

УДК 541.6:541.49

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ  $H_2Pc$  С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ****Г.И. Семушкина<sup>1</sup>, Л.Н. Мазалов<sup>1,3,4</sup>, С.А. Лаврухина<sup>1</sup>, Т.В. Басова<sup>1</sup>, Р.В. Гуляев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: spectroscopy@mail.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>4</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, Россия

Статья поступила 30 января 2015 г.

Проведено рентгеноспектральное, рентгеноэлектронное и квантово-химическое исследование электронного строения  $H_2Pc$ . Выполнен сравнительный анализ экспериментальных и теоретических параметров энергетического спектра и парциального состава ВЗМО молекул фталоцианина. Показано, что ВЗМО  $H_2Pc$  в основном построена из  $2p_\pi$ -АО углерода  $C_{78}$ . Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических кривых распределения парциальной плотности для ВЗМО наблюдается в случае использования метода функционала плотности в приближении  $Z+1$ . Метод DFT-ZORA с модельным функционалом LB94 в базисе QZ4P позволяет с высокой точностью рассчитывать энергии  $1s$ -уровней неэквивалентных атомов углерода и азота  $H_2Pc$ .

DOI: 10.15372/JSC20150320

**Ключевые слова:** фталоцианин, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, метод функционала плотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

Фталоцианин ( $H_2Pc$ ) является универсальным модельным соединением, исследуя которое можно получить представление о различных свойствах более сложных веществ, например, таких как фталоцианины переходных металлов (MPc), широко используемые в электронной промышленности [1—7]. Одним из важнейших факторов, учитываемых при отборе веществ с целью создания электронных и сенсорных устройств, является энергетическое положение и атомный состав верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и нижних свободных молекулярных орбиталей (НСМО). В настоящее время большое внимание уделяется исследованию занятых [8, 9] и свободных [10, 11] состояний пленочных структур на основе  $H_2Pc$  и MPc. В работе [12] изучен состав ВЗМО с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Показано, что теоретический расчет энергий связи валентных уровней методом DFT-ZORA (ADF 2012) дает хорошее согласие с данными, полученными при изучении фотоэлектронных спектров. Из расчета энергии связи внутренних уровней следует, что формально три неэквивалентные группы атомов азота можно разделить на две, где мезо-атомы азота, не связанные с атомами водорода, эквивалентны аза-атомам азота (разница в энергии связи не превышает 0,36 эВ). Существует и другая точка зрения, согласно которой протоны находятся в поле всех четырех внутрициклических атомов азота [13, 14]. Поэтому

вопрос о природе химической связи между иминоводородными атомами и атомами лиганда является до настоящего времени дискуссионным.

Таким образом, в литературе имеется обширный экспериментальный и теоретический материал по исследованию электронной структуры  $H_2Pc$  [10, 11, 15]. Однако комплексный анализ структуры ВЗМО для  $H_2Pc$  на основе изучения мягких рентгеновских эмиссионных спектров всех атомов, входящих в состав соединения, в настоящее время отсутствует. Важной задачей при интерпретации рентгеновских спектров является также выбор метода квантово-химического расчета, который бы позволил описать электронное строение вещества с учетом процессов возбуждений, возникающих при рентгеновском излучении.

В настоящей работе проведена интерпретация экспериментальных рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров  $H_2Pc$ , характеризующих энергетическое положение и частичный атомный состав ВЗМО, с помощью метода функционала плотности. Расчеты выполнены с использованием программы Jaguar 6.0 в приближении замороженных орбиталей и с учетом дырки (модели  $Z+1$ ), а также в программе ADF 2013 с учетом релятивистских поправок (метод DFT-ZORA).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС)** порошкового образца  $H_2Pc$  получены на приборе ES300 KRATOS. Перед съемкой образец был размолот в агатовой ступке и нанесен на двусторонний проводящий углеродный скотч. В качестве первичного излучения применяли  $K\alpha$ -линию алюминия с энергией фотонов 1486,6 эВ. Запись РФЭС проводили в режиме работы рентгеновской трубки 15 кВ×13 мА, что соответствует рассеиваемой мощности  $\approx 200$  Вт. Для определения качественного химического состава и наличия примесей были сняты обзорные спектры в диапазоне энергий 0÷1300 эВ с шагом 1 эВ при постоянной энергии пропускания анализатора  $h\nu = 50$  эВ. Для определения количественного химического состава и состояний индивидуальных элементов были получены спектры основных фотоэлектронных линий элементов с шагом по энергии 0,1 эВ при постоянной энергии пропускания анализатора  $h\nu = 25$  эВ. Рабочее значение вакуума поддерживали на уровне  $2 \times 10^{-8}$  Торр.

Процедуру обработки РФЭС проводили с помощью программы XPSpeak [16]. Разложение экспериментальных спектров на отдельные компоненты осуществляли с учетом наличия неэквивалентности атомов, входящих в состав  $H_2Pc$ . Для моделирования линии РФЭС использовали сумму функций Гаусса и Лоренца в различном процентном соотношении. Фон учитывался по методу Shirley [17].

**Рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС)**, характеризующие строение ВЗМО, были получены на рентгеновском спектрометре "Стеарат". В качестве кристалл-анализатора для линий  $C(K\alpha)$  и  $N(K\alpha)$  использовали псевдокристалл меристат ( $2d = 80 \text{ \AA}$ ). Режим работы рентгеновской трубки:  $U = 8$  кВ,  $I = 0,4$  А. Порошкообразный  $H_2Pc$  размещали на вторичный анод рентгеновской трубки. Спектры регистрировали пропорциональным счетчиком с метановым наполнением. Соответствующие спектры (рис. 4) представляли собой усреднение десяти экспериментальных спектров. Погрешность определения энергетического положения рентгеновских линий была равна  $\sim 0,3$  эВ.

**Квантово-химические расчеты** молекулы  $H_2Pc$  использовали для интерпретации тонкой структуры рентгеновских фотоэлектронных и эмиссионных спектров. Для расчета электронной структуры  $H_2Pc$  на первом этапе использовали структурные данные для  $CuPc$ , взятые из Кембриджского банка структурных данных, с заменой атома меди на атомы водорода и с последующей оптимизацией геометрии молекулы в симметрии  $D_{2h}$ . Расчеты проводили с помощью программных комплексов Jaguar 6.0 [18] и ADF 2013 [19]. Для оптимизации геометрии молекулы фталоцианина был использован метод теории функционала плотности (Jaguar 6.0) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP в расширенном базисе 6-31(TM)+G\*. Расчеты осуществляли в приближении замороженных орбиталей и с учетом дырки (модель

Z+1). На основании соответствующих расчетов построены модельные эмиссионные спектры с учетом и без учета дырки. Энергию рентгеновских переходов рассчитывали как разницу энергий между одноэлектронными энергиями Кона—Шэма валентных ( $i$ ) и внутренних уровней ( $j$ ):  $E_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ . Интенсивность отдельных переходов в пределах рентгеновской  $K\alpha$ -линии для каждого атома молекулы  $H_2Pc$  (N, C) определяли квадратами коэффициентов  $|c_{ik}|^2$  для тех или иных АО ( $\phi_k$ ), входящих в состав определенной  $i$ -ой ВЗМО ( $\Psi_i = \sum c_{ik}\phi_k$ ).

Оптимизацию геометрии молекулы  $H_2Pc$  в программе ADF проводили методом теории функционала плотности с функционалом PW86x PW91c в базе TZP, показавшим свою эффективность для аналогичных систем [20]. Далее оптимизированную структуру  $H_2Pc$  использовали для расчета рентгеновских фотоэлектронных (C1s и N1s) и эмиссионных спектров (N( $K\alpha$ ) и C( $K\alpha$ )) методом DFT-ZORA с модельным функционалом LB94 в базе QZ4P. Результаты расчетов представляли в виде модельных спектров, полученных с помощью программы ADFview, и сопоставляли с экспериментальными данными.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучены РЭС C( $K\alpha$ ) и N( $K\alpha$ ) ( $2p \rightarrow 1s$  переход) (рис. 4), которые дают информацию об энергетическом положении и парциальном составе ВЗМО для  $H_2Pc$ . Полученные спектры изображены в единой шкале потенциалов ионизации. Взаимную энергетическую привязку спектров к уровню вакуума осуществляли с помощью РФЭС, позволяющих определить энергии связи внутренних 1s-уровней атомов (C1s и N1s) фталоцианина.

**Рентгеновские фотоэлектронные спектры.** На рис. 1, а показан экспериментальный РФЭС N(1s)-спектр для  $H_2Pc$ . В рассматриваемом спектре наблюдаются две основных линии с энергией связи 399,1 и 400,7 эВ. Соответствующие экспериментальные данные подтверждают ту точку зрения, что каждый атом водорода связан ковалентными связями с атомами азота противоположных пиррольных колец и расположен в плоскости внутреннего макроцикла [21]. Отношение площади данной компоненты (400,7 эВ) ко всей линии N1s соответствует соотношению 3,5, что близко к теоретическому, равному 4. Ранее аналогичные результаты были представлены в статье [13], где показано, что в данной компоненте присутствует дополнительная интенсивная сателлитная особенность, возникающая в результате фотоэмиссии с *aza*-атомов азота (N $\beta$ ). Кроме того, отметим наличие достаточно выраженных shake-up сателлитов в линии N1s при энергиях 402,8 и 405,3 эВ, ответственных за  $\pi-\pi^*$ -переходы в макроцикле.

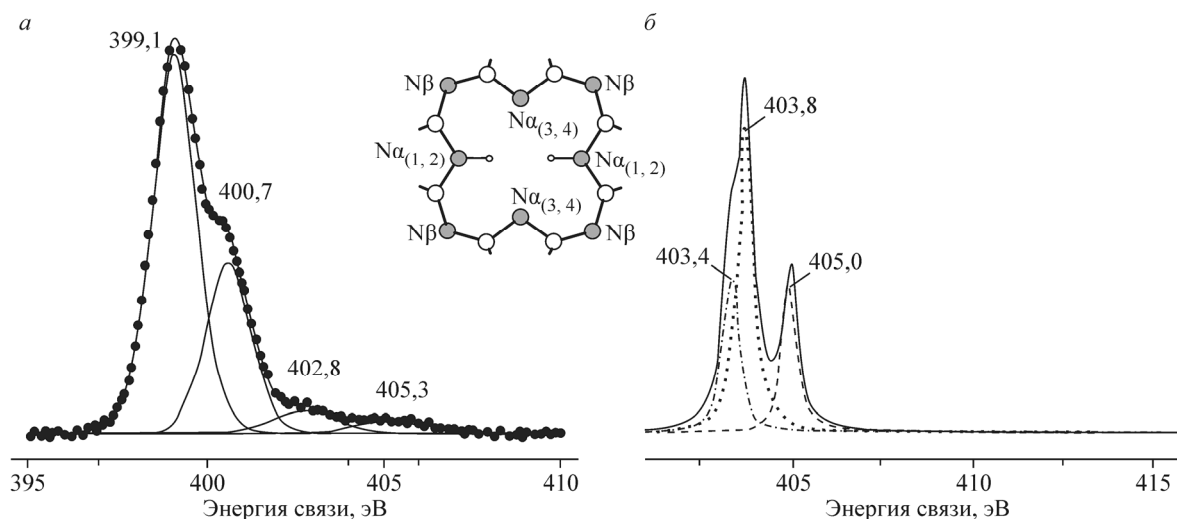


Рис. 1. Экспериментальный РФЭС N1s (а) и теоретический РФЭС N1s (сплошная линия) (б) для  $H_2Pc$  с учетом неэквивалентности атомов азота: N $\alpha_{(1,2)}$  (штриховая линия), N $\alpha_{(3,4)}$  (штрихпунктирная линия) и N $\beta$  (пунктирная линия)

На рис. 1, б приведен модельный РФЭ спектр  $N1s$ , рассчитанный методом DFT—ZORA. Можно предположить, что высокоинтенсивная линия в спектре является суперпозицией двух линий с очень близкими энергиями 403,4 и 403,8 эВ, отвечающих *мезо*-атомам азота ( $N\alpha_{(3,4)}$ ) и *аза*-атомом азота ( $N\beta$ ), не связанным с атомами водорода. Высокоэнергетическая компонента (405 эВ) обусловлена иминоводородными атомами азота ( $N\alpha_{(1,2)}$ ). Сопоставление энергетического положения экспериментального и модельного спектров, рассчитанного с помощью модельного функционала LB94, показывает разницу энергий 4,3 эВ. В то же время данная величина, полученная на основе расчета в модельном функционале SAOP, превышает 14 эВ. Относительная энергетическая разница между высокоинтенсивными компонентами модельного РФЭС  $N(1s)$   $H_2Pc$  (см. рис. 1, б) хорошо согласуется с экспериментальными значениями (см. рис. 1, а) в пределах ошибки эксперимента 0,2 эВ, вне зависимости от выбранного функционала.

На рис. 2, а приведен экспериментальный РФЭС  $C(1s)$  для  $H_2Pc$ . В данной молекуле можно выделить две неэквивалентные группы атомов углерода. Наиболее интенсивный пик А с  $E_{cb}(C1s) = 285,1$  эВ соответствует атомам углерода в составе бензольных колец ( $C\beta\gamma\delta$ ), в то время как второй пик В с  $E_{cb}(C1s) = 286,5$  эВ отвечает атомам углерода в составе макроцикла  $C_8N_8$  ( $C\alpha$ ). Полученные данные согласуются с результатами работ, в которых изучали распределение электронной плотности на атомах углерода  $H_2Pc$  [22]. В отличие от экспериментальных данных, свидетельствующих об эквивалентности атомов углерода ( $C\alpha$ ) в составе макроцикла, теоретический расчет показывает (см. рис. 2, б), что соответствующая эквивалентность наблюдается только для атомов углеродов противоположных пиррольных колец. Энергетическая разница между атомами  $1s$ -уровнями атомов углерода  $C\alpha$  неэквивалентных пиррольных колец составляет  $\sim 0,4$  эВ. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае атомов  $C\beta$ . Периферийные атомы углерода  $C\gamma\delta$  полностью эквивалентны друг другу вне зависимости от пространственного расположения. Малоинтенсивные дополнительные пики в области более высоких энергий связи 288—293 эВ (см. рис. 2, а) являются *shake-up* сателлитами [23]. Дополнительный сателлит, возникающий в результате фотоэмиссии с атомов углерода бензольных колец, входит в состав высокоэнергетической линии В (см. рис. 2, а) [13, 24]. Сопоставление энергетического положения экспериментального (см. рис. 2, а) и модельного РФЭ (см. рис. 2, б) спектров углерода (функционал LB94) показывает разницу энергий  $\sim 5,1$  эВ.

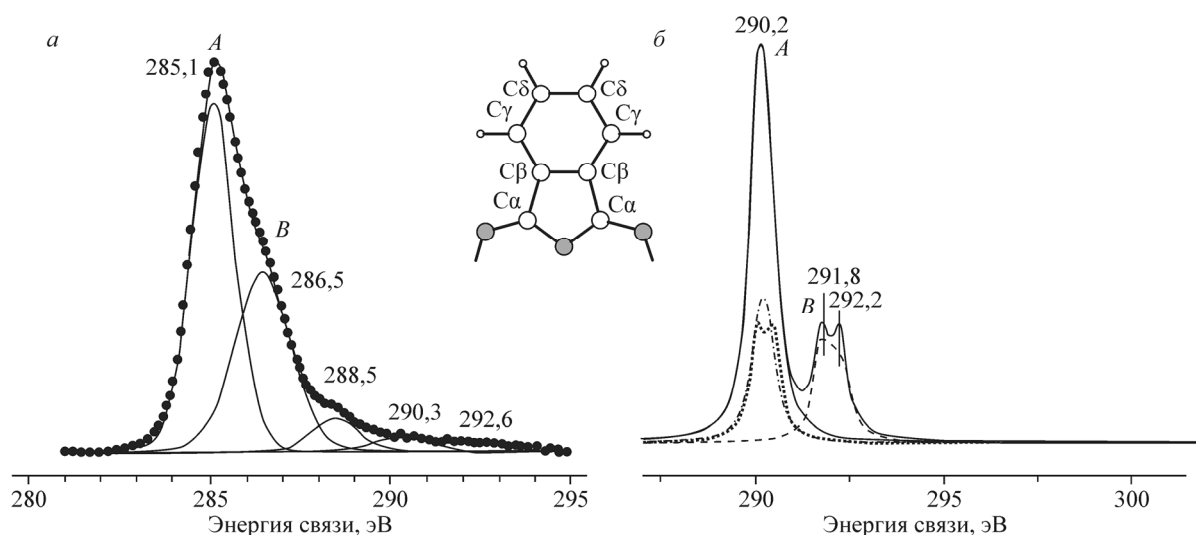


Рис. 2. Экспериментальный РФЭС  $C1s$  (а) и теоретический РФЭС  $C1s$  (сплошная линия) (б) для  $H_2Pc$  с учетом неэквивалентности атомов углерода:  $C\alpha$  (штриховая линия),  $C\beta$  (пунктирная линия),  $C\gamma\delta$  (штрихпунктирная линия)

Энергетическое положение основных РФЭС линий  $H_2Pc$ 

Соединение	Энергия, эВ					
	C(1s)				N(1s)	
	C $\alpha$	C $\beta$	C $\gamma$	C $\delta$	N $\alpha_{(1,2)}$	N $\alpha_{(3,4)}$ N $\beta$
$H_2Pc$	286,5		285,1		400,7	399,1

В таблице приведены энергетические положения основных экспериментальных РФЭС линий  $H_2Pc$ , которые использовали для привязки РЭС к единой шкале потенциалов ионизации.

**Рентгеновские эмиссионные спектры.** Вследствие наличия в  $H_2Pc$  неэквивалентных групп атомов азота и углерода (см. таблицу) экспериментальные РЭС  $NK\alpha$  и  $CK\alpha$  необходимо рассматривать как суперпозицию  $K\alpha$ -спектров соответствующих групп атомов (C $\alpha$ , C $\beta\gamma\delta$  и N $\alpha_{(1,2)}$ , N $\alpha_{(3,4)}$ , N $\beta$ ). Так как 1s-уровни данных атомов имеют сильно различающиеся энергии связи, то в суперпозиционном экспериментальном спектре положение уровней вакуума для каждой группы атомов будет отличаться. Положение пределов ионизации ( $E(C\alpha)$ ,  $E(C\beta\gamma\delta)$ ,  $E(N\alpha_{(1,2)})$ ,  $E(N\alpha_{(3,4)})$ , N $\beta$ ) для  $K\alpha$  РЭС азота и углерода  $H_2Pc$  показано на рис. 3. Различия в энергии связи 1s-уровня  $H_2Pc$  неэквивалентных групп атомов C и N достигает 1,4 и 1,6 эВ соответственно (см. таблицу).

Энергия валентных уровней  $\varepsilon_i$  и энергии, соответствующие им, рентгеновских эмиссионных переходов  $(hv)_i$  связаны соотношением:

$$\varepsilon_i = I(1s)_i - (hv)_i, \quad (1)$$

где  $I(1s)_i$  — потенциал ионизации 1s-уровня атома, спектр которого рассматривается.

Согласно (1), энергетическое положение  $i$ -го уровня  $\varepsilon_i$  в экспериментальном спектре на шкале энергий рентгеновских переходов  $(hv)_i$  зависит от энергии связи (потенциала ионизации) внутреннего 1s-уровня, т.е. ( $I(1s)_i$ ). Следовательно, для того чтобы определить область расположения валентных МО в  $K\alpha$ -спектрах углерода, в которых имеется, например, вклад C $\alpha$  атомов и тех или иных атомов азота, необходимо границу, соответствующую потенциалу ионизации  $I(C\alpha)$  (см. рис. 3, б), совместить с пределами ионизации в  $K\alpha$ -спектрах, отвечающих неэквивалентным атомам азота в  $K\alpha$ -спектре азота (см. рис. 3, а). Аналогично, для определения положения уровней атомов углерода  $I(C\beta, \gamma, \delta)$  относительно  $K\alpha$ -спектров азота граница  $I(C\beta, \gamma, \delta)$  в  $K\alpha$ -спектре углерода должна быть совмещена с пределами ионизации атомов азота (N $\alpha$ , N $\beta$ ) в  $K\alpha$ -спектре азота.

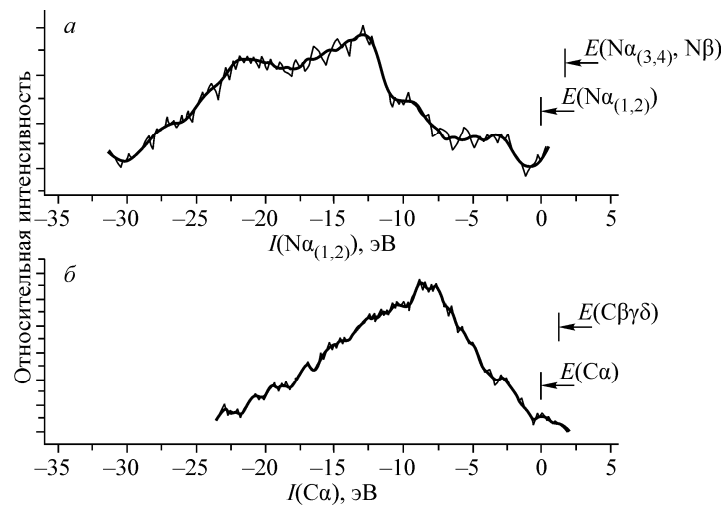


Рис. 3. Экспериментальный рентгеновский  $K\alpha$ -спектр азота (а) и  $K\alpha$ -спектр углерода (б) для  $H_2Pc$

Для более детального анализа строения ВЗМО молекулы  $H_2Pc$  наряду с экспериментальными РЭС и РФЭС были получены модельные РЭС. На рис. 4 приведены РЭС  $N(K\alpha)$ ,  $C(K\alpha)$ , построенные на основе теоретических расчетов электронной структуры  $H_2Pc$  в основном состоянии (см. рис. 4, *z, d*), с использованием дырочного приближения (см. рис. 4, *e, ж*), а также с учетом релятивистских поправок (см. рис. 4, *з, и*). Жирные сплошные линии на модельных спектрах (см. рис. 4, *z, d, e, ж, з, и*) показывают энергетическое положение и вклад в ВЗМО  $2p$ -атомных орбиталей (АО) атомов азота  $N\alpha_{(3,4)}$ ,  $N\beta$  и атомов углерода  $C\beta\gamma\delta$ . Штриховыми линиями обозначены вклады в ВЗМО  $2p$ -АО атомов  $N\alpha_{(1,2)}$  и  $C\alpha$ . Тонкие сплошные линии характеризуют суммарные теоретические спектры  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$  для  $H_2Pc$ . Рентгеновские эмиссионные спектры соответствуют спектральным переходам системы между двумя дырочными состояниями (дырка на  $1s$ -уровне  $\rightarrow$  дырка на ВЗМО). Наибольшее влияние на электронную систему оказывает дырка на  $1s$ -уровне. Дырка в конечном состоянии не приводит к существенным изменениям системы (приближение Купманса) [25]. В этой связи на рис. 4, *e, ж* приведены РЭС с учетом внутренней  $1s$ -дырки (модель  $Z+1$ ).

На РФЭС валентной полосы  $H_2Pc$  (см. рис. 4, *a*) присутствуют три основные особенности ( $A, B, C$ ) с энергетическим положением максимумов  $-5,0, -10,7$  и  $-20,0$  эВ соответственно. Сопоставляя экспериментальный РФЭС валентной полосы (см. рис. 4, *a*) и экспериментальные спектры РЭС  $C(K\alpha)$  и  $N(K\alpha)$  (см. рис. 4, *б, в*), можно видеть, что максимальный вклад валентных  $2p$ -орбиталей азота  $N\alpha_{(3,4)}$  и  $N\beta$  наблюдается в МО с энергией связи  $-10,7$  эВ, что проявляется в  $K\alpha$ -спектре азота наличием особенности  $B'$  (см. рис. 4, *б*), соответствующей максимуму  $B''$  в  $K\alpha$ -спектре углерода ( $C\beta\gamma\delta$ ) (см. рис. 4, *в*) и пику  $B$  валентной полосы (см. рис. 4, *a*). Данная особенность также характерна и для  $K\alpha$ -спектров других неэквивалентных групп атомов углерода и азота, которая расположена на  $\sim 1,6$  эВ глубже. Граничная ВЗМО  $H_2Pc$  расположена при энергиях связи  $-1,5 \pm 0,3$  эВ и включает  $2p$ -АО азота (см. рис. 4, *б, A'\_1*) и  $2p$ -АО углерода (см. рис. 4, *в, A''\_1*). Особенность  $A$  РФЭС валентной полосы (см. рис. 4, *a*) связана с МО, которые

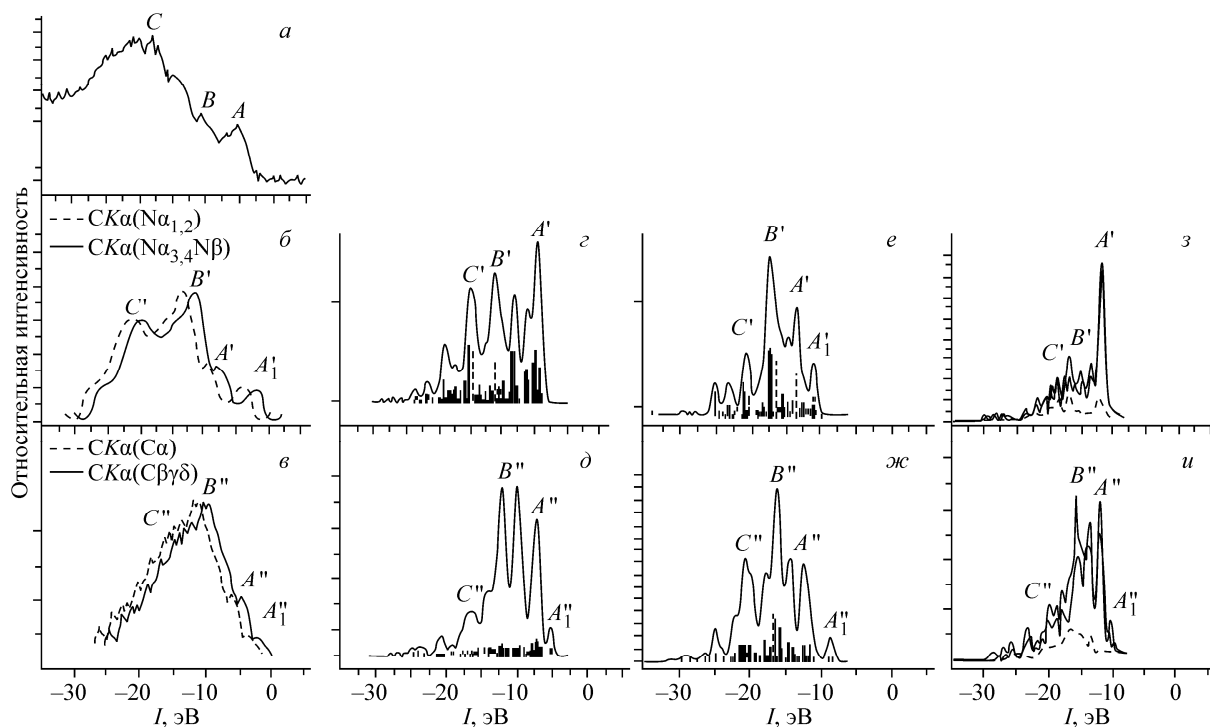


Рис. 4. Экспериментальный РФЭС валентной полосы (*a*), РЭС  $N(K\alpha)$  (*б*) и  $C(K\alpha)$  (*в*), а также теоретические РЭС в приближении основного состояния  $N(K\alpha)$  (*z*),  $C(K\alpha)$  (*d*) в модели  $Z+1$   $N(K\alpha)$  (*e*),  $C(K\alpha)$  (*ж*) и спектры  $N(K\alpha)$  (*з*),  $C(K\alpha)$  (*и*), рассчитанные в модели DFT-ZORA для  $H_2Pc$

также построены в равной степени как из  $2p$ -АО атомов азота (см. рис. 4, б,  $A'$ ), так и из  $2p$ -АО атомов углерода (см. рис. 4, в,  $A''$ ). Наиболее глубокий уровень включает в основном  $2p$ -АО азота (см. рис. 4, б, пик  $C'$ ).

Наряду с экспериментальными РЭС на рис. 4 представлены модельные спектры  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$ , построенные на основе модели замороженных орбиталей (см. рис. 4, з, д) и в модели  $Z+1$  (см. рис. 4, е, ж) соответственно. Спектры построены с учетом вкладов всех неэквивалентных групп атомов углерода и азота (вертикальные особенности). Для моделирования спектров на основе квантово-химических расчетов основного состояния использовали приближение Купманса.

Согласно теоретическим расчетам электронной структуры  $H_2Pc$  в модели замороженных орбиталей, ВЗМО соответствует МО симметрии  $a_u$ , основной вклад в которую вносят  $2p\pi$ -АО углерода группы  $C\alpha$  и  $C\gamma\delta$  (см. рис. 4, д, пик  $A_1''$ ). Пики  $A'$  и  $A''$  (см. рис. 4, з, д) связаны с МО, которые построены из  $2p\pi$ -АО атомов азота ( $N\alpha_{(3,4)}$  и  $N\beta$ ) и  $2p\pi$ -АО атомов углерода внутреннего макроцикла ( $C\alpha$ ). Вклад  $2p$ -АО атома углерода в ВЗМО энергетического интервала  $-5,0$ — $7,5$  эВ варьируется в диапазоне  $62,5$ — $86,2$  %. В рамках рассматриваемой модели последующие пики  $B'$ ,  $C'$  и  $B''$ ,  $C''$  (см. рис. 4, з, д) характеризуют орбитали как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -типа всех неэквивалентных групп, но со значительным вкладом атомов  $N\alpha_{(1,2)}$  и  $C\alpha$ .

Моделирование РЭС  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$  в приближении  $Z+1$  показывает лучшее согласие по форме спектров, что проявляется в возникновении дополнительных низкоинтенсивных особенностей (см. рис. 4, е, ж, пики  $A_1'$ ,  $A_1''$ ), характерных также для экспериментальных спектров  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$  (см. рис. 4, б, в, пики  $A_1'$ ,  $A_1''$ ). Согласно теоретическому расчету в модели  $Z+1$ , пик  $A_1''$  (см. рис. 4, ж) соответствует граничной ВЗМО с энергией связи  $-8,7$  эВ, где основной вклад ( $16,5$  %) вносят  $2p\pi$ -АО атомов углерода  $C\alpha$ . ВЗМО со значительным вкладом атомов азота (пик  $A_1'$  на рис. 4, е) располагается на  $2,1$  эВ глубже и характеризует  $2p\pi$ -АО атомов азота ( $N\alpha_{(1,2)}$ ). Особенности  $A'$  и  $A''$  (см. рис. 4, е, ж) связаны с МО, которые построены из  $2p\pi$ -АО атомов азота и  $2p\pi$ -АО атомов углерода всех неэквивалентных групп. Более глубокие МО имеют орбитали как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -типа всех неэквивалентных групп атомов азота и углерода, со значительным участием  $2p$ -АО группы атомов  $N\alpha_{(3,4)}$ ,  $N\beta$  и  $C\beta\gamma\delta$ .

Наряду с квантово-химическими расчетами валентной полосы  $H_2Pc$ , рассчитанными методом DFT в программе Jaguar 6.0, на рис. 4, з, и представлен расчет РЭС  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$ , выполненный методом функционала плотности с учетом релятивистских поправок DFT-ZORA в программе ADF. Анализ вкладов  $2p\pi$  и  $2p\sigma$  азота и углерода показывает, что основной вклад в граничные ВЗМО вносят  $2p\pi$ -АО азота и углерода, что коррелирует с данными, полученными методом замороженных орбиталей и  $Z+1$ . Что касается сопоставления формы экспериментальных и теоретических спектров  $N(K\alpha)$  и  $C(K\alpha)$ , то в данном случае совпадения не наблюдается. В случае  $N(K\alpha)$ -спектра (см. рис. 4, з) отсутствует низкоинтенсивная особенность, характерная для экспериментального спектра РЭС (см. рис. 4, б, пик  $A_1$ ), и несколько занижен вклад  $2p$ -АО азота в ВЗМО с энергией связи от  $-15,0$  до  $-23,0$  эВ (см. рис. 4, з, пик  $C''$ ). Расчет парциальной плотности углерода в ВЗМО  $H_2Pc$  показывает, что пик  $A_1''$  (см. рис. 4, и), как и в случае модели замороженных орбиталей, имеет симметрию  $a_u$  ( $-10,3$  эВ), основной вклад в которую вносят  $2p\pi$ -АО углерода группы  $C\alpha$  ( $6,5$  %) и  $C\gamma\delta$  ( $4$  %). Пики  $A'$  и  $A''$  (см. рис. 4, з, и) связаны с МО, которые построены из  $2p\pi$ -АО и из  $2p\sigma$ -АО атомов азота ( $N\alpha_{(3,4)}$ ) и атомов углерода ( $C\gamma\delta$ ). Более глубокие ВЗМО, лежащие в энергетическом интервале от  $-15,0$  до  $-23,0$  эВ (рис. 4, з, и, пики  $B'$ ,  $B''$  и  $C'$ ,  $C''$ ) имеют как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -характер всех неэквивалентных групп атомов азота и углерода с преимущественным вкладом  $2p\sigma$ -АО  $N\alpha$  и  $C\alpha$ ,  $C\gamma$ .

Таким образом, сравнительный анализ результатов квантово-химических расчетов в сопоставлении с экспериментальными данными показывает, что ВЗМО  $H_2Pc$  в основном построена из  $2p\pi$ -АО углерода  $C\gamma\delta$ . Наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими

данными по характеру распределения парциальной плотности в ВЗМО получено методом функционала плотности в приближении  $Z+1$ . Состав и энергетическое положение граничной ВЗМО  $H_2Pc$  варьируется в зависимости от выбранного метода расчета. Так, расчет методом DFT в модели замороженных орбиталей и методом DFT-ZORA показывает, что граничная ВЗМО имеет симметрию  $a_{1g}$ , основной вклад в которую вносят  $2p\pi$ -АО углерода группы  $C\alpha$  и  $C\gamma\delta$  с энергетическим положением  $-5,3$  и  $-10,2$  эВ соответственно. Согласно теоретическому расчету, в модели  $Z+1$ , основной вклад ( $16,5\%$ ) в граничную ВЗМО с энергией связи  $-8,7$  эВ вносят  $2p\pi$ -АО атомов углерода  $C\alpha$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено рентгеноспектральное, рентгеноэлектронное и квантово-химическое исследование электронного строения  $H_2Pc$ . Показано, что атомы азота  $N\alpha_{(3,4)}$  и  $N\beta$  групп эквивалентны, тогда как энергия связи  $1s$ -уровня иминоводородных атомов азота отличается на  $1,6$  эВ. Согласно экспериментальному анализу  $1s$ -уровней атомов углерода установлено, что в  $H_2Pc$  имеются две неэквивалентные группы атомов углерода  $C\alpha$  и  $C\beta\gamma\delta$ . Кроме того, энергетическая разница между  $1s$ -уровнями атомов углерода  $C\alpha$  неэквивалентных пиррольных колец  $\sim 0,4$  эВ. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае атомов  $C\beta$ . Периферийные атомы углерода  $C\gamma\delta$  полностью эквивалентны друг другу вне зависимости от пространственного расположения. Метод DFT-ZORA позволяет с высокой точностью моделировать относительное энергетическое положение  $1s$ -уровней неэквивалентных атомов  $H_2Pc$  относительно друг друга, однако абсолютное значение энергий связи отличается от экспериментальных более чем на  $5,0$  эВ.

Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование электронной структуры  $H_2Pc$  показало, что граничная ВЗМО ( $-1,5 \pm 0,3$  эВ) включает  $2p$ -АО азота и  $2p$ -АО углерода. Наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими данными по характеру распределения парциальной плотности в ВЗМО получено методом функционала плотности в приближении  $Z+1$ . Атомный состав и энергетическое положение граничной ВЗМО  $H_2Pc$  варьируется в зависимости от выбранного метода расчета. Так, расчет методом DFT в основном состоянии и методом DFT-ZORA показывает, что граничная ВЗМО имеет симметрию  $a_{1g}$ , основной вклад в которую вносят  $2p\pi$ -АО углерода группы  $C\alpha$  и  $C\gamma\delta$  с энергиями  $-5,3$  и  $-10,2$  эВ соответственно. Согласно теоретическому расчету в рамках модели  $Z+1$ , в граничную ВЗМО с энергией  $-8,7$  эВ основной вклад ( $16,5\%$ ) вносят  $2p\pi$ -АО атомов углерода  $C\alpha$ . Следующая ВЗМО со значительным вкладом атомов азота располагается на  $2,1$  эВ глубже и характеризует  $2p\pi$ -АО атомов азота ( $N\alpha_{(1,2)}$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waltera M.G., Rudine A.B., Wamser C.C.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2010. – **14**. – P. 759 – 792.
2. *Xue J., Rand B.P., Uchida S., Forrest S.R.* // Adv. Mater. – 2005. – **17**. – P. 66 – 71.
3. *Hohnholza D., Steinbrecherb S., Hanacka M.* // J. Mol. Struct. – 2000. – **521**. – P. 231 – 237.
4. *Itoh E., Ohmori Y., Miyairi K.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – **43**, N 2. – P. 817 – 821.
5. *Cho S.W., Piper L.F.J., DeMasi A. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**. – P. 1928 – 1933.
6. *Blochwitz J.* Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers. Doctoral dissertation. – Dresden, 2001.
7. *Юппе Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В.* // Физика и техника полупроводников. – 2003. – **53**, № 7. – С. 835 – 843.
8. *Cook P., Liu X., Yang W., Himpsel F.* // Chem. Phys. – 2009. – **131**. – P. 194701 (1 – 10).
9. *Kroll T., Kraus R., Schonfelder R., Aristov V.Yu., Molodtsova O.V.* // J. Chem. Phys. – 2012. – **137**. – P. 054306 (1 – 7).
10. *Berkowitz J.* // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**, N 6. – P. 2819 – 2828.
11. *Alfredsson G., Brena B., Nilson K. et al.* // Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 214723 (1 – 6).
12. *Nardi M.V., Detto F., Aversa L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 12864 – 12881.
13. *Enderman H.* // J. Phys. Chem. – 1940. – **190**. – P. 129 – 131.
14. *Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1982. – **2**, № 5. – С. 165 – 172.



15. Nilson K., Ahlund J., Shariati M.-N. et al. // J. Chem. Phys. – 2012. – **137**. – P. 044708 (1 – 9).
16. XPSpeak program package, version 4.1, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, 2000.
17. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. – 1972. – **5**. – P. 4709 – 4714.
18. Jaguar program package, version 6.0, Schrodinger, LLC, New York, 2005.
19. ADF program package, version 2013.01c, Vrije Universities, Theoretical chemistry, HV Amsterdam, Netherlands, 2013.
20. Zhang Y., Wang S., Demasi A. et al. // J. Mater. Chem. – 2008. – **18**. – P. 1792 – 1798.
21. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлин В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. – М.: КРАСАНД, 2013.
22. Guangming Liu, Klein A., Thissen A., Jaegermann W. // Surf. Sci. – 2003. – **539**. – P. 37 – 48.
23. Brena B., Luo Y. // Radiat. Phys. and Chem. – 2006. – **75**. – P. 1578 – 1581.
24. Shariati M.-N. Electronic and geometric structure of phthalocyanines on Metals. Digital Comprehensive summaries of Uppsals Dissertations from the faculty of science and technology. Uppsala, 2012.
25. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д. и др. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 860 – 869.