (обчислений методом DFT) та 3,6 Д (обчислений методом PM6). Альтернування зарядів, отримане методом PM6, є набагато більшим, у порівнянні з методом функціонала густини, що є типовим при використанні цих методів.

Такий розподіл заряду, ймовірно, зумовлений перенесенням заряду від барвника до графену, проявляється у зміні геометрії площини графену у комплексі, рис. 2, б, в, що підтверджується обома методами розрахунків. Це також впливає на перебудову електронних рівнів при взаємодії компо-

нент, рис. 4. Як видно з розрахунків методом функціонала густини, рівні барвника знаходяться при -6,6 еВ для НОМО та 0,7 еВ для LUMO, а відповідні рівні графену при -1,75 та -5,65 еВ. Дані орбіталі для графену локалізовані на атомах вуглецю у середині площини. Орбіталі, що локалізовані на граничних атомах водню – знаходяться енергетично нижче. Для комплексу графену з барвником, у порівнянні з окремими компонентами, має місце незначний зсув енергетичної щільності: -1,7 еВ для НОМО та -1,75 еВ для LUMO. Форми цих орбіталей локалізовані на тих же атомах, що і у графені, але для орбіталей видно внесок від електронної густини барвника. Орбіталь НОМО-2 комплексу локалізована на барвнику.

Розрахунки збуджених станів методами ZINDO та TD-SCF показують, що саме за рахунок орбіталей, локалізованих на хромофорі барвника, реалізується електронний перехід, який дає найбільш інтенсивний внесок у спектр поглинання. Максимум поглинання комплексу зсувається у довгохвильову область – від 340 нм для барвника до 664 нм у комплексі.

3.2. Квантово-хімічне моделювання комплексу нанотрубки з барвником

Нанотрубка з хіральністю (8, 0), яка складається з 112 атомів вуглецю і 16 атомів водню, наведена на рис. 5, а. Оскільки дана нанотрубка несиметрична, на краях має поляризовані зв'язки в результаті присутності атомів водню, то має великий дипольний момент, що становить 8,5 Д згідно з методом DFT, що направлений від її центра вздовж осі. Значення рівнів НОМО та LUMO, отримані методом функціонала густини з вказаним базисом, становлять -4,9 та -2,4 еВ відповідно. Енергетична щільність у порівнянні з графеном для даної нанотрубки звужується від 3,9 до 2,6 еВ.

При формуванні комплексу з барвником відбувається перерозподіл заряду, що змінює напрям і величину дипольного моменту до 8,9 Д. Відстань між компонентами становить 3,4 Å.

Щільність комплексу незначно зменшується за рахунок зміни енергії LUMO з -2,4 еВ для нанотрубки до -2,5 еВ у комплексі. Орбіталі НОМО та LUMO локалізовані на С-Н зв'язках нанотрубки в обох випадках, рис. 6.

Форма орбіталей в області енергетичної щільності не змінюється, а рівень барвника НОМО-3 у по-

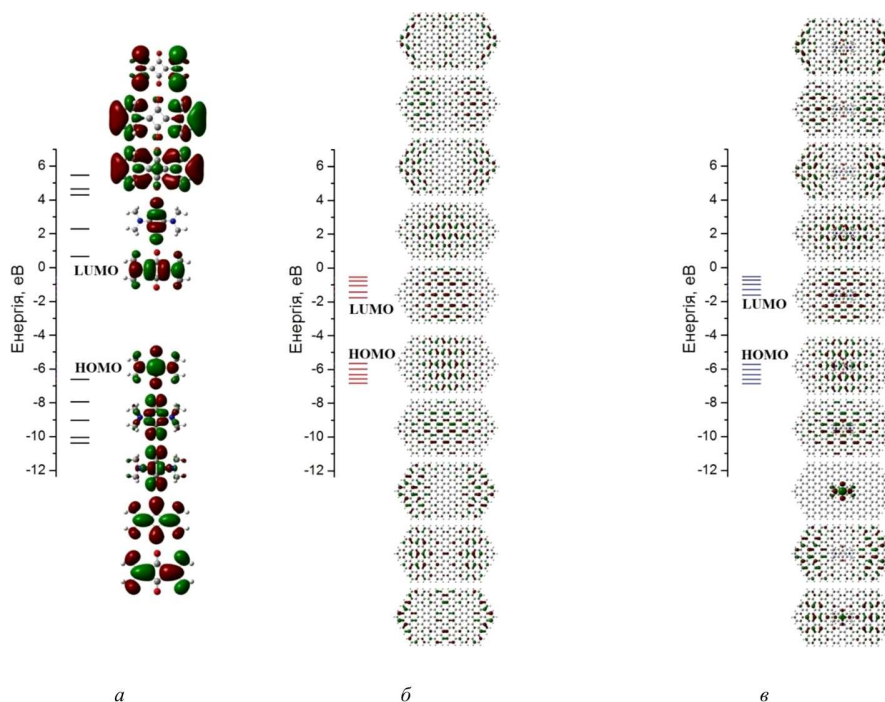


Рис. 4. Розподіл електронних рівнів та форми молекулярних орбіталей для барвника (а), графену (б) та їх комплексу (в), в області енергетичної щільності, отримані методом DFT

рівнянні з графеном знаходиться нижче на 0,1 eV, що також повинно проявлятися у спектральних характеристиках. Розрахунки збуджених станів комплексу барвник– нанотрубка показують, що він поглинає світло майже у всьому діапазоні довжин хвиль і потребують подальших досліджень.

3.3. Квантово-хімічне моделювання взаємодії фулерену C_{60} з барвником

Фулерени C_{60} у конденсованому стані при кімнатній температурі формують типові молекулярні кристали, а електронні стани енергетично тотожні аналогічним станам ізольованої молекули. Особливістю фулеренів, що визначає їх електронні властивості і здатність до утворення міжмолекулярної взаємодії, є ікосаедрична симетрія I_h , що забезпечує надзвичайно високу щільність електронних станів: найнижчі вакантні (незайняті) молекулярні орбіталі (LUMO) трикратно вироджені, тоді як найвища зайнята МО (HOMO) п'ятикратно вироджена. Внаслідок заборони за симетрією, поглинання й випромінювання світла між основним і першим збудженим синглетним станами $h_u \rightarrow t_{1u}$ (HOMO–

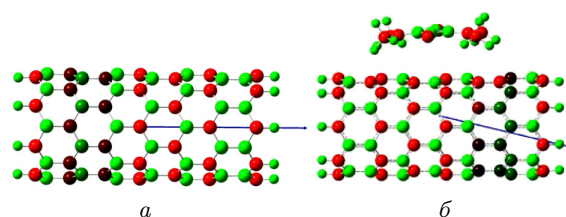


Рис. 5. Геометрична оптимізація модельної нанотрубки (8, 0) (а) та комплексу барвник-нанотрубка, оптимізованого методом DFT (б). Стрілкою вказано напрям дипольного моменту

LUMO) відсутні, і даний оптичний перехід може відбуватися лише за участю фононів [11].

Сферична поверхня C_{60} містить 20 правильних гексагональних і 12 пентагональних структур, чим нагадує поверхню футбольного м'яча. Зв'язки між сусідніми гексагонами (завдовжки 1,35 Å) є подвійними, а зв'язки між гексагонами та пентагонами (завдовжки 1,47 Å) – одинарними. Таким чином, гекса- та пентагональні одиниці поєднані спряженою π -електронною системою, чим і пояснюється компактне укладання атомів вуглецю, малі розміри молекули та її властивості [11].

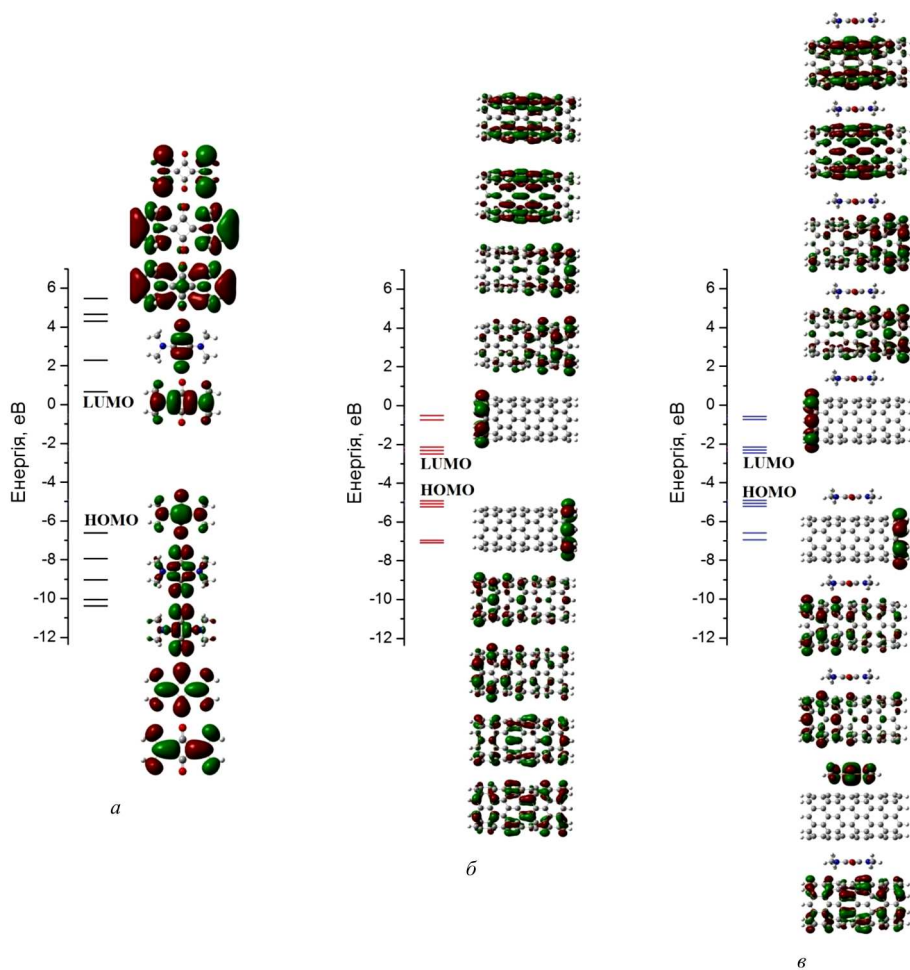


Рис. 6. Розподіл електронних рівнів та форми молекулярних орбіталей барвника C₈N₂O₂H₈ (а), нанотрубки (б) та комплексу барвник-нанотрубка (в), в області енергетичної щілини, отримані методом DFT

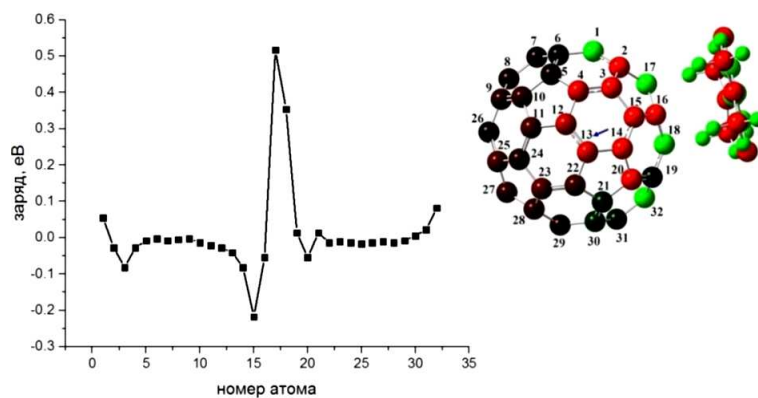


Рис. 7. Розподіл зарядів на фулерені C₆₀ після утворення комплексів з барвником, отримані методом DFT. На вставці наведена нумерація атомів молекули C₆₀

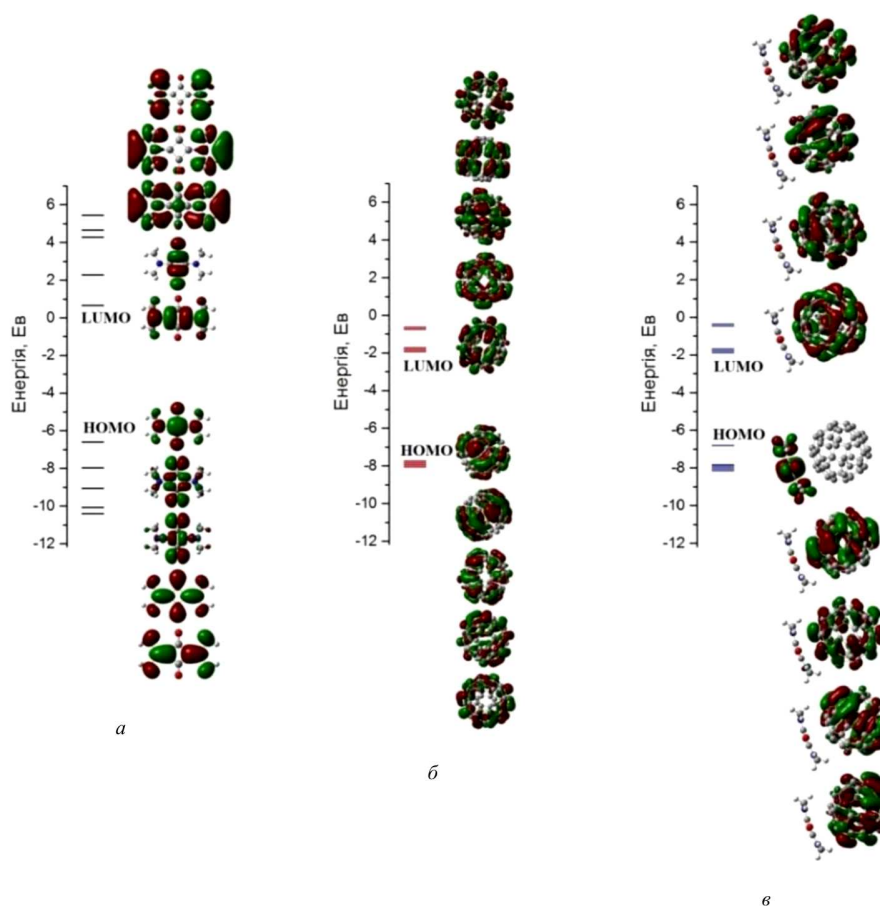


Рис. 8. Розподіл електронних рівнів та форми молекулярних орбіталей барвника $C_8N_2O_2H_8$ (а), фулерену C_{60} (б) та комплексу барвник- C_{60} (в), в області енергетичної щільності, отримані методом DFT

Молекула фулерену C_{60} є акцептором електронів по відношенню до поліметинових скварайнових барвників. Значення рівнів HOMO та LUMO, отримані методом функціонала густини з вказаним базисом становлять $-7,8$ eV та $-1,8$ eV відповідно. Розрахунки показують, що заряди на атомах вуглецю рівні нулеві і дипольний момент відсутній. При формуванні комплексу барвник, як показують результати оптимізації геометрії, розташовується навпроти шестичленного кільця фулерену на відстані 4 \AA , рис. 7. При цьому змінюється розподіл зарядів. Атоми вуглецю молекули фулерену поблизу барвника набувають негативних значень, що спричиняє альтернування зарядів решти атомів, більша частина атомів вуглецю стає негативно зарядженою, що підтверджується обома методами. В результаті у комплексу з барвником ви-

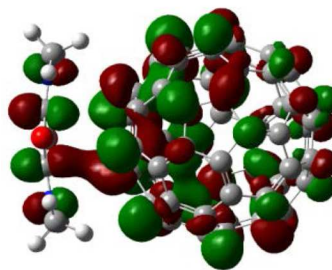


Рис. 9. Молекулярна орбіталь LUMO + 6, електронна густина якої локалізована одночасно на обох компонентах комплексу

никає дипольний момент, що становить $0,2$ Д (обчислений методом DFT) та $4,6$ Д (обчислений методом PM6).

Наведений розподіл заряду зумовлює зміни геометрії фулерену, а саме нерівномірність довжини

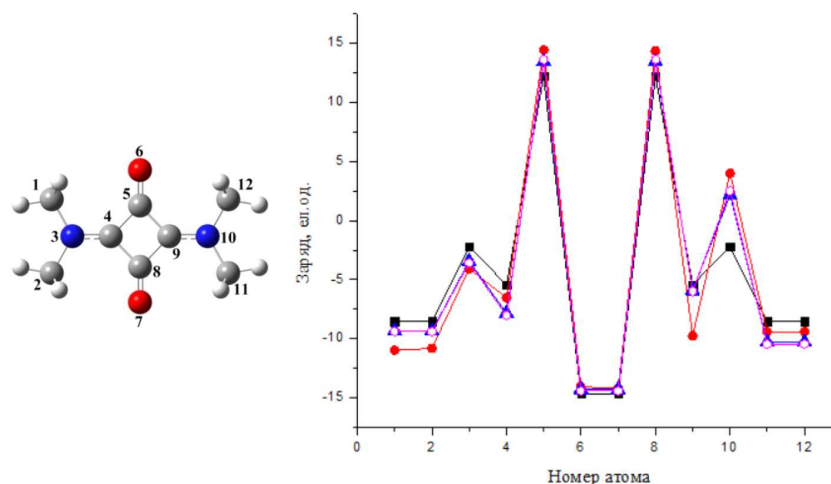


Рис. 10. Розподіли зарядів на молекулі барвника (■) та у комплексі з нанотрубною (●), з фулереном (▲) та графеном (○), отримані методом РМ6. Вставка – нумерація атомів молекули барвника

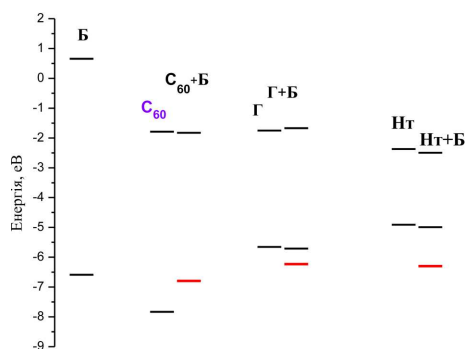


Рис. 11. Енергетичні рівні в області енергетичної щілини молекули скварайнового барвника (Б), фулерену C_{60} , графенової площини (Γ) та нанотрубки (Нт) у порівнянні з їх комплексами з барвниками ($C_{60} + B$), $\Gamma + B$, Нт + Б. Рівень з локалізацією електронної густини на хромофорі барвника позначено світлим тоном

подвійних та одинарних зв'язків. Це також впливає і на перебудову електронних рівнів. Як видно з рис. 8, для комплексу фулерену з барвником у порівнянні з окремими компонентами має місце зсування енергетичної щілини за рахунок розщеплення вироджених електронних рівнів C_{60} .

Найвища заповнена молекулярна орбіталь локалізується на барвнику, наступна орбіталь – перша вільна локалізована на C_{60} . У порівнянні із іншими вуглецевими структурами зміщення енергетичної щілини є максимальним і становить порядку 1 еВ. Розрахунки збуджених станів показують, що

саме за рахунок цих орбіталей реалізується електронний перехід з перенесенням заряду, який дає найбільш інтенсивний внесок у спектр поглинання. Даний перехід реалізується при збудженні світлом, при цьому відбувається перенесення заряду від барвника до фулерену і даний ефект широко використовується у органічних сонячних елементах. Також з'являються орбіталі, електронна густина яких локалізована одночасно на обох компонентах комплексу, рис. 9.

Енергія такої орбіталі становить $E = 0,8$ еВ і може давати внесок в оптичні спектри поглинання.

Спектр поглинання комплексу скварайнового барвника та фулерену C_{60} має максимум поглинання, що відповідає довжині хвилі 486 нм.

3.4. Квантово-хімічне моделювання властивостей барвника у комплексах з вуглецевими наночастинками

Слід зауважити, що при оптимізації обома застосованими методами дещо змінюється геометрія молекули барвника у комплексах з вуглецевими наноструктурами. У вихідному стані до взаємодії барвник $C_8N_2O_2H_8$ є симетричним, оскільки атоми мають однаковий розподіл зарядів відносно центра молекули і тому дипольний момент рівний нулеві. Рівень енергій, що відповідає збудженому стану, або найнижча зайнята молекулярна орбіталь (LUMO) має енергію 0,8 еВ; основний стан,

або найвища зайнята молекулярна орбіталь (НОМО) барвника дорівнює $-6,6$ еВ, обраховані методом DFT.

За допомогою розрахунків визначено, що основний вклад в інтенсивність поглинання даної молекули роблять внесок переходи з НОМО на LUMO, що відносяться до орбіталей π -типу.

Як видно з рис. 10, барвник передає заряд до вуглецевих наночастинок майже однаково у випадку з фулереном та графеном, про що свідчить збігання кривих, позначених трикутниками та незафарбованими кружечками.

Атом азоту під номером 10 до взаємодії мав негативне значення заряду, після взаємодії в усіх випадках вуглецевих наноструктур набув позитивного значення. Дана втрата певної величини заряду, що ймовірно, зумовлено перенесенням заряду від барвника до вуглецевих наноструктур, відображається і на решті атомів, адже система електронів є спряженою.

Після збудження молекули барвника відповідною довжиною хвилі реалізується електронний перехід НОМО-LUMO, при релаксації у випадку присутності поряд з барвником акцепторної LUMO від вуглецевої наноструктури електрон може перейти на цю молекулярну орбіталь. Як видно з рис. 11, дійсно, електрону від барвника енергетично вигідно повернутися на рівні фулерену, графену, нанотрубки.

При формуванні комплексів рівні барвника децю зсуваються, табл. 1, 2. Так, для вільного барвника НОМО знаходиться при значенні енергії $-6,6$ еВ, у комплексі з фулереном ця орбіталь збері-

Таблиця 1. Енергії рівнів НОМО та LUMO комплексів (а) та їх компонент

Енергія	Б	C ₆₀	Нт	Г	Б + C ₆₀	Б + Нт	Б + Г
LUMO, еВ	0,7	-1,8	-2,4	-1,75	-1,8	-2,5	-1,7
НОМО, еВ	-6,6	-7,8	-4,9	-5,65	-6,8	-4,9	-5,7
E, еВ	7,2	6	2,6	3,9	5	2,5	4

Таблиця 2. Рівень НОМО барвника як в окремої молекули та у комплексах (б)

Б	Б + C ₆₀	Б + Нт	Б + Г
-6,6	-6,8	-6,3	-6,2

гається як найвища зайнята, але її енергія знижується до $-6,8$ еВ.

У випадку взаємодії з нанотрубкою рівень енергії підвищується до $-6,3$ еВ, проте вона вбудується в електронну структуру нанотрубки і є не найвищою орбіталлю, а НОМО-3, а у випадку з графеном НОМО-2, енергія також зростає до $-6,2$ еВ. Розрахунки спектрів електронних переходів для комплексів вказують, що поглинання барвника зсуватиметься в червону область. Так, якщо барвник поглинає, згідно з розрахунками при 340 нм, то в комплексі з фулереном поглинання матиме максимум при 486 нм, з графеном – при 644 нм. Такі суттєві зміни в області енергетичної щільності даних комплексів у порівнянні з їх окремими складовими зумовлені відмінностями електронної будови вуглецевих наноструктур.

4. Висновки

1. У випадку всіх комплексів скварайнового барвника з вуглецевими наночастинами (фулереном, графеном, нанотрубкою) відбувається перенесення заряду від барвника до вуглецевих наночастинок, при цьому в результаті перерозподілу зарядів вздовж поверхні наночастинок, має місце зміна їх геометрії, зокрема зниження симетрії для фулерену, поява дипольного моменту та перебудова електронних рівнів.

2. Електронні рівні вуглецевих наночастинок у комплексах зсуваються, при цьому зменшується енергетична щільність: для комплексів барвник-графен та барвник-нанотрубка на 0,1 еВ. Для випадку з фулереном зменшення на 1 еВ відбувається за рахунок розщеплення вироджених рівнів C₆₀, а також появи молекулярних орбіталей, що локалізовані одночасно на обох компонентах комплексів. Зміни енергетичної щільності комплексів зумовлені відмінностями в електронній будові вуглецевих наночастинок.

3. Рівень НОМО барвника, що дає основний внесок у спектри поглинання комплексів, зміщується в залежності від форми наночастинок, що приводить до зсуву спектра поглинання у червону область.

1. R.A. Ristinen, J.J. Kraushaar. *Energy and the Environment* (Wiley, 2006).
2. S. Khan, A.A. Edathil, F. Banat. Sustainable synthesis of graphenebased adsorbent using date syrup. *Sci. Rep.* **9**, 18106 (2019).

- J.K. Rath. Low temperature polycrystalline silicon: A review on deposition, physical properties and solar cell applications. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **76**, 431 (2003).
- X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J.M. Cole, D.J. Fray. Black silicon: Fabrication methods, properties and solar energy applications. *Energ. Environ. Sci.* **7**, 3223 (2014).
- W.H. Bloss, F. Pfisterer, M. Schubert, T. Walter. Thin-film solar cells. *Prog. Photovoltaics* **3**, 3 (1995).
- A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science* **285**, 692 (1999).
- K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta. Thin-film solar cells: An overview. *Prog. Photovoltaics* **12**, 69 (2004).
- M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1613 (2001).
- H. Wang, Y.H. Hu. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Energ. Environ. Sci.* **5**, 8182 (2012).
- J.G. Nam, Y.J. Park, B.S. Kim, J.S. Lee. Enhancement of the efficiency of dyesensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scripta Mater.* **62**, 148A150 (2010).
- T.L. Makarova. Electrical and optical properties of monomer and polymerized fullerenes. *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **35**, 257 (2001) (in Russian).
- A.Yu. Belik, A.Yu. Rybkin, I.I. Voronov, N.S. Goryachev, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, P.A. Troshin, A.I. Kotelnikov. Non-covalent complexes of polycationic fullerene C₆₀ derivative with xanthene dyes – Spectral and photochemical properties in water and in liposomes. *Dyes Pigm.* **139**, 65 (2017).
- G. Chen, D. Yokoyama, H. Sasabe, Z. Hong, Y. Yang, J. Kido. Optical and electrical properties of a squaraine dye in photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083904 (2012).
- M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, Abd. A.H. Kadhum, K. Sopian. Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Ren. Sust. En. Rev.* **650**, 183 (2016).
- O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. Solvatochromism and fullerene cluster formation in C₆₀/N-methyl-2-pyrrolidone. *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **18**, 458 (2010).
- O.A. Kyzyma, T.O. Kyrey, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov. Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C₆₀. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).
- P.A. Troshin, R.N. Lubovskaya. Organic chemistry of fullerenes: the major reactions, types of fullerene derivatives and prospects for their practical use. *Rus. Chem. Rev.* **77**, 305 (2008).
- J.L. Bricks, A.D. Kachkovskii, Y.L. Slominskii, A.O. Gerasov, S.V. Popov. Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review. *Dyes.Pigm.* **121**, 238 (2015).
- G. Patonay, J. Salon, J. Sowell, L. Strekowski. Noncovalent labeling of biomolecules with red and near-infrared dyes. *Molecules* **9**, 40e9 (2004).
- M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, Jr., J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cosci, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 03, Revision A.1* (Gaussian Inc., 2003).
- O.L. Pavlenko, V.A. Brusentsov, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, V.A. Sendiuk, P.Yu. Kobzar, V.V. Strelchuk, Yu.L. Slominskiy, V.V. Kurdiukov, O.D. Kachkovskiy, Ya.U. Prostota. Spectral and quantum chemical study of interaction between fullerenes and squaraine dyes. *Nanosyst. Nanomat. Nanotekhnol.* **13**, 1 (2018) (in Ukrainian).
- A.M. Zarytska, V.A. Brusentsov, O.L. Pavlenko, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, O.D. Kachkovskiy. Electronic structure of molecular system fullerene-C₆₀ with indopentacyanine dye with stack and covalent interaction. *Nanosyst. Nanomat. Nanotekhnol.* **15**, 507 (2017) (in Ukrainian).

Одержано 02.04.20

O. Pavlenko, O. Dmytrenko, M. Kulish, A. Gaponov, N. Obervnikhina, O. Kachkovsky, O. Ilchenko, L. Bulavin

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE COMPLEXES OF SQUARINE DYES WITH CARBON NANOPARTICLES: GRAPHENE, NANOTUBE, FULLERENE

S u m m a r y

The geometry and electronic structure of the complexes of dyes containing various numbers of electron-donor oxygen atoms and carbon nanostructures with various dimensions (fullerene C₆₀, carbon nanotube, graphene) have been studied. It is shown that the charge transfer from the dyes to the carbon nanostructures leads to changes in the geometry of carbon nanostructures and the dye chromophores, as well as in the electronic structure of the whole complexes.