

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Модель енергетичної структури макроциклів типу незаміщених
фталоцианінів»

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-21
Горбанівець Максим Віталійович

Керівник: проф.каф.МЕ, д.т.н, проф.,
Якименко Юрій Іванович

Консультант з нормоконтролю: доц.каф. МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Свєчніков Георгій Сергійович

Консультант з інформаційних питань: доц.каф. МЕ, к.т.н., доц.,
Діденко Юрій Вікторович

Рецензент:

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

“___” _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на дипломну роботу студенту
Горбанівцю Максиму Віталійовичу

1. Тема роботи «Модель енергетичної структури макроциклів типу незаміщених фталоціанінів», керівник роботи Якименко Юрій Іванович, д.т.н., проф., затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. №_____
2. Термін подання студентом роботи _____
3. Вихідні дані до роботи: Три файли моделей фталоціанінових систем у форматі gif: незаміщений фталоціанін, фталоціанін свинцю і фталоціанін міді.
4. Зміст роботи: 1) Огляд літератури щодо класу фталоціанінових сполук, методів квантово-хімічного моделювання та сучасного стану досліджень енергетичних рівнів макроциклів; 2) Теоретичні основи методу розширеного Гюккеля, теорії функціонала густини та характеристики орбіталей HOMO і LUMO; 3) Опис програмних комплексів Chem3D і Multiwfn, методика побудови геометрії молекул, алгоритм розрахунку та аналізу орбіталей; 4) Моделювання енергетичної структури незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну міді та порівняльний аналіз результатів. 2) Аналіз систем реєстрації руху та методи детекції об'єктів; 3) Класифікація датчиків руху об'єктів; 4) Дослідження

структури та можливостей комбінованого датчика руху; 5) Порівняння переваг та обмежень.

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): презентація до доповіді.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видач	Завдання прийняв
4	Обухова Т.Ю., доц.каф. МЕ, к.т.н., доц.		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Літературний огляд	21.04.2026	
2	Виконання експериментальної частини	12.05.2026	
3	Оформлення дипломної роботи	27.05.2026	

Студент _____

Максим ГОРБАНІВЕЦЬ

Керівник _____

Юрій ЯКИМЕНКО

Анотація

Роботу викладено на 85 сторінках, вона містить 4 розділи, 32 ілюстрацій, 4 таблиці і 23 джерела в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є макроциклічні сполуки класу фталоціанінів у вільній формі та у вигляді металокомплексів зі свинцем і міддю.

Предметом дослідження є енергетична структура граничних молекулярних орбіталей, просторовий розподіл електронної густини та склад молекулярних орбіталей досліджуваних фталоціанінових систем, отримані методами квантово-хімічного моделювання.

Метою роботи є моделювання енергетичної структури макроциклів типу незаміщених фталоціанінів методами квантової хімії та аналіз отриманих результатів з використанням сучасних програмних інструментів.

У першому розділі здійснено огляд літературних джерел з тематики фталоціанінових сполук, розглянуто клас фталоціанінів та передумови їх дослідження, простежено еволюцію методів квантово-хімічного моделювання макроциклів і охарактеризовано сучасний стан досліджень енергетичних рівнів цього класу сполук.

У другому розділі описано теоретичні основи застосованих розрахункових методів, зокрема метод розширеного Гюккеля, теорію функціонала густини та базисні набори, охарактеризовано особливості орбіталей HOMO і LUMO фталоціанінових макроциклів та вплив центрального металу на електронну структуру.

У третьому розділі описано програмні комплекси Chem3D і Multiwfn та їх функціональні можливості, викладено методику побудови й оптимізації геометрії молекул, алгоритм розрахунку та візуалізації орбіталей, а також методику аналізу складу молекулярних орбіталей і розподілу електронної густини.

У четвертому розділі наведено результати моделювання енергетичної структури незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну

міді та виконано їх порівняльний аналіз. Встановлено числові значення енергій HOMO і LUMO і зазору між ними для кожної системи двома методами, проаналізовано склад граничних орбіталей і карти електронної густини.

Ключові слова: фталоціанін, незаміщений фталоціанін, фталоціанін свинцю, фталоціанін міді, молекулярні орбіталі, HOMO, LUMO, теорія функціонала густини, метод розширеного Гюккеля, Multiwfn, електронна густина.

Annotation

The work is presented on 85 pages, it contains 4 sections, 32 illustrations, 4 tables and 23 sources in the list of references.

The object of the study is macrocyclic compounds of the phthalocyanine class in free-base form and as metal complexes with lead and copper.

The subject of the study is the energy structure of the frontier molecular orbitals, the spatial distribution of electron density and the composition of the molecular orbitals of the phthalocyanine systems under investigation, obtained by quantum-chemical modelling methods.

The purpose of the work is to model the energy structure of unsubstituted phthalocyanine-type macrocycles using quantum-chemical methods and to analyse the results obtained with modern software tools.

The first section reviews the literature on phthalocyanine compounds, examines the class of phthalocyanines and the background of their investigation, traces the evolution of quantum-chemical modelling methods for macrocycles, and characterises the current state of research into the energy levels of this class of compounds.

The second section describes the theoretical foundations of the computational methods applied, including the Extended Hückel method, density functional theory and basis sets, characterises the features of the HOMO and LUMO orbitals of phthalocyanine macrocycles, and discusses the influence of the central metal on the electronic structure.

The third section describes the Chem3D and Multiwfn software packages and their functionality, presents the procedure for constructing and optimising molecular geometries, the algorithm for calculating and visualising orbitals, and the methodology for analysing the composition of molecular orbitals and electron density distributions.

The fourth section presents the results of modelling the energy structure of metal-free phthalocyanine, lead phthalocyanine and copper phthalocyanine, and provides a comparative analysis. The numerical values of the HOMO and LUMO

energies and the gap between them are determined for each system by two methods; the composition of the frontier orbitals and the electron density maps are analysed.

Keywords: phthalocyanine, metal-free phthalocyanine, lead phthalocyanine, copper phthalocyanine, molecular orbitals, HOMO, LUMO, density functional theory, Extended Hückel method, Multiwfn, electron density.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	9
ВСТУП.....	11
Методи дослідження	12
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	14
1.1 Клас фталоціанінових сполук та передумови їх дослідження	14
1.2 Еволюція методів квантово-хімічного моделювання макроциклів	17
1.3 Огляд наукових джерел з тематики електронної структури фталоціанінів	20
1.4 Сучасний стан досліджень енергетичних рівнів макроциклів	23
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ	26
2.1 Квантово-хімічні методи розрахунку молекулярних орбіталей	26
2.2 Метод розширеного Гюккеля та його застосування.....	28
2.3 Теорія функціонала густини та базисні набори	30
2.4 Характеристики орбіталей НОМО та LUMO макроциклів	32
2.5 Вплив центрального металу на електронну структуру фталоціанінів	34
3. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ	38
3.1 Програмний комплекс Chem3D: функціональні можливості.....	38
3.2 Програмний комплекс Multiwfn: функціональні можливості	44
3.3 Методика побудови та оптимізації геометрії молекули	49
3.4 Алгоритм розрахунку та візуалізації орбіталей	51
3.5 Аналіз складу молекулярних орбіталей та розподілу електронної густини	54
4. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ.....	59
4.1 Енергетична структура незаміщеного фталоціаніну	59
4.2 Енергетична структура фталоціаніну свинцю	61
4.3 Енергетична структура фталоціаніну міді.....	66
4.4 Порівняльний аналіз енергетичних характеристик досліджених макроциклів.....	74
ВИСНОВКИ.....	80
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	83

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Скорочення

ДФТ – теорія функціонала густини

МО – молекулярна орбіталь

LCAO – метод лінійної комбінації атомних орбіталей

H2Pc – незаміщений фталоціанін (вільна основа)

PbPc – фталоціанін свинцю

CuPc – фталоціанін міді

HOMO – highest occupied molecular orbital – найвища зайнята молекулярна орбіталь

LUMO – lowest unoccupied molecular orbital – найнижча вільна молекулярна орбіталь

DFT – density functional theory – теорія функціонала густини

HF – Hartree–Fock – метод Хартрі–Фока

RB3LYP – restricted Becke three-parameter Lee–Yang–Parr – стаціонарний гібридний функціонал

UB3LYP – unrestricted Becke three-parameter Lee–Yang–Parr – нестаціонарний гібридний функціонал

6-31G(d) – базисний набір подвійного зета з поляризаційними d-функціями

UV-Vis – ultraviolet-visible – ультрафіолетово-видима ділянка спектра

SMILES – simplified molecular-input line-entry system – лінійна нотація молекулярних структур

Символи

α – альфа-спінова компонента молекулярних орбіталей у нестаціонарному DFT-розрахунку

β – бета-спінова компонента молекулярних орбіталей у нестаціонарному DFT-розрахунку

E_h – енергія орбіталі, eV

ΔE – зазор HOMO–LUMO, eV

ψ – одноелектронна хвильова функція (молекулярна орбіталь)

$\rho(r)$ – електронна густина у точці r простору

E^{ks} – обмінно-кореляційна енергія у теорії функціонала густини

c^I – коефіцієнт розкладу молекулярної орбіталі у базисі атомних орбіталей

S^I_k – матричний елемент перекривання між атомними орбіталями i і k

H^I_k – матричний елемент гамільтоніана між атомними орбіталями i і k

Ha – атомна одиниця енергії Хартрі; $1 \text{ Ha} = 27.211 \text{ eV}$

eV – електрон-вольт – одиниця енергії; $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$

Å – ангстрем – одиниця довжини; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$

ВСТУП

Фталоціаніни є одним із найважливіших класів синтетичних органічних сполук, що привернули увагу хіміків і фізиків ще у першій половині двадцятого століття і з того часу не втрачають свого наукового і практичного значення. Унікальна стабільність макроциклічного ароматичного кільця у поєднанні з виразними оптичними, електронними і каталітичними властивостями зробила ці сполуки незамінними у виробництві пігментів і барвників, а подальший розвиток матеріалознавства відкрив для них принципово нові напрямки застосування в органічній електроніці, сенсоричі та медицині.

Розширення сфер застосування фталоціанінів нерозривно пов'язане з необхідністю глибокого розуміння їхньої електронної структури. Функціональні властивості цих сполук, від кольору і положення смуг поглинання до здатності переносити заряд і генерувати синглетний кисень при фотозбудженні, визначаються насамперед природою граничних молекулярних орбіталей і величиною зазору між ними. Тому кількісний опис енергетичної структури фталоціанінових макроциклів є не лише теоретичним завданням, а й необхідною умовою для цілеспрямованого конструювання нових функціональних матеріалів з наперед заданими властивостями.

Центральна порожнина фталоціанінового макроциклу здатна акомодувати іони більшості металів Періодичної системи, і заміна одного металу на інший відчутно змінює електронну структуру всього комплексу. Незаміщений фталоціанін, тобто вільна основа без центрального металу, є модельною системою, відносно якої зручно розглядати вплив металу як збурення. Фталоціанін свинцю є цікавим прикладом несиметричної системи, де великий іонний радіус металу не дозволяє йому розміститися у площині макроциклу, що призводить до деформації кільця і суттєво впливає на електронну структуру. Фталоціанін міді є найважливішою промислово значущою сполукою цього класу і водночас класичним прикладом відкритооболонкової системи з одним

неспареним електроном, розрахунок якої потребує окремого методологічного підходу.

Метою роботи є моделювання енергетичної структури макроциклів типу незаміщених фталоціанінів методами квантової хімії та аналіз отриманих результатів з використанням сучасних програмних інструментів.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішуються такі завдання. Перше з них полягає у здійсненні огляду літературних джерел з тематики фталоціанінових сполук, методів квантово-хімічного моделювання та сучасного стану досліджень енергетичних рівнів макроциклів. Друге завдання передбачає вивчення теоретичних основ застосованих розрахункових методів, включно з методом розширеного Гюккеля та теорією функціонала густини. Третє завдання полягає у освоєнні програмного комплексу Chem3D для попереднього моделювання геометрії і програмного комплексу Multiwfn для детального аналізу хвильових функцій. Четверте завдання передбачає виконання розрахунків для незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну міді, візуалізацію просторового розподілу орбіталей НОМО і LUMO та побудову карт електронної густини. П'яте завдання полягає у кількісному аналізі складу граничних молекулярних орбіталей і порівняльному аналізі отриманих результатів для трьох досліджуваних систем.

Об'єктом дослідження є макроциклічні сполуки класу фталоціанінів у вільній формі та у вигляді металокомплексів зі свинцем і міддю.

Предметом дослідження є енергетична структура граничних молекулярних орбіталей, просторовий розподіл електронної густини та склад молекулярних орбіталей досліджуваних фталоціанінових систем, отримані методами квантово-хімічного моделювання.

Методи дослідження

У процесі виконання роботи застосовувалися розрахунковий метод розширеного Гюккеля для попереднього моделювання геометрії молекулярних

орбіталей у середовищі Chem3D, метод теорії функціонала густини у наближенні RB3LYP з базисним набором 6-31G(d) для замкненооболонкових систем і UB3LYP з тим самим базисним набором для відкритооболонкової системи фталоціаніну міді. Аналіз отриманих хвильових функцій виконувався у програмі Multiwfn з використанням розкладу Малікена. Візуалізація тривимірних розподілів здійснювалась вбудованими засобами Multiwfn. Порівняльний аналіз і узагальнення результатів виконувалися із застосуванням загальних методів наукового пізнання.

Практичне значення роботи полягає у тому, що отримані кількісні дані про положення і склад граничних молекулярних орбіталей незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну міді можуть бути використані як вихідні дані при проектуванні нових функціональних матеріалів на основі цього класу сполук, при інтерпретації оптичних і фотоелектронних спектрів та у навчальному процесі при вивченні методів квантово-хімічного моделювання органічних молекул.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Клас фталоціанінових сполук та передумови їх дослідження

Фталоціаніни являють собою великий клас синтетичних макроциклічних сполук, що привертають увагу дослідників вже близько ста років. Перший представник цього класу був синтезований випадково у 1927 році під час вивчення реакцій фталіміду з сполуками заліза на підприємстві Scottish Dyes Ltd. Отримана сполука виявила незвичайну термічну стабільність і характерний інтенсивний синьо-зелений колір, що і привернуло до неї увагу дослідників. Цілеспрямований синтез і систематична початкова характеристика нового класу сполук були здійснені Лінстедом та його колегами у публікаціях 1929-1934 років, де вперше була встановлена загальна формула і запропонована назва фталоціанін [1].

Базова структура молекули фталоціаніну являє собою планарний ароматичний макроцикл, утворений чотирма ізоіндольними одиницями, з'єднаними між собою через атоми азоту мезо-положень. Центральна порожнина макроциклу містить два рухливих протони, пов'язаних з двома з чотирьох атомів піролового азоту. Ці протони можуть бути заміщені практично на будь-який металевий іон Періодичної системи, що відкриває можливість отримання величезної кількості металокомплексів з принципово різними властивостями. Відомо більш як сімдесяти металофталоціанінів, і кожен з них має свій унікальний набір фізичних і хімічних характеристик, зумовлених природою центрального металу та його взаємодією з ароматичною рі-системою макроциклу [2].

Найважливішою електронною особливістю фталоціанінового кільця є наявність делокалізованої ароматичної системи з вісімнадцятьма рі-електронами, що задовольняє правилу Хюккеля і забезпечує молекулі надзвичайно високу термічну і хімічну стабільність. Зафіксована температура сублімації незаміщеного фталоціаніну перевищує 450 градусів Цельсія, а мідний фталоціанін витримує нагрівання на повітрі до 500 градусів без помітного

розкладання. Ця виняткова стабільність є одним із ключових факторів, що зумовлюють практичну цінність сполук цього класу [1].

Обширна спряжена π -система зумовлює характерне оптичне поглинання фталоціанінів у двох ділянках спектра. Так звана Q-смуга, що відповідає переходу між найвищою зайнятою і найнижчою вільною молекулярними орбіталями, знаходиться у видимій ділянці в районі 620-720 нанометрів і зумовлює синьо-зелений колір сполуки. Смуга Core, що відповідає переходу на більш високі збуджені стани, розташована у ближній ультрафіолетовій ділянці близько 340 нанометрів. Положення і форма Q-смуги суттєво залежать від природи центрального металу і є зручним спектроскопічним зондом для оцінки електронної структури комплексу [3].

Практична цінність фталоціанінів охоплює широкий спектр галузей. Синій і зелений пігменти на основі мідного фталоціаніну є одними з найважливіших синтетичних пігментів у світі за обсягом виробництва: вони використовуються у лакофарбовій промисловості, у виробництві пластмас, друкарських фарб і текстильних барвників завдяки поєднанню виняткової яскравості, термічної стабільності і стійкості до вигорання під дією сонячного світла. Поява нових застосувань у мікроелектроніці, відновлюваній енергетиці, хімічній сенсоріці та фотодинамічній терапії онкологічних захворювань суттєво підвищила науковий інтерес до детального розуміння електронної структури цих сполук, починаючи з 1980-х років [4].

В органічних сонячних елементах мідний фталоціанін традиційно застосовується як донорний матеріал у гетеропереході з акцепторними похідними фулерену. Ефективність таких пристроїв безпосередньо залежить від взаємного розташування рівнів HOMO донора і LUMO акцептора, що визначає рушійну силу перенесення заряду на межі розділу. В органічних тонкоплівкових транзисторах фталоціаніни використовуються як активні шари завдяки відносно високій рухливості дірок, яка визначається природою π - π перекривання між молекулами у кристалічній упаковці. В обох випадках ключовим параметром для

вибору і оптимізації матеріалу є величина зазору між HOMO і LUMO і абсолютне положення цих рівнів відносно рівня вакууму [5].

Застосування фталоціанінів у газовій сенсориці ґрунтується на зміні електропровідності тонкої плівки при адсорбції молекул газу-аналіту. Молекули газів-окиснювачів, зокрема діоксиду азоту, відбирають електрони з валентної зони матеріалу і підвищують концентрацію дірок, що призводить до зростання провідності для матеріалів р-типу. Молекули газів-відновлювачів, навпаки, віддають електрони і зменшують провідність. Селективність і чутливість сенсора визначаються природою взаємодії між молекулою газу і граничними орбіталями матеріалу, що знову виводить на перший план необхідність кількісного розуміння цих орбіталей [4].

У фотодинамічній терапії фталоціаніни і особливо їхні сульфоногалогеновані похідні знайшли застосування як фотосенсибілізатори другого покоління. При поглинанні світла у Q-смузі молекула переходить у збуджений синглетний стан, а потім через міжсистемне перетинання в довгоживучий триплетний стан. З триплетного стану відбувається перенесення енергії на молекулярний кисень з утворенням синглетного кисню, що є надзвичайно реакційноздатним агентом і руйнує клітинні структури пухлини. Ефективність цього процесу визначається енергією і часом життя триплетного стану, які у свою чергу залежать від природи центрального металу і від електронної структури макроциклу [6].

Таким чином, передумовами цього дослідження є як фундаментальна наукова цінність кількісного опису електронної структури модельних фталоціанінових систем різної природи, так і практична потреба у надійних розрахункових даних для цілеспрямованого конструювання нових функціональних матеріалів на основі цього класу сполук.

1.2 Еволюція методів квантово-хімічного моделювання макроциклів

Теоретичне дослідження електронної структури фталоціанінових макроциклів розпочалося практично одночасно з їх відкриттям і пройшло кілька виразних етапів, нерозривно пов'язаних із загальним розвитком квантової хімії та обчислювальної техніки. Кожен етап характеризується певним рівнем теоретичного наближення і відповідними обчислювальними вимогами, що і визначало доступні інструменти для дослідження конкретних задач [7].

На першому етапі, що тривав від 1930-х до кінця 1960-х років, основними інструментами аналізу були якісна теорія молекулярних орбіталей Хюккеля і напівкількісний метод розширеного Гюккеля, розроблений Вольфсбергом і Гельмгольцем та систематизований Хоффманом у 1963 році. Простий метод Хюккеля, розроблений для плоских спряжених молекул з урахуванням лише рі-електронів, дозволив вже у 1940-х роках якісно пояснити характер ароматичності фталоціанінового кільця і природу його оптичних переходів у рамках так званої моделі чотирьох орбіталей Гутманна і Кенфака. Ця модель, запропонована у 1954 році, пов'язала спостережувані Q і В смуги поглинання з переходами між двома найвищими зайнятими і двома найнижчими вільними орбіталями симетрії молекули і стала відправною точкою для всіх подальших теоретичних досліджень оптичних властивостей фталоціанінів [8].

Розширення методу Гюккеля на тривимірні молекули дало змогу враховувати всі валентні електрони і тривимірну геометрію молекули, що суттєво підвищило кількісну точність розрахунків. Цей метод обчислює елементи матриці Гамільтоніана з використанням емпіричних параметрів іонізаційних потенціалів атомних орбіталей і напівемпіричного правила Вольфсберга-Гельмгольца для недіагональних елементів, не вимагаючи самоузгодженого розрахунку і тому будучи надзвичайно економним з обчислювальної точки зору. Саме ця властивість зберігає його актуальність і сьогодні для попереднього аналізу геометрії молекулярних орбіталей великих систем, де більш точні методи є обчислювально надто дорогими [7].

Другий етап охоплює 1970-1990-ті роки і пов'язаний з широким поширенням самоузгоджених польових методів та їх напівемпіричних варіантів CNDO, INDO і MNDO. Ці методи вперше дозволили отримувати кількісно обгрунтовані дані про заряди на окремих атомах, порядки зв'язків і дипольні моменти молекул фталоціанінового класу без надмірних обчислювальних витрат. Методи ZINDO і AM1, розроблені у 1980-х роках і спеціально оптимізовані для перехідних металів, відкрили можливість систематичного теоретичного дослідження металофталоціанінів з точки зору їх спектроскопічних властивостей. Водночас обчислювальні можливості того часу обмежували практично доступний розмір молекул, і навіть порівняно невеликий незаміщений фталоціанін із 58 атомами вже перебував на межі можливостей при використанні більш точних методів [9].

Револьюційним переломом стало впровадження у широку практику методу теорії функціонала густини, що відбулося у 1990-х роках після розробки ефективних обмінно-кореляційних функціоналів і появи доступного програмного забезпечення. Гібридний функціонал B3LYP, запропонований Беке у 1993 році, поєднує точний обмін Хартрі-Фока з кореляційним функціоналом Лі-Янг-Парра і дає значно кращу відповідність з експериментальними даними по геометрії, коливальним частотам і відносним енергіям молекул порівняно з попередніми функціоналами. Саме цей функціонал у поєднанні з базисним набором 6-31G(d), що додає поляризаційні d-функції на важкі атоми, став практичним стандартом для розрахунків органічних молекул і залишається таким у більшості прикладних досліджень дотепер [10].

Поява методів теорії функціонала густини якісно змінила можливості теоретичного дослідження фталоціанінів. Стало можливим не лише аналізувати симетрію і якісний характер молекулярних орбіталей, а й отримувати надійні кількісні дані про їх енергії, просторовий розподіл електронної густини та його зміну при різних зовнішніх впливах. Саме у цей період були опубліковані перші систематичні порівняльні дослідження електронної структури серій металофталоціанінів методами теорії функціонала густини, що заклали

кількісну основу для сучасних уявлень про вплив центрального металу на граничні орбіталі [10].

Окремим важливим напрямком стало вдосконалення методів аналізу хвильових функцій, отриманих квантово-хімічними розрахунками. Якщо перші роботи обмежувалися аналізом населеностей Малікена і зображенням орбіталей у вигляді ізоповерхонь, то сучасні підходи включають топологічний аналіз розподілу електронної густини, аналіз нековалентних взаємодій, розкладання взаємодійних енергій та ряд інших методів, кожен з яких дає незалежний погляд на електронну структуру молекули. Програмний комплекс Multiwfn, розроблений групою Лу Тяня і регулярно оновлюваний, являє собою найбільш повну реалізацію методів постобробки хвильових функцій, доступну у вільному доступі, і широко використовується у сучасних дослідженнях фталоціанінових систем [11].

Четвертий, сучасний етап починається приблизно у 2010-2015 роках і характеризується кількома паралельними тенденціями. Збільшення потужності обчислювальних кластерів дозволило перейти від однорівневих до багаторівневих розрахункових стратегій, де попередня оптимізація геометрії виконується методами нижчого рівня, а точні електронні властивості обчислюються більш витратними методами. Широке поширення набули довгосяжно відкориговані гібридні функціонали, що дають кращу відповідність з даними фотоемісійної спектроскопії для значень зазору між граничними орбіталями порівняно зі стандартним функціоналом B3LYP. Розрахунки великих функціоналізованих фталоціанінів, що є реальними матеріалами для застосувань в органічній електроніці, стали рутинними задачами [12].

Незважаючи на значний прогрес більш точних методів, напівемпіричний метод розширеного Гюккеля не втратив свого значення і використовується у цій роботі як перший крок розрахункової стратегії. Завдяки виключно низьким обчислювальним вимогам він є незамінним для попередньої оцінки геометрії молекулярних орбіталей великих систем, і програмний комплекс Chem3D забезпечує зручний інтерфейс для виконання таких розрахунків.

1.3 Огляд наукових джерел з тематики електронної структури фталоціанінів

Наукова база досліджень електронної структури фталоціанінів є надзвичайно широкою і охоплює роботи з органічної хімії, фізичної хімії, фізики твердого тіла і матеріалознавства. Публікацій лише з теоретичного моделювання цього класу сполук налічуються тисячі, і огляд усіх напрямків у межах цієї роботи не є можливим. Нижче зосереджена увага на ключових публікаціях і напрямках, що безпосередньо стосуються предмету дослідження [13].

Фундаментальною основою сучасного розуміння оптичних та електронних властивостей фталоціанінів є модель чотирьох орбіталей, запропонована Гутманном і Кенфаком у 1954 році і узагальнена Грантом у 1959 році. Відповідно до цієї моделі, оптичні переходи у видимій ділянці спектра визначаються взаємодіями між чотирма граничними молекулярними орбіталями, двома найвищими зайнятими симетрій a_{1u} і a_{2u} у нотації групи симетрії D_{4h} , і двома майже виродженими найнижчими вільними орбіталями симетрії e_g . Незначна різниця у енергіях двох зайнятих орбіталей зумовлює розщеплення Q-смуги на дві компоненти у вільній основі, тоді як у симетричних металокомплексах D_{4h} це розщеплення зникає. Незважаючи на те, що модель є суттєвим спрощенням реальної електронної структури, вона підтверджується сучасними розрахунками і залишається зручним якісним інструментом інтерпретації спектральних даних [8].

У роботах Лукаса, Ядлупського і Перера, виконаних у 1990-х роках і пізніше, вперше було здійснено систематичне порівняння електронної структури серії металофталоціанінів методами теорії функціонала густини. Ключовим результатом цих досліджень стало встановлення того, що природа центрального металу впливає насамперед на положення d-орбіталей металу відносно граничних орбіталей макроциклу. Для металів з конфігурацією d^0 або d^{10} , де d-оболонка або порожня, або повністю заповнена, відповідні рівні розташовані далеко від граничних орбіталей і майже не впливають на оптичні властивості комплексу. У таких системах граничні орбіталі фактично локалізовані на

макроциклі і мало відрізняються від орбіталей вільної основи. Для перехідних металів з частково заповненими d-оболонками ситуація принципово інша: d-рівні металу можуть потрапляти у зазор між HOMO і LUMO макроциклу, кардинально змінюючи магнітні, електронні і спектроскопічні властивості сполуки [14].

Дослідження властивостей фталоціаніну свинцю займають окреме місце у науковій літературі завдяки специфічним структурним і електронним особливостям, зумовленим наявністю важкого металу. Фталоціанін свинцю є нетиповим представником класу металофталоціанінів, оскільки іонний радіус свинцю занадто великий для розміщення у центральній порожнині макроциклу без деформації. В результаті атом металу виступає з площини кільця на значну відстань, що знижує симетрію комплексу і суттєво впливає на розподіл електронної густини. Розрахункові роботи, присвячені фталоціаніну свинцю, повинні враховувати ці геометричні особливості і, для коректного опису важкого атома, включати ефективні потенціали остова або скалярні релятивістські поправки [15].

Найбільш ретельно охарактеризованим серед всіх металофталоціанінів є мідний фталоціанін, що зумовлено кількома обставинами. По-перше, це найважливіший промисловий пігмент цього класу, і розуміння його властивостей має безпосереднє практичне значення. По-друге, наявність одного неспареного електрона на d-орбіталі іону міді робить цю систему зручним об'єктом для методів електронного парамагнітного резонансу, і порівняння розрахованих і вимірених констант надтонкої взаємодії є чутливою перевіркою якості розрахунку. По-третє, мідний фталоціанін є класичним тестовим об'єктом для методів розрахунку відкритооболонкових систем. При використанні нестационарного DFT для таких систем розраховуються окремі набори альфа і бета молекулярних орбіталей для електронів з різними спінами, і ці набори можуть суттєво відрізнитися за формою і енергіями. Інтерпретація граничних орбіталей у такій системі потребує розуміння фізичного змісту альфа і бета орбіталей та їх відповідності до орбіталей замкненооболонкових аналогів [16].

Розвиток програмного забезпечення для аналізу хвильових функцій суттєво розширив інформаційну цінність стандартних квантово-хімічних розрахунків. Програма Multiwfn, розроблена групою Лу Тяня і описана у програмній статті 2012 року, яка на момент написання цієї роботи процитована більш ніж десятима тисячами наукових публікацій, реалізує понад двісті методів аналізу хвильових функцій в єдиному середовищі. Для дослідження фталоціанінів особливо важливими є реалізовані у ній методи кількісного аналізу складу молекулярних орбіталей за схемою Малікена, розрахунок карт електронної густини у площині і у тривимірному просторі, а також аналіз індексів делокалізації [11].

Важливим напрямком сучасних досліджень є також розробка нових функціоналізованих фталоціанінів з оптимізованими властивостями для органічної електроніки. Дослідження показують, що введення електроноакцепторних замісників на периферію макроциклу стабілізує як HOMO, так і LUMO, але в різній мірі, що дозволяє цілеспрямовано зменшувати зазор між ними і переходити від матеріалів р-типу до матеріалів n-типу. Розрахункові методи відіграють у цих дослідженнях роль інструменту передбачення властивостей нових сполук до їх синтезу, що суттєво прискорює пошук оптимальних структур [17].

Вітчизняна наукова школа зробила помітний внесок у дослідження фталоціанінових сполук у ряді напрямків. Роботи Яблочкіної, Журби та їх співробітників присвячені синтезу і спектроскопічній характеристиці несиметрично заміщених фталоціанінів. Дослідження групи Андрієвського стосуються наночастинок на основі фталоціанінів і їх біологічної активності. Розрахункові роботи вітчизняних авторів, присвячені конкретним металофталоціанінам, менш численні у порівнянні з синтетичними та спектроскопічними, що частково і визначає актуальність представленого дослідження [18].

1.4 Сучасний стан досліджень енергетичних рівнів макроциклів

Сучасний стан досліджень енергетичних рівнів фталоціанінових макроциклів визначається кількома провідними тенденціями, що формуються на перетині розвитку методів квантової хімії, потреб матеріалознавства та можливостей сучасних обчислювальних систем. Розуміння цього контексту є необхідним для правильного розміщення результатів конкретного дослідження у загальній науковій картині.

Першою і найважливішою методологічною проблемою залишається відоме систематичне заниження ширини зазору між граничними орбіталями стандартним функціоналом B3LYP порівняно з даними, отриманими методами прямого вимірювання, зокрема прямою і оберненою фотоемісійною спектроскопією. Це заниження пов'язане з помилкою самовзаємодії, що є фундаментальним недоліком апроксимацій теорії функціонала густини, і для фталоціанінів може складати від 0.3 до 0.8 еВ залежно від системи. Гібридні функціонали з більшою часткою точного обміну і довгосяжно відкориговані функціонали дають кращу відповідність з експериментальними значеннями зазору, однак і вони не усувають проблему повністю. Усвідомлення цього систематичного зміщення є необхідним при інтерпретації розрахункових результатів і при порівнянні значень, отриманих різними методами [10].

Другою провідною тенденцією є зростання інтересу до фталоціанінів у контексті їх застосувань в органічній електроніці та фотовольтаїці. Зростання ефективності органічних сонячних елементів на основі гетеропереходу мідного фталоціаніну з похідними фулерену стимулювало детальне розрахункове дослідження зонної структури матеріалів у кристалічній фазі, де молекулярні орбіталі трансформуються у зони з кінцевою шириною внаслідок перекривання між сусідніми молекулами. Зіставлення молекулярних і кристалічних розрахунків показало, що ширина відповідних зон для фталоціанінів порівняно невелика і носії заряду мають відносно велику ефективну масу, що узгоджується зі спостережуваними значеннями рухливості у тонкоплівкових пристроях [5].

Третім важливим напрямком є дослідження металофталоціанінів з нетиповими геометричними і електронними властивостями. Цей напрямок охоплює як системи з металами, що виступають з площини макроциклу, зокрема фталоціаніни олова, свинцю і деяких рідкісноземельних металів, так і спеціальні подвійні комплекси, де між двома фталоціаніновими кільцями розміщено атом металу. Такі подвійні комплекси виявляють унікальні властивості молекулярних провідників і мають перспективи в органічній спінтроніці, де необхідне поєднання провідних і магнітних властивостей в одній молекулі [15].

Активно розвивається дослідження фталоціанінів, адсорбованих на поверхнях різних матеріалів. При адсорбції на металевій поверхні між молекулою і підкладкою виникає зарядове перенесення і гібридизація орбіталей, що суттєво змінює як геометрію молекули, так і положення її електронних рівнів. Ці ефекти, що характеризуються методами сканувальної тунельної мікроскопії і спектроскопії у поєднанні з розрахунками теорії функціонала густини для сумарної системи молекула-підкладка, мають безпосереднє значення для розуміння роботи молекулярних пристроїв і сенсорів [19].

Порівняно недавній розвиток методів машинного навчання відкрив новий напрямок у дослідженні фталоціанінів. Потенціали між атомами, навчені на даних квантово-хімічних розрахунків, дозволяють моделювати динаміку великих молекулярних систем при значно менших обчислювальних витратах, ніж прямі квантово-хімічні розрахунки. Моделі машинного навчання для передбачення властивостей нових сполук, навчені на великих масивах даних для відомих металофталоціанінів, стають ефективним інструментом скринінгу великих бібліотек потенційних кандидатів для конкретних застосувань [20].

Незважаючи на значний прогрес у кожному з цих напрямків, розрахункові дослідження модельних незаміщених фталоціанінів зберігають свою актуальність як необхідна відправна точка для більш складних досліджень. Порівняльний аналіз результатів для незаміщеного фталоціаніну дозволяє оцінити вплив методологічних факторів без ускладнень, пов'язаних із

замісниками чи кристалічним оточенням, і є важливою складовою методологічної бази цієї галузі.

Таблиця 1.1 – Методи квантово-хімічного моделювання та їх основні характеристики стосовно розрахунку фталоціанінів

Метод	Тип	Точність зазору HOMO-LUMO	Обчислювальна вартість
Розширений Гюккель	Напівемпіричний	Якісна	Дуже низька
RB3LYP/6-31G(d)	DFT, замкнена оболонка	Помірна (занижує на 0.3-0.8 eV)	Помірна
UB3LYP/6-31G(d)	DFT, відкрита оболонка	Помірна, окремо для альфа і бета спінів	Помірна

Таким чином, огляд літератури і аналіз сучасного стану досліджень засвідчують, що фталоціанінові макроцикли є добре дослідженим, але актуальним класом об'єктів для квантово-хімічного моделювання. Систематичне порівняльне дослідження трьох типових представників, що суттєво відрізняються природою центрального металу і відповідно методологічними вимогами до розрахунку, має наукову цінність і може слугувати базою для подальших досліджень більш складних функціоналізованих систем.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ

2.1 Квантово-хімічні методи розрахунку молекулярних орбіталей

Теоретичний опис електронної структури молекул ґрунтується на квантовомеханічній моделі, у якій стан кожного електрона задається хвильовою функцією, а повна хвильова функція молекули будується як добуток або антисиметрична комбінація одноелектронних функцій. Рівняння Шредінгера для молекули у нерелятивістському наближенні є точним, однак аналітичне розв'язання цього рівняння для систем, що містять більш ніж два електрони, неможливе через наявність міжелектронного відштовхування, яке не дозволяє розділити змінні. Все різноманіття квантово-хімічних методів є тими чи іншими наближеними підходами до розв'язання цього рівняння, що відрізняються характером введених наближень і, відповідно, точністю та обчислювальною вартістю [21].

Базовим наближенням для більшості практичних розрахунків є наближення Борна-Оппенгеймера, що дозволяє розглядати рух електронів і ядер незалежно. Оскільки ядра у тисячі разів важчі за електрони, вони рухаються набагато повільніше, і електрони встигають адіабатично перебудуватися при будь-якому положенні ядер. У цьому наближенні задача зводиться до розрахунку електронної енергії системи при фіксованих положеннях ядер, а ядерна кінетична енергія враховується окремо. Саме в рамках цього наближення визначаються поняття молекулярних орбіталей, повної хвильової функції електронної підсистеми і поверхні потенційної енергії молекули [22].

Наступним принциповим наближенням є метод молекулярних орбіталей у базисному розкладі, де кожна молекулярна орбіталь зображується як лінійна комбінація атомних орбіталей, центрованих на ядрах атомів молекули. Коефіцієнти цього розкладу визначаються з умов мінімуму повної енергії системи. Конкретний вибір атомних орбіталей, що використовуються у розкладі, називається базисним набором і є важливим параметром розрахунку: малі

базисні набори дають наближені результати при низьких обчислювальних витратах, тоді як великі базисні набори з поляризаційними і дифузними функціями наближають результат до базисно-незалежної границі, але вимагають значно більших обчислювальних ресурсів [21].

Метод Хартрі-Фока є найпростішим самоузгодженим польовим методом, де кожен електрон розглядається як такий, що рухається у середньому полі всіх решти електронів. Це поле будується ітеративно: з початкового наближення для орбіталей обчислюється ефективний гамільтоніан, розв'язок якого дає нові орбіталі, що знову використовуються для обчислення ефективного гамільтоніана, і так до самоузгодженості. Основним недоліком методу є те, що він враховує міжелектронне відштовхування лише у середньому, але не враховує кореляцію рухів електронів, тобто той факт, що два електрони уникають одного одного не лише завдяки середньому полю, а й завдяки миттєвому взаємному відштовхуванню. Для фталоціанінів з їх великою кількістю рі-електронів ця кореляційна помилка є суттєвою і може призводити до значних помилок у положенні енергетичних рівнів [22].

Метод збурень Меллера-Плессета другого порядку і більш складні кластерні методи дозволяють систематично враховувати кореляцію понад метод Хартрі-Фока, однак їх обчислювальна вартість зростає різко з розміром системи і на сьогодні практично недоступна для молекул розміру фталоціаніну без спеціальних локальних наближень. Тому для великих спряжених молекул основним робочим інструментом залишається теорія функціонала густини, яка принципово відрізняється від вищезгаданих підходів тим, що виражає повну енергію системи безпосередньо через електронну густину, а не через багатоелектронну хвильову функцію [10].

Незалежно від конкретного методу розрахунку, молекулярні орбіталі нумеруються у порядку зростання енергії. Орбіталь з найвищою енергією серед зайнятих позначається НОМО, а орбіталь з найнижчою енергією серед вільних позначається LUMO. Різниця між енергіями цих двох орбіталей є зазором НОМО-LUMO і є одним із найважливіших параметрів для характеристики

електронної структури молекули. Малий зазор відповідає відносно легко збудливій системі з низькою хімічною стійкістю, тоді як великий зазор характерний для стабільних закритооболонкових систем з низькою реакційною здатністю. Для фталоціанінів розрахований зазор HOMO-LUMO методом B3LYP зазвичай складає 1.6-2.2 eV залежно від природи центрального металу і типу замісників [3].

Для відкритооболонкових систем, таких як мідний фталоціанін з одним неспареним електроном, стандартний підхід з однаковими просторовими орбіталями для електронів обох спінів є неприйнятним, оскільки спінова поляризація, тобто різне просторове розміщення електронів з різними спінами, суттєво впливає на електронну структуру. У таких системах використовується нестационарний підхід, де окремі набори просторових орбіталей розраховуються незалежно для електронів з різними спінами. Це дає два набори молекулярних орбіталей з різними просторовими функціями і різними енергіями, що ускладнює порівняння з результатами для замкненооболонкових систем, але є необхідним для коректного опису спінової структури комплексу [16].

2.2 Метод розширеного Гюккеля та його застосування

Метод розширеного Гюккеля посідає особливе місце серед квантово-хімічних методів завдяки поєднанню надзвичайно малої обчислювальної вартості з якісно правильним відтворенням форми і симетрії молекулярних орбіталей. Розроблений Хоффманом у 1963 році як узагальнення простого методу Хюккеля на тривимірні молекули з усіма валентними електронами, він відрізняється від всіх наступних методів тим, що не потребує ітеративного самоузгодженого розрахунку і є однократним прямим обчисленням [7].

Матричний гамільтоніан у методі розширеного Гюккеля будується напівемпірично. Діагональні елементи матриці гамільтоніана, що відповідають одній і тій самій атомній орбіталі, дорівнюють від'ємному значенню іонізаційного потенціалу цієї орбіталі, тобто енергії, потрібній для видалення

електрона з неї. Ці значення беруться з таблиць спектроскопічних даних і є параметрами методу. Недіагональні елементи, що відповідають різним атомним орбіталям, обчислюються за формулою Вольфсберга-Гельмгольца як добуток середнього арифметичного діагональних елементів, константи пропорційності і перекривання між відповідними атомними орбіталями. Матриця перекривання обчислюється аналітично з відомих форм атомних орбіталей типу Слетера і геометрії молекули [7].

Розв'язання узагальненої задачі на власні значення для матриць гамільтоніана і перекривання дає набір молекулярних орбіталей у вигляді лінійних комбінацій атомних орбіталей та відповідних орбітальних енергій. Заповнення орбіталей електронами відповідає принципу Ауфбау: електрони займають орбіталі у порядку зростання енергії по два на кожен орбіталь. Характер кожної молекулярної орбіталі, тобто зв'язуючий, розривлюючий або незв'язуючий, визначається знаками і величинами коефіцієнтів розкладу та їх відповідністю до характеру перекривання між сусідніми атомами [7].

Важливою перевагою методу для дослідження фталоціанінів є те, що він явно враховує тривимірну геометрію молекули і всі валентні орбіталі, включно з орбіталями атомів азоту, що утворюють внутрішнє кільце, і d-орбіталями центрального металу. Це дозволяє отримати якісно правильну картину розподілу електронної густини між металом і лігандом, навіть якщо кількісні значення енергій орбіталей можуть відрізнятися від більш точних розрахунків. Зокрема, розрахунок методом розширеного Гюккеля правильно відтворює основну особливість фталоціанінового LUMO, а саме його рі-характер і симетрію e_g , і дає якісно правильний НОМО, локалізований на макроциклі.

Основним обмеженням методу є відсутність самоузгодженого врахування взаємного впливу електронів і сильна залежність результатів від вхідної геометрії молекули. Оскільки метод не оптимізує геометрію в процесі розрахунку, він потребує або початкових геометрій, отриманих більш точними методами, або хоча б розумних геометрій, побудованих за таблицями стандартних довжин зв'язків і кутів. Програма Chem3D, що використовується у

цій роботі, автоматично будує початкову геометрію молекули з SMILES-рядка або структурної формули за стандартними правилами хімічного зв'язування і потім виконує розрахунок методом розширеного Гюккеля для цієї геометрії [7].

Незважаючи на свою простоту, метод розширеного Гюккеля дає надзвичайно корисну первинну інформацію про характер молекулярних орбіталей і їх просторовий розподіл. Зокрема, він правильно відтворює π і σ характер орбіталей, симетрію HOMO і LUMO, а також загальний характер розподілу електронної густини в молекулі. Саме тому він широко застосовується як перший крок при дослідженні нових молекул, до того як виконуватиметься більш ресурсоємний DFT-розрахунок. Значення HOMO і LUMO, отримані цим методом, дозволяють зробити попередній висновок про характер граничних орбіталей і сформулювати гіпотези, що підлягають перевірці більш точним методом.

2.3 Теорія функціонала густини та базисні набори

Теорія функціонала густини принципово відрізняється від методів хвильової функції тим, що ґрунтується на теоремах Хоенберга-Кона, доведених у 1964 році. Перша теорема стверджує, що повна енергія основного стану системи взаємодіючих електронів однозначно визначається електронною густиною, тобто є функціоналом густини. Друга теорема стверджує, що справжня рівноважна електронна густина мінімізує цей функціонал. Таким чином, задача знаходження хвильової функції, що залежить від координат усіх N електронів, замінюється задачею знаходження функції трьох просторових змінних, що є колосальним спрощенням [10].

Практична реалізація теорії функціонала густини здійснюється у формалізмі Кона-Шема, запропонованому у 1965 році. У цьому підході реальна система взаємодіючих електронів замінюється допоміжною системою невзаємодіючих електронів з тією самою рівноважною густиною. Кінетична енергія невзаємодіючої системи і класичне кулонівське відштовхування між

електронами обчислюються точно, а всі неklasичні ефекти обміну і кореляції зосереджуються у так званому обмінно-кореляційному функціоналі, точний вигляд якого невідомий і підлягає апроксимації. Орбіталі Кона-Шема невзаємодіючої системи грають роль молекулярних орбіталей і визначають електронну густину через суму квадратів їх модулів [10].

Якість результатів теорії функціонала густини визначається насамперед вибором обмінно-кореляційного функціонала. Найпростіші функціонали локальної густини використовують лише значення густини в даній точці і дають задовільні результати для рівноважних геометрій, але незадовільні для енергій хімічних реакцій. Функціонали узагальненого градієнтного наближення додатково враховують градієнт густини і суттєво покращують відтворення термохімічних даних. Гібридні функціонали, до яких належить широко використовуваний B3LYP, містять частку точного обміну Хартрі-Фока і дають ще кращі результати для органічних молекул, зокрема для геометрій, коливальних частот і відносних енергій. Значення оптимальної частки точного обміну підбиралося емпірично шляхом фітування до великих масивів молекулярних даних, і значення 20 відсотків у функціоналі B3LYP є результатом такого підбору [10].

Базисний набір 6-31G(d), що використовується у цій роботі для розрахунку незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю, є подвійним зета базисом з поляризаційними функціями. Позначення 6-31 означає, що кожна внутрішня орбіталь апроксимується шістьма гаусовими функціями, а кожна валентна оболонка розщеплена на дві частини, що апроксимуються трьома і однією гаусовими функціями відповідно. Подвійне зета розщеплення дозволяє орбіталям змінювати свій радіальний розподіл у молекулярному середовищі. Символ d у дужках означає додавання поляризаційних d-функцій на атоми вуглецю, азоту та інших важких атомів, що дозволяє орбіталям відхилятися від сферичної симетрії і описувати поляризацію електронної хмари при утворенні хімічних зв'язків [21].

Для мідного фталоціаніну використовується нестационарний варіант того ж функціонала, позначений UB3LYP, де U означає нестационарний. Відмінність від стаціонарного варіанта полягає у тому, що для електронів з різними спінами розраховуються незалежні набори просторових орбіталей. Це дозволяє відтворити спінову поляризацію, тобто різний розподіл електронної густини для електронів з різними спінами, що є важливим для систем з неспареними електронами. Результат дає дві незалежні системи орбіталей, що позначаються як альфа і бета, кожна зі своїми значеннями HOMO і LUMO. Для аналізу електронної структури такої системи важливо розуміти, що альфа і бета орбіталі описують не різні просторові об'єкти, а різні спінові компоненти однієї і тієї ж електронної густини [16].

Важливою технічною особливістю розрахунків теорії функціонала густини для фталоціанінів є необхідність коректного задання початкового наближення. Для великих молекул з розгалуженою рі-системою ітераційний процес самоузгодження може збігатися до збудженого стану або до стану з невірним розподілом спінів, якщо початкове наближення вибране невдало. Особливо критично це для металокомплексів, де можливі кілька близьких за енергією конфігурацій з різним числом неспарених електронів на металі. Перевірка стабільності отриманого розв'язку відносно невеликих збурень є необхідним кроком у коректно виконаному розрахунку [16].

2.4 Характеристики орбіталей HOMO та LUMO макроциклів

Граничні молекулярні орбіталі фталоціанінового макроциклу мають добре охарактеризований рі-характер і відповідають певним незвідним представленням групи симетрії молекули. Для вільної основи і металокомплексів з D_{4h} -симетрією ці орбіталі відносяться до представлень a_{1u} і a_{2u} для двох найвищих зайнятих орбіталей і до двократно виродженого представлення e_g для двох найнижчих вільних орбіталей. Вироджене представлення e_g для LUMO

означає, що два стани з однаковою енергією розрізняються лише орієнтацією в просторі і є взаємно ортогональними [8].

Незважаючи на схожий рі-характер, орбіталі a_{1u} і a_{2u} суттєво відрізняються за розподілом електронної густини. Орбіталь a_{1u} не має вузлових площин, що проходять через атоми азоту, і має значну густину на атомах азоту мезо-положень, тобто тих, що з'єднують ізоіндольні фрагменти. Орбіталь a_{2u} , навпаки, має вузлову площину, що проходить через атоми азоту мезо-положень, і концентрована переважно на атомах вуглецю ізоіндольних фрагментів. Ця відмінність є принципово важливою, оскільки вона визначає, яка з двох орбіталей є НОМО при конкретному виборі центрального металу і замісників, що у свою чергу визначає характер оптичного переходу в Q-смузі [8].

Зазор НОМО-LUMO для незаміщеного фталоціаніну, розрахований методом B3LYP, складає приблизно 1.8-2.0 еВ залежно від використаного базисного набору і деталей розрахунку. Це значення суттєво менше, ніж в ароматичних молекул порівняного розміру без розгалуженої рі-системи, що пояснюється ефективним делокалізацією рі-електронів по всьому макроциклу і відповідним зменшенням зазору між зв'язуючою і розрихлюючою орбіталями. Для порівняння, зазор НОМО-LUMO бензену за тим самим методом складає близько 5.2 еВ, а нафталіну близько 3.8 еВ, тобто збільшення розміру рі-системи від бензену до фталоціаніну зменшує зазор більш ніж удвічі [3].

Вплив центрального металу на зазор НОМО-LUMO проявляється через кілька механізмів. По-перше, координаційна взаємодія між металом і атомами азоту внутрішнього кільця стабілізує орбіталі, які мають значну густину на цих атомах, відповідно зміщуючи їх енергію. По-друге, для металів з частково заповненими d-оболонками рівні металу можуть потрапляти у зазор між НОМО і LUMO макроциклу, а в деяких випадках стати НОМО або першим рівнем вище НОМО. По-третє, для металів, що виступають з площини макроциклу, деформація геометрії кільця змінює ефективне перекривання між рі-орбіталями і відповідно всю енергетичну картину [14].

Просторовий розподіл електронної густини НОМО і LUMO є важливим не лише для розуміння спектральних властивостей, а й для оцінки реакційної здатності молекули. Ділянки молекули з великою НОМО-густиною є нуклеофільними центрами, тобто місцями, де молекула найбільш схильна атакувати електрофіли. Ділянки з великою LUMO-густиною є електрофільними центрами. Для фталоціаніну НОМО-густина відносно рівномірно розподілені по всьому ароматичному кільцю, тоді як LUMO-густина зосереджені переважно на атомах внутрішнього кільця і менше на периферійних атомах вуглецю. Ця просторова неоднорідність LUMO-густина пояснює, чому адсорбція молекул-акцепторів на фталоціаніні переважно відбувається у центральній порожнині або над площиною макроциклу, а не на периферії [5].

Аналіз складу молекулярних орбіталей є стандартною процедурою при дослідженні електронної структури комплексів металів. Він дозволяє кількісно оцінити відносний внесок різних атомів або груп атомів у конкретну молекулярну орбіталь. Схема Малікена, реалізована у Multiwfn і використана у цій роботі, розподіляє електронну густину кожної орбіталі між атомами пропорційно до квадрата коефіцієнта розкладу і матриці перекривання. Хоча ця схема має відомі недоліки, зокрема залежність від вибору базисного набору і можливість отримання від'ємних вкладів, вона залишається найпоширенішим інструментом для якісного аналізу складу орбіталей завдяки своїй простоті та доступності у всіх квантово-хімічних програмах [11].

2.5 Вплив центрального металу на електронну структуру фталоціанінів

Природа центрального металу є найпотужнішим інструментом управління електронною структурою фталоціанінового комплексу і кардинально впливає як на положення енергетичних рівнів, так і на просторовий розподіл електронної густини. Залежно від електронної конфігурації металу, його іонного радіусу і

природи зв'язку метал-ліганд розрізняють кілька якісно різних ситуацій, кожна з яких потребує окремого розгляду.

Найпростіша ситуація виникає для діамагнітних металів з конфігурацією d^0 або d^{10} , де всі d -орбіталі або порожні, або повністю заповнені. У таких комплексах d -рівні металу розташовані далеко від граничних орбіталей макроциклу і майже не беруть участі у формуванні НОМО і ЛУМО. Відповідно, електронна структура таких металокомплексів якісно подібна до структури вільної основи, а граничні орбіталі практично цілком локалізовані на органічному ліганді. Цинковий, магнієвий і алюмінієвий фталоціаніни є прикладами таких систем, і саме тому вони особливо зручні для вивчення π - π взаємодій між макроциклами і для застосувань, де важлива передбачуваність оптичних властивостей [14].

Значно складнішою є ситуація для перехідних металів з частково заповненими d -оболонками. Залежно від відносного положення d -рівнів металу і π -рівнів макроциклу НОМО металокомплексу може бути або d -орбіталлю металу, або π -орбіталлю ліганду, або сильно змішаною орбіталлю з характером обох. Мідний фталоціанін є класичним прикладом системи, де один d -електрон металу залишається неспареним, а відповідна однократно зайнята орбіталь локалізована переважно на металі, тоді як граничні π -орбіталі макроциклу знаходяться нижче за енергією серед зайнятих орбіталей і вище за нею серед вільних [16].

Фталоціанін свинцю є особливим випадком з кількох причин. Свинець у двовалентному стані має конфігурацію $6s^2$, де пара $6s$ -електронів є інертною парою і практично не бере участі у зв'язуванні з лігандом. Іонний радіус свинцю надто великий для розміщення у площині фталоціанінового кільця: рівноважна відстань між металом і площиною кільця складає близько 1.2 ангстрем, що значно більше, ніж для компланарних металокомплексів. Виступання металу з площини знижує симетрію системи від D_{4h} до C_{4v} , що призводить до зняття виродження орбіталей e_g і впливає на розщеплення Q -смуги. Крім того, для важкого свинцю стає помітним спін-орбітальне зв'язування, що зміщує

енергетичні рівні на величини порядку десятих часток електрон-вольта і може впливати на спостережувані спектральні характеристики [15].

Квантово-хімічний розрахунок фталоціаніну свинцю потребує або відносно великих базисних наборів, що явно описують електрони свинцю, або псевдопотенціалів, що замінюють внутрішні електрони металу ефективним полем. Використання псевдопотенціалів є загальноприйнятим підходом для важких металів, оскільки воно дозволяє враховувати скалярні релятивістські ефекти, що є суттєвими для атомів з порядковим номером більше 36, без явного розгляду швидких внутрішніх електронів. Ці релятивістські ефекти проявляються насамперед у стабілізації *s* і *p* орбіталей і дестабілізації *d* і *f* орбіталей відносно нерелятивістського наближення, що помітно змінює відносне положення різних рівнів.

Порівняльний аналіз електронної структури незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну міді є завданням, що охоплює всі три якісно різних ситуації: замкненооболонкова система без *d*-електронів, замкненооболонкова система з позаплощинним металом і відкритооболонкова система з неспареним *d*-електроном. Кожна з цих систем потребує свого методологічного підходу і має свої особливості при інтерпретації результатів, що й визначає наукову цінність систематичного порівняльного дослідження.

Таблиця 2.1 – Характеристики трьох досліджуваних фталоціанінових систем

Система	Центральний метал	Електронна конфігурація металу	Симетрія	Тип розрахунку
H ₂ Pc (вільна основа)	Немає	Не застосовується	D _{2h}	RB3LYP/6-31G(d)
PbPc (фталоціанін свинцю)	Pb(II)	6s ² (інертна пара)	C _{4v} (позаплощинний метал)	RB3LYP/6-31G(d)
CuPc (фталоціанін міді)	Cu(II)	3d ⁹ (один неспарений електрон)	D _{4h}	UB3LYP/6-31G(d)

Таким чином, теоретична база, описана у цьому розділі, забезпечує необхідне підґрунтя для розуміння методологічних рішень, прийнятих при виконанні розрахунків у наступних розділах роботи, і для коректної інтерпретації отриманих результатів.

3. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

3.1 Програмний комплекс Chem3D: функціональні можливості

Chem3D є компонентом пакету ChemOffice компанії PerkinElmer і являє собою спеціалізований програмний засіб для тривимірного молекулярного моделювання, широко застосовуваний у навчальних і дослідницьких установах. Програма забезпечує зручний графічний інтерфейс для побудови молекулярних структур, оптимізації їх геометрії і виконання квантово-хімічних розрахунків напівемпіричними методами безпосередньо у робочому середовищі, без необхідності вручну готувати вхідні файли у текстовому форматі. Це робить її особливо зручним інструментом для першого ознайомлення з молекулярними орбіталями і для швидкого попереднього аналізу структур перед переходом до більш ресурсоемних розрахунків.

Основним інструментом для роботи з молекулярними структурами у Chem3D є будівельник молекул, що дозволяє будувати структури шляхом безпосереднього малювання зв'язків на екрані, вставки готових фрагментів з вбудованих бібліотек або імпорту з різних форматів, включно з SMILES-рядками і файлами MOL та SDF. При побудові структури програма автоматично визначає типи зв'язків, присвоює атомам стандартні координати відповідно до таблиць стереохімічних параметрів і, за необхідності, може виконати швидку мінімізацію молекулярної механіки для отримання більш реалістичної геометрії до початку квантово-хімічного розрахунку. Для планарних ароматичних молекул, таких як фталоціанін, координати атомів є достатньо коректними навіть без додаткової оптимізації завдяки добре охарактеризованій геометрії ароматичних кілець [7].

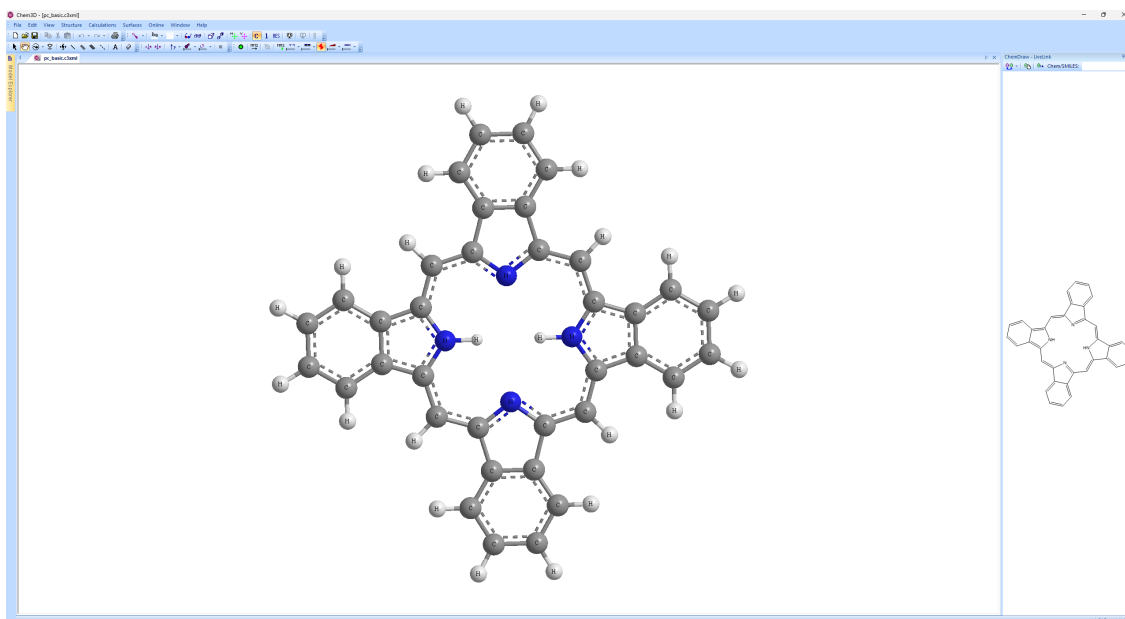


Рисунок 3.1 – Молекулярна модель незаміщеного фталоціаніну у середовищі Chem3D

Вбудований модуль розрахунку методом розширеного Гюккеля в Chem3D викликається через меню Calculation і дозволяє виконати повний набір операцій від мінімізації геометрії до розрахунку і візуалізації молекулярних орбіталей без виходу з графічного інтерфейсу. Після завершення розрахунку результати доступні через меню Surfaces, де можна обрати тип відображуваної поверхні, зокрема електронну густину, потенціал іонізації або конкретну молекулярну орбіталь з нумерованого списку. Список орбіталей впорядковано за зростанням енергії і для кожної орбіталі відображається її енергія в електрон-вольтах, що дозволяє безпосередньо ідентифікувати HOMO і LUMO за їх положенням у списку [7].

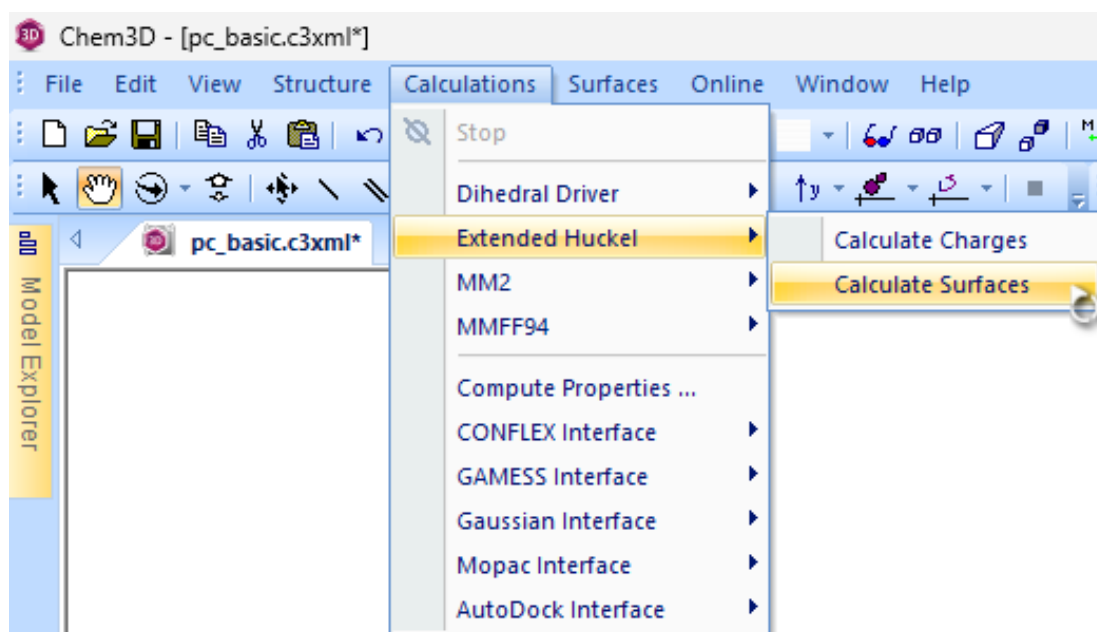


Рисунок 3.2 – Запуск розрахунку методом розширеного Гюккеля:

Calculations → Extended Huckel → Calculate Surfaces

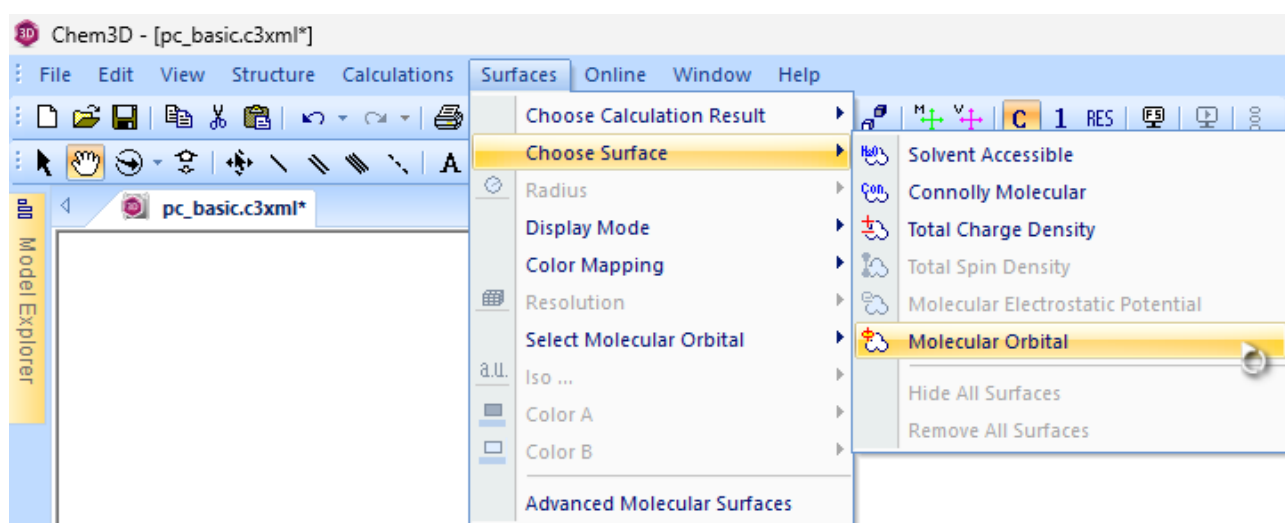


Рисунок 3.3 – Вибір типу поверхні: Surfaces → Choose Surface → Molecular Orbital

Параметри відображення орбіталей у Chem3D включають значення ізоповерхні, колір для додатньої і від'ємної фаз хвильової функції, а також роздільність сітки для побудови поверхні. Налаштування роздільності до максимального значення 100 дає найбільш детальне зображення форми орбіталі, що важливо для оцінки тонких особливостей розподілу електронної густини. При відображенні рі-орбіталей фталоціаніну з оптимальним значенням

ізоповерхні 0.02 атомних одиниць стає добре видимою характерна картина з двома частками хмарини над і під площиною молекули, яка є візуальним відображенням рі-характеру орбіталі.

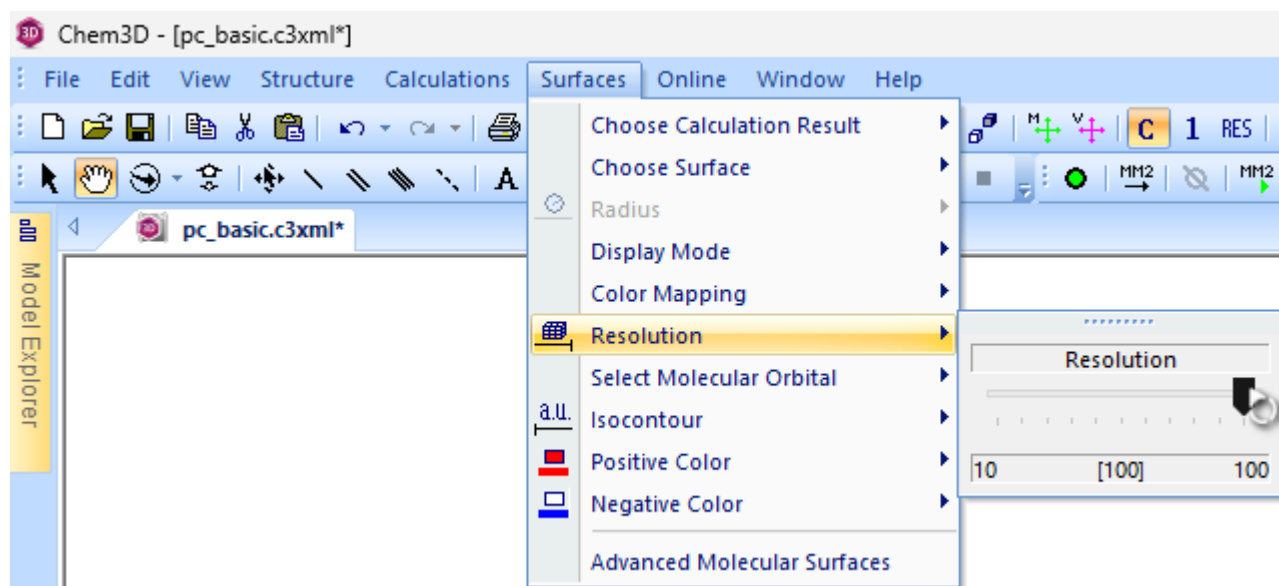


Рисунок 3.4 – Налаштування роздільності відображення орбіталей (Resolution = 100)

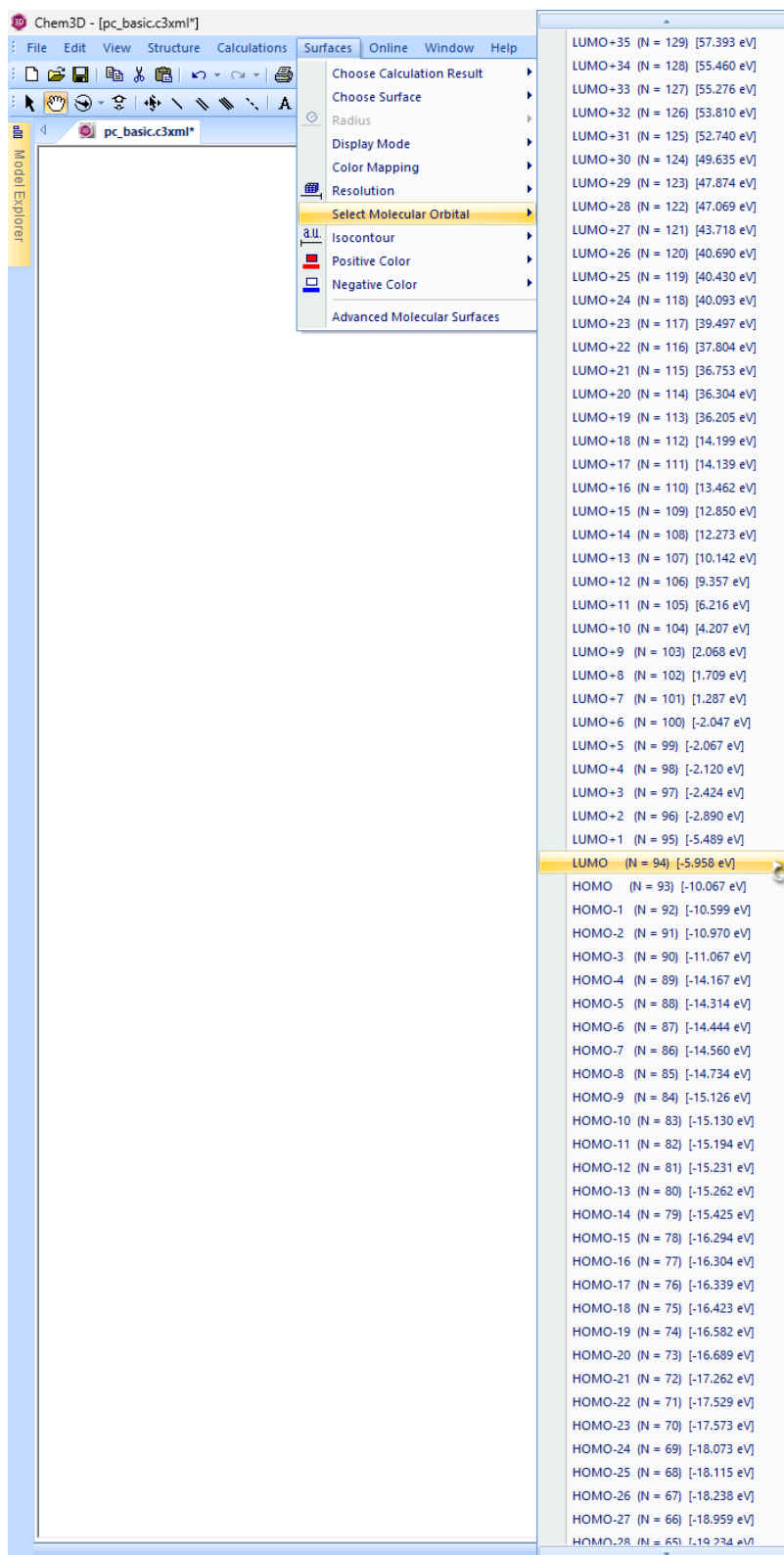


Рисунок 3.5 – Список молекулярних орбіталей незаміщеного фталоціаніну з енергіями (метод розширеного Гюккеля)

Суттєвим обмеженням Chem3D для кількісних досліджень є те, що метод розширеного Гюккеля не є самоузгодженим і не оптимізує геометрію молекули

в процесі квантово-хімічного розрахунку. Отримані значення орбітальних енергій є систематично зміщені відносно результатів більш точних методів і не можуть використовуватися для кількісних порівнянь без відповідних поправок. Програма також не надає засобів для детального аналізу складу орбіталей і побудови карт електронної густини в площині. Для вирішення цих завдань необхідний перехід до більш потужного програмного забезпечення для аналізу хвильових функцій, яким у цій роботі є Multiwfn [11].

Незважаючи на ці обмеження, Chem3D залишається цінним інструментом для якісного ознайомлення з формою і симетрією молекулярних орбіталей фталоціанінів перед виконанням більш точних розрахунків. Саме у цій ролі він використовується у цій роботі: результати розрахунку методом розширеного Гюккеля в Chem3D служать якісним орієнтиром і первинним поглядом на геометрію орбіталей, тоді як кількісний аналіз базується виключно на хвильових функціях, отриманих методом теорії функціонала густини і опрацьованих у Multiwfn.

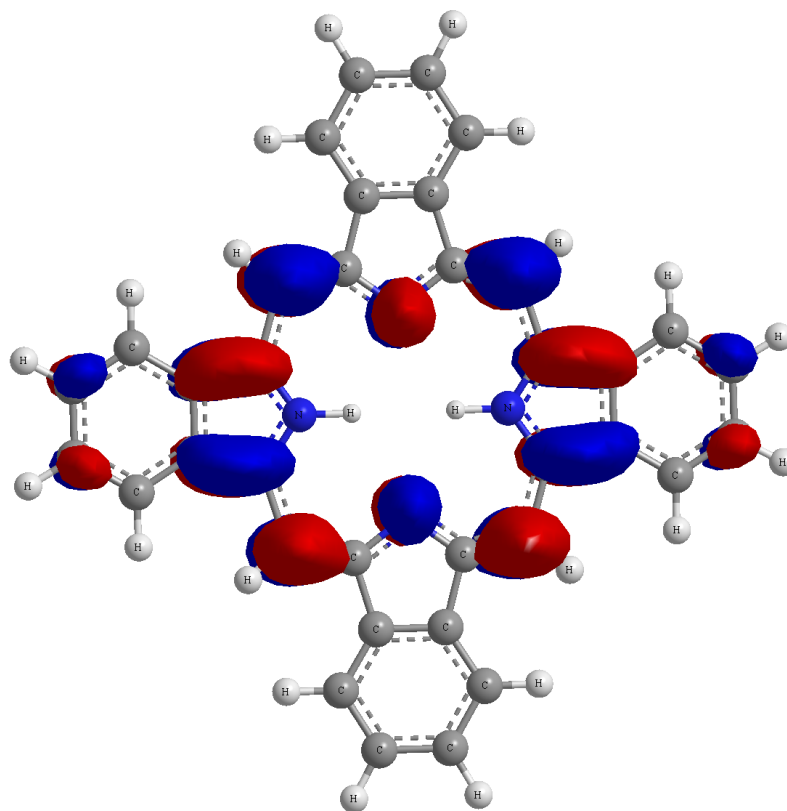


Рисунок 3.6 – LUMO незаміщеного фталоціаніну у Chem3D, метод розширеного Гюккеля

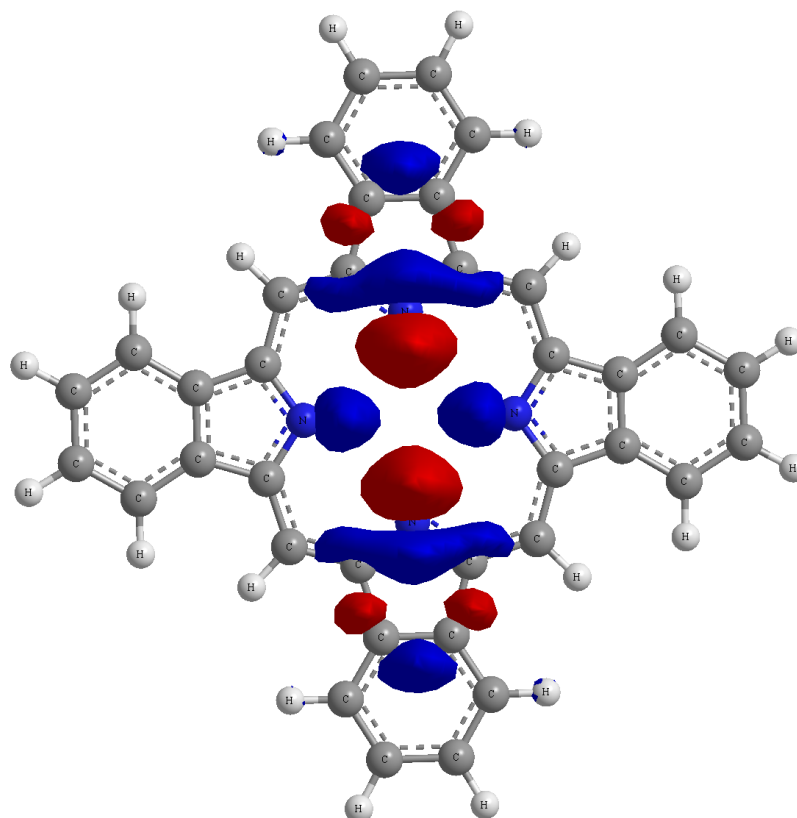


Рисунок 3.7 – НОМО незаміщеного фталоціаніну у Chem3D, метод розширеного Гюккеля

3.2 Програмний комплекс Multiwfn: функціональні можливості

Multiwfn є безкоштовним програмним комплексом для комплексного аналізу хвильових функцій молекул, розробленим групою Лу Тяня у Пекінському університеті і доступним для операційних систем Windows, Linux і macOS. З моменту публікації основної програмної статті у 2012 році програма набула надзвичайного поширення у квантово-хімічній спільноті і відповідна публікація процитована більш ніж десятьма тисячами наукових робіт. Програма підтримує широкий перелік форматів вхідних файлів з хвильовими функціями, що генеруються всіма основними квантово-хімічними пакетами, і реалізує понад двісті методів аналізу від найпростіших популяційних схем до складних топологічних аналізів.

```

Multiwfn -- A Multifunctional Wavefunction Analyzer
Version 3.7, release date: 2020-Aug-14
Project leader: Tian Lu (Beijing Kein Research Center for Natural Sciences)
Below paper ***MUST BE CITED*** if Multiwfn is utilized in your work:
    Tian Lu, Feiwu Chen, J. Comput. Chem., 33, 580-592 (2012)
See "How to cite Multiwfn.pdf" in Multiwfn binary package for more information
Multiwfn official website: http://sobereva.com/multiwfn
Multiwfn English forum: http://sobereva.com/wfnbbs
Multiwfn Chinese forum: http://bbs.keinsci.com/wfn

( The number of threads: 4 Current date: 2026-05-19 Time: 02:31:04 )

Input file path, for example E:\Lovelive_sunshine!!\Sakurauchi_Riko.wfn
(Supported: .mwfn/wfn/wfx/fch/molden/31/chg/pdb/xyz/mol/mol2/cub/grd, etc.)
Hint: Press ENTER button directly can select file in a GUI window. To reload the file last time used, simply input the
letter "o". Input such as ?miku.fch can open the miku.fch in the same folder as the file last time used.

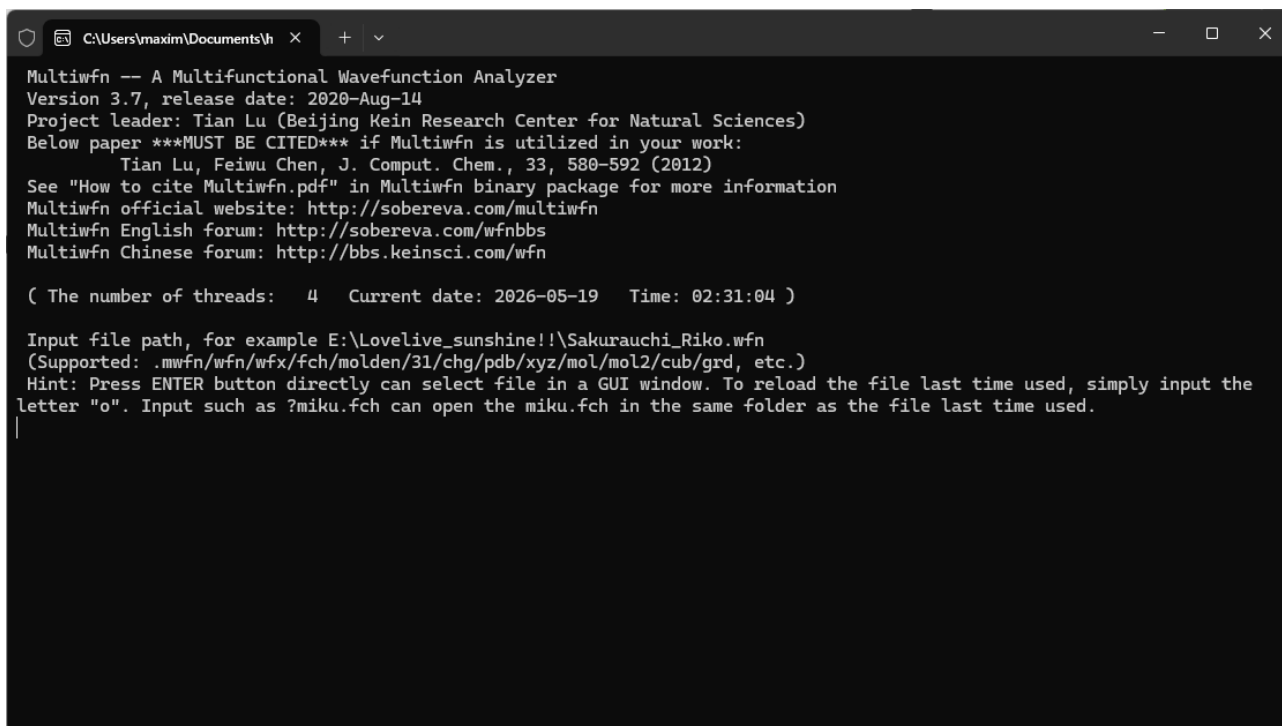
```

Рисунок 3.8 – Початковий екран програми Multiwfn при запуску [11]

Архітектура Multiwfn є консольно орієнтованою: взаємодія з програмою відбувається через ієрархічне текстове меню, де кожен пункт відповідає конкретному типу розрахунку або налаштуванню. Попри відсутність графічного інтерфейсу введення команд, програма реалізує власний механізм тривимірної візуалізації для відображення ізоповерхонь орбіталей, карт густини та інших просторових розподілів. Графічне вікно відкривається автоматично при виконанні відповідних команд візуалізації і підтримує обертання моделі мишею, зміну масштабу і ряд параметрів відображення, що дозволяє отримати якісне зображення тривимірних розподілів безпосередньо в програмі без додаткових інструментів.

Завантаження вхідного файлу у Multiwfn здійснюється шляхом зазначення шляху до файлу при запуску програми або через перетягування файлу у консольне вікно в операційних системах, що підтримують цю функцію. Після завантаження програма автоматично розпізнає формат файлу, зчитує геометрію молекули, базисний набір і коефіцієнти молекулярних орбіталей і виводить зведену інформацію про молекулу, включно із загальною кількістю атомів і електронів, числом зайнятих орбіталей і номерами та енергіями HOMO і LUMO.

Саме ця зведена інформація є першим результатом, що підлягає перевірці після завантаження файлу [11].



```

Multiwfn -- A Multifunctional Wavefunction Analyzer
Version 3.7, release date: 2020-Aug-14
Project leader: Tian Lu (Beijing Kein Research Center for Natural Sciences)
Below paper ***MUST BE CITED*** if Multiwfn is utilized in your work:
    Tian Lu, Feiwu Chen, J. Comput. Chem., 33, 580-592 (2012)
See "How to cite Multiwfn.pdf" in Multiwfn binary package for more information
Multiwfn official website: http://sobereva.com/multiwfn
Multiwfn English forum: http://sobereva.com/wfnbbs
Multiwfn Chinese forum: http://bbs.keinsci.com/wfn

( The number of threads: 4   Current date: 2026-05-19   Time: 02:31:04 )

Input file path, for example E:\Lovelive_sunshine!!\Sakurauchi_Riko.wfn
(Supported: .mwfn/wfn/wfx/fch/molden/31/chg/pdb/xyz/mol/mol2/cub/grd, etc.)
Hint: Press ENTER button directly can select file in a GUI window. To reload the file last time used, simply input the
letter "o". Input such as ?miku.fch can open the miku.fch in the same folder as the file last time used.
|

```

Рисунок 3.9 – Головне меню Multiwfn після завантаження файлу хвильової функції незаміщеного фталоціаніну

Головне меню Multiwfn містить кілька десятків пунктів, кожен з яких відповідає певному класу розрахунків. Пункт 0 відповідає за виведення молекулярної структури і візуалізацію орбіталей, де можна обрати конкретну орбіталь за номером, задати значення ізоповерхні і налаштувати параметри відображення. Пункт 4 дозволяє розрахувати і відобразити значення будь-якої скалярної функції електронної густини у заданій площині у вигляді кольорової карти або ліній рівня. Пункт 5 реалізує тривимірний аналіз властивостей у просторовому регіоні і дозволяє будувати тривимірні ізоповерхні з налаштованою роздільністю сітки. Пункт 8 призначений для аналізу складу молекулярних орбіталей за різними схемами розподілу заряду [11].

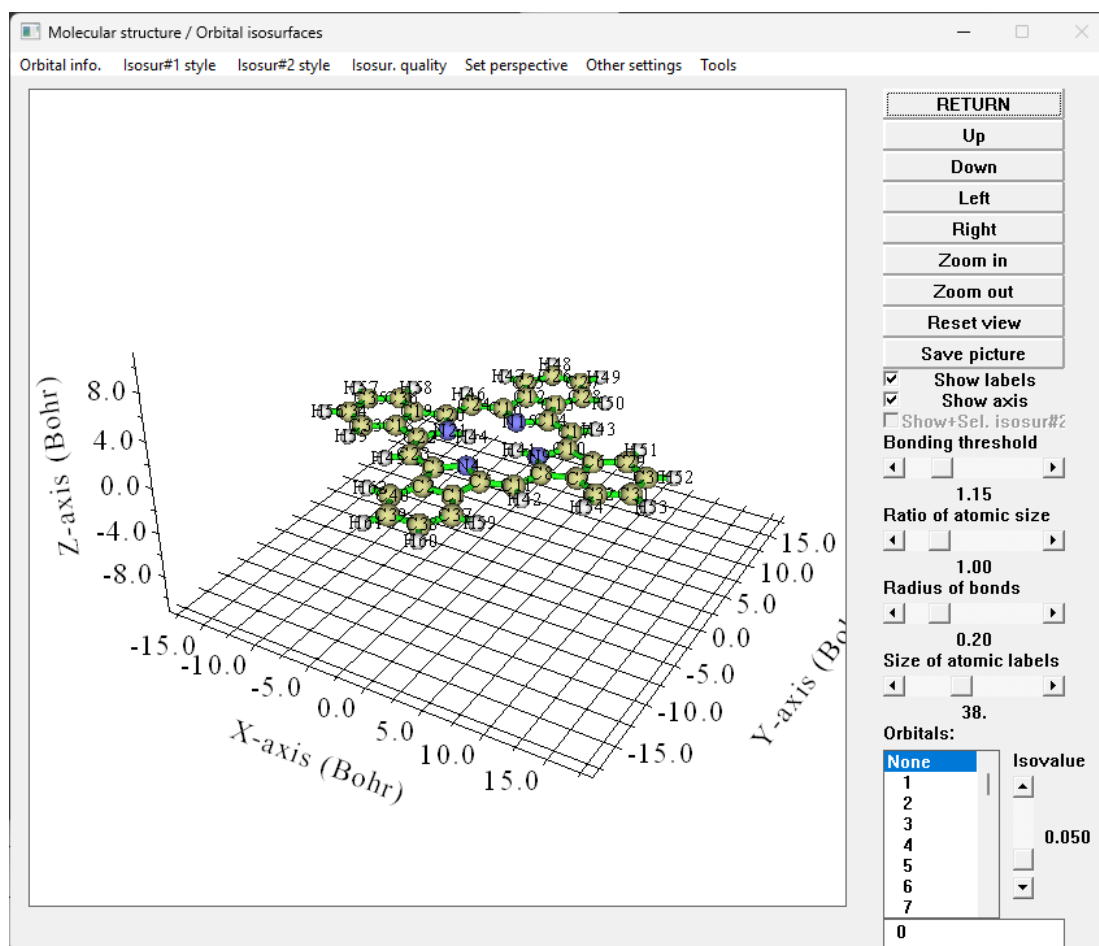


Рисунок 3.10 – Вікно візуалізації молекулярної структури та орбіталей у Multiwfn

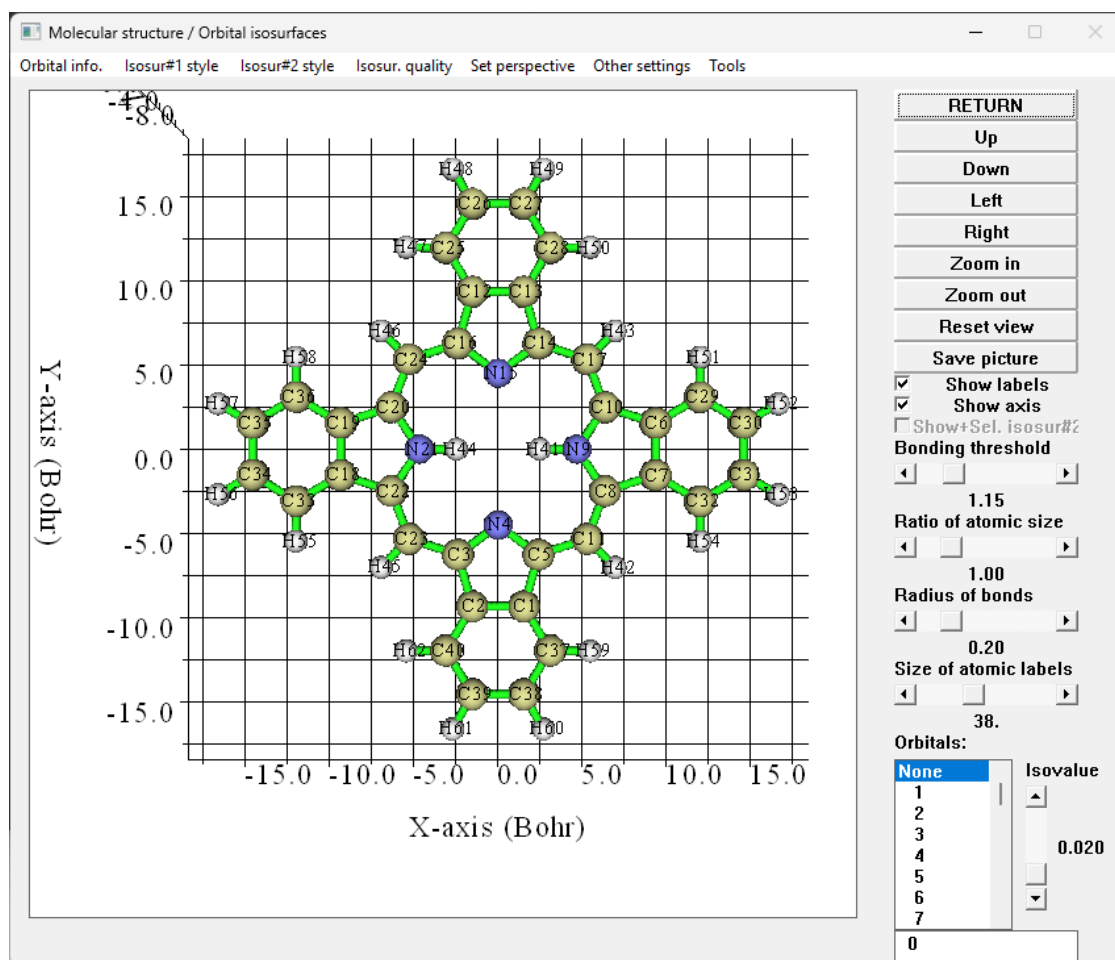


Рисунок 3.11 – Молекула незаміщеного фталоціаніну у вікні Multiwfn після налаштування орієнтації та ізоповерхні 0.02

Важливою перевагою Multiwfn для цілей цієї роботи є можливість детального аналізу складу конкретної молекулярної орбіталі за схемою Малікена з виведенням внеску кожного атома і кожного типу атомних орбіталей. Ця функція доступна через пункт 8 головного меню і дозволяє кількісно оцінити, яка частка електронної густини кожної орбіталі зосереджена на тих чи інших атомах молекули і який тип атомних орбіталей визначає характер молекулярної орбіталі. Для р-орбіталей фталоціаніну типова картина виглядає як переважаючий внесок р-функцій з мінімальним внеском s і d-функцій, і будь-яке відхилення від цієї картини є інформативним сигналом про зміну характеру орбіталі при зміні центрального металу [11].

Multiwfn також надає розрахований індекс делокалізації орбіталі, що є мірою того, наскільки широко поширена електронна густина даної орбіталі по

молекулі. Малий індекс делокалізації відповідає орбіталі, зосередженій на одному або кількох атомах, тоді як великий індекс свідчить про рівномірний розподіл по всій молекулі. Для фталоціанінів LUMO-орбіталі з її переважною локалізацією на атомах внутрішнього кільця має характерне значення цього індексу, відмінне від значення для НОМО-орбіталі з більш рівномірним розподілом по всьому макроциклу.

3.3 Методика побудови та оптимізації геометрії молекули

Правильна геометрія молекули є необхідною передумовою для отримання коректних результатів квантово-хімічного розрахунку. Незначна помилка у координатах атомів, зокрема відхилення кутів зв'язків від рівноважних значень або неправильно задані довжини зв'язків, може призводити до суттєвих похибок у розрахованих орбітальних енергіях, і особливо чутливими до геометрії є р-орбіталі плоских ароматичних систем, де ефективність перекривання р-орбіталей різко залежить від площинності молекули [22].

Для незаміщеного фталоціаніну початкова геометрія будується безпосередньо у Chem3D на основі стандартних параметрів ковалентних радіусів і кутів зв'язків ароматичних систем. Фталоціанін є планарною молекулою з центром симетрії, тому всі чотири ізоіндольних фрагменти є геометрично еквівалентними і початкова геометрія може бути побудована шляхом чотирикратного відтворення одного фрагмента з відповідними поворотами і трансляціями. Програма Chem3D виконує цю операцію автоматично при правильному введенні структурної формули або SMILES-рядка, і отримана геометрія достатньо близька до рівноважної, щоб слугувати відправною точкою для подальших розрахунків.

Для фталоціаніну свинцю ситуація є складнішою через вже згадане виступання атома металу з площини кільця. При побудові початкової геометрії у Chem3D атом свинцю спочатку розміщується у центральній порожнині в площині кільця, що відповідає стандартному місцю розташування металу у

металофталоціанінах. Після виконання розрахунку методом розширеного Гюккеля і попередньої мінімізації геометрії стає видно, що рівноважне положення металу дійсно відрізняється від площини кільця, що вказує на необхідність використання більш точної геометрії, отриманої методом теорії функціонала густини, для кількісного аналізу. Файл хвильової функції для фталоціаніну свинцю, що надається для обробки у Multiwfn, базується саме на такій оптимізованій геометрії.

Для фталоціаніну міді початкова геометрія аналогічна до незаміщеного фталоціаніну, оскільки мідь з її відносно невеликим іонним радіусом розміщується у площині кільця без суттєвої деформації. Принципова відмінність полягає у виборі методу розрахунку: через відкрито-оболонковий характер системи використовується нестационарний варіант UB3LYP, що автоматично генерує два незалежних набори орбіталей. При підготовці початкового наближення для нестационарного розрахунку важливо коректно задати кількість неспарених електронів, яка для Cu(II) дорівнює одному, і перевірити, що розрахунок збігається до правильного спінового стану дублету, а не до стану з іншою мультиплетністю.

Якість оптимізованої геометрії перевіряється кількома критеріями. По-перше, відсутність уявних частот у розрахованому коливальному спектрі підтверджує, що знайдена геометрія відповідає мінімуму на поверхні потенційної енергії, а не сідловій точці або максимуму. По-друге, порівняння розрахованих довжин зв'язків з відомими кристалографічними даними для відповідних сполук дозволяє оцінити систематичну похибку методу. Для молекул фталоціанінового класу метод B3LYP з базисом 6-31G(d) систематично завищує довжини ковалентних зв'язків приблизно на 1-2 відсотки відносно кристалографічних значень, що є прийнятним рівнем точності для аналізу електронної структури [10].

Слід зауважити, що геометрія ізольованої молекули, яка визначається у газофазному розрахунку, може дещо відрізнятися від геометрії у кристалічній фазі через відсутність міжмолекулярних взаємодій. Для незаміщеного

фталоцианіну ці відмінності є незначними, оскільки молекула є планарною і жорсткою. Для фталоцианіну свинцю відмінність між газовою і кристалічною фазами може бути дещо більшою через вплив кристалічного пакування на положення металу відносно площини кільця.

3.4 Алгоритм розрахунку та візуалізації орбіталей

Розрахунок і візуалізація молекулярних орбіталей у цій роботі виконуються у два послідовних кроки, що відповідають двом різним програмним інструментам. На першому кроці у Chem3D виконується розрахунок методом розширеного Гюккеля і отримується якісна картина форми та симетрії орбіталей. На другому кроці у Multiwfn виконується детальний аналіз хвильової функції, розрахованої методом DFT, і отримуються кількісні результати, що є основою для висновків роботи. Обидва кроки є взаємодоповнюючими і дають різний, але однаково важливий погляд на електронну структуру молекули.

У середовищі Chem3D розрахунок орбіталей методом розширеного Гюккеля виконується послідовністю дій через меню Calculation, де обирається пункт Extended Huckel, а потім Calculate Surfaces. Програма виконує розрахунок і формує внутрішнє представлення всіх молекулярних орбіталей. Для відображення конкретної орбіталі потрібно перейти до меню Surfaces, обрати пункт Choose Surface і в підменю вибрати Molecular Orbital. Перед відображенням доцільно встановити роздільність до 100 через пункт Resolution того ж меню Surfaces, що забезпечить максимальну деталізацію відображуваної поверхні. Після налаштування параметрів орбіталей обирається з нумерованого списку через пункт Select Molecular Orbital, де для кожної орбіталі вказаний її порядковий номер і значення енергії в електрон-вольтах. НОМО і LUMO легко ідентифікуються як орбіталі, між якими відбувається перехід від зайнятих до вільних у списку [7].

У середовищі Multiwfn послідовність дій для візуалізації орбіталей починається із завантаження файлу хвильової функції. Після завантаження в

кінці виведеної інформації про систему програма вказує номери і енергії НОМО і LUMO, що дозволяє одразу орієнтуватися у наступних кроках. Для візуалізації орбіталей обирається пункт 0 головного меню, що відповідає команді Show molecular structure and view orbitals, і відкривається графічне вікно з молекулярною структурою. У цьому вікні за допомогою відповідного поля вводиться номер бажаної орбіталі, а параметр ізоповерхні Isovalue встановлюється на значення 0.02 для оптимального відображення рі-орбіталей фталоціаніну. Кнопки орієнтації у правій частині вікна дозволяють повернути молекулу так, щоб вид здійснювався строго вздовж осі, перпендикулярної до площини кільця, що дає найбільш інформативне зображення рі-орбіталей [11].

Результатом візуалізації у Multiwfn є тривимірне зображення ізоповерхні орбіталі, де різними кольорами, як правило синім і червоним, відображаються ділянки з різним знаком хвильової функції. Для НОМО і LUMO фталоціаніну характерна симетрична картина з чергуванням позитивних і негативних часток над і під площиною молекули, що є візуальним підтвердженням рі-характеру цих орбіталей. Для LUMO незаміщеного фталоціаніну спостерігається концентрація електронної густини переважно у центральній частині макроциклу, тоді як НОМО демонструє більш рівномірний розподіл по всьому кільцю.

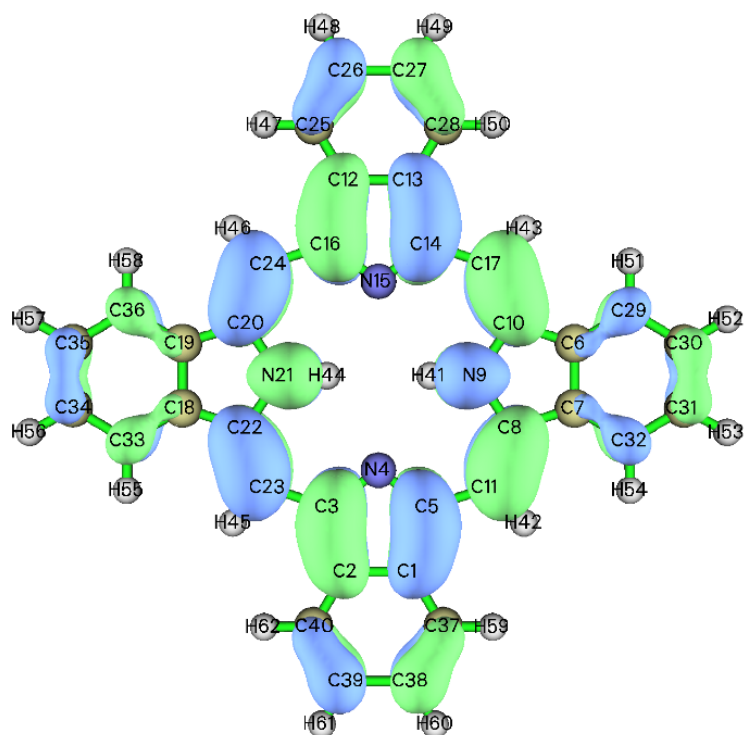


Рисунок 3.12 – LUMO незаміщеного фталоціаніну (орбіталь 134), метод RB3LYP/6-31G(d)

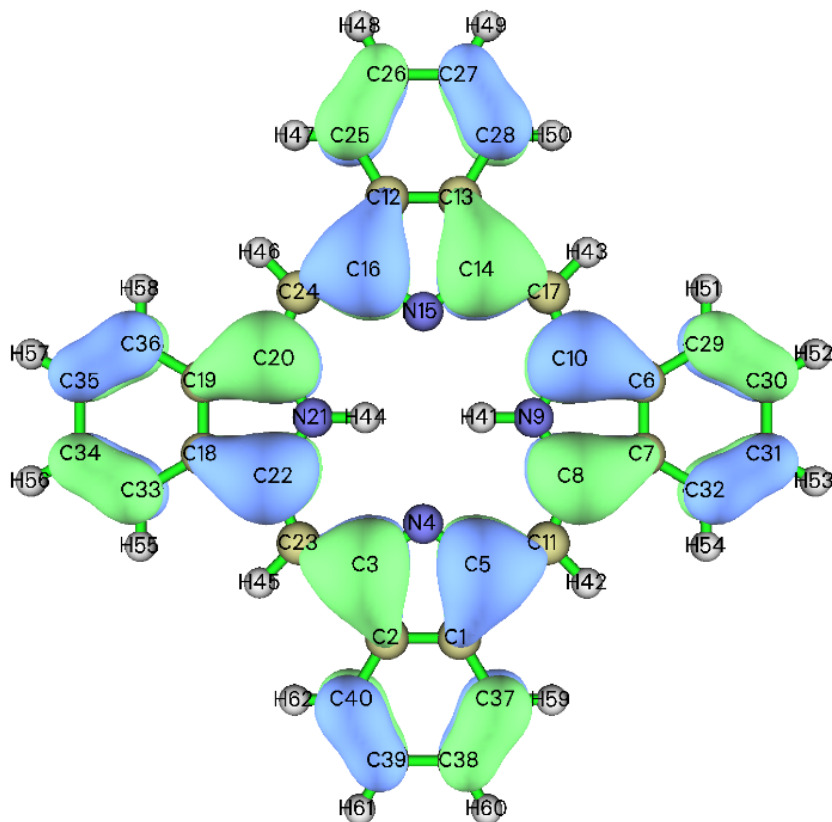


Рисунок 3.13 – НОМО незаміщеного фталоціаніну (орбіталь 133), метод RB3LYP/6-31G(d)

Паралельно із візуалізацією орбіталей у консольному вікні Multiwfn відображаються чисельні дані, що дозволяють кількісно охарактеризувати ізоповерхні. Для кожної орбіталі виводяться її порядковий номер у системі і відповідна орбітальна енергія в атомних одиницях Хартрі. Переведення цих значень у більш зручні для порівняння електрон-вольти здійснюється множенням на 27.211, що є значенням одиниці Хартрі в електрон-вольтах. Ці значення безпосередньо використовуються для розрахунку зазору НОМО-LUMO і для порівняння між трьома досліджуваними системами у четвертому розділі роботи.

```

37(C ) --> Charge: 6.000000 x,y,z(Bohr): 2.677637 -10.375321 -0.000011
38(C ) --> Charge: 6.000000 x,y,z(Bohr): 1.324530 -12.636009 -0.000011
39(C ) --> Charge: 6.000000 x,y,z(Bohr): -1.331400 -12.635305 -0.000026
40(C ) --> Charge: 6.000000 x,y,z(Bohr): -2.683266 -10.373878 -0.000042
41(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 2.140494 -0.000672 0.000006
42(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 6.022800 -6.090272 0.000017
43(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 6.026177 6.086885 -0.000036
44(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -2.140517 0.000674 0.000015
45(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -6.026211 -6.086877 -0.000055
46(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -6.022825 6.090307 0.000070
47(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -4.731950 10.400798 0.000005
48(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -2.333607 14.424728 -0.000044
49(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 2.341482 14.423435 -0.000083
50(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 4.737596 10.398182 -0.000080
51(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 10.413820 4.735229 -0.000020
52(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 14.431196 2.335090 0.000048
53(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 14.429936 -2.342875 0.000105
54(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 10.411290 -4.740840 0.000089
55(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -10.413834 -4.735273 -0.000052
56(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -14.431191 -2.335089 0.000018
57(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -14.429908 2.342853 0.000111
58(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -10.411277 4.740811 0.000123
59(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 4.731984 -10.400820 0.000002
60(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): 2.333577 -14.424747 0.000004
61(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -2.341484 -14.423407 -0.000019
62(H ) --> Charge: 1.000000 x,y,z(Bohr): -4.737571 -10.398156 -0.000033
Note: Orbital 133 is HOMO, energy: -0.172502 a.u. -4.694010 eV
      Orbital 134 is LUMO, energy: -0.083302 a.u. -2.266773 eV
      HOMO-LUMO gap: 0.089199 a.u. 2.427237 eV 234.192852 kJ/mol
  
```

Рисунок 3.14 – Енергії орбіталей НОМО (орб. 133, -4.694 eV) і LUMO (орб. 134, -2.267 eV) незаміщеного фталоціаніну

3.5 Аналіз складу молекулярних орбіталей та розподілу електронної густини

Аналіз складу молекулярних орбіталей у Multiwfn виконується через пункт 8 головного меню, що відповідає блоку Orbital composition analysis. Після вибору цього пункту програма пропонує кілька схем розподілу заряду між атомами, і у

цій роботі використовується схема Малікена, що є найбільш поширеним і найпростішим варіантом. Для вибору конкретної орбіталі вводиться її порядковий номер, що відповідає LUMO або НОМО системи, як він вказаний у зведеній інформації при завантаженні файлу. Програма виводить детальну таблицю з внеском кожного атома і кожного типу атомних орбіталей у аналізовану молекулярну орбіталь.

Для незаміщеного фталоціаніну LUMO має порядковий номер 134 і розрахункову енергію -0.0833 атомних одиниць, що відповідає -2.267 еВ. Аналіз складу цієї орбіталі показує, що вона має виражений р-характер: майже вся електронна густина формується за рахунок р-орбіталей з внеском 97.62 відсотка, тоді як внесок d-орбіталей становить лише 2.37 відсотка, а s, f, g та h-оболонки в її формуванні участі не беруть. Розподіл електронної густини в молекулі суттєво нерівномірний. Основна частина густини зосереджена на атомах внутрішнього макрокільця: найбільшу вагу мають атоми карбону 3, 5, 14 і 16, кожен з яких забезпечує по 6.45 відсотка загальної густини орбіталі, а також атоми нітрогену 9 і 21, що дають по 5.94 відсотка. Атоми карбону 11, 17, 23 і 24 внутрішнього каркасу роблять менший внесок по 3.97 відсотка кожен, а атоми 8, 10, 20 і 22 дають по 3.80 відсотка. Показово, що зовнішня частина молекули, зокрема всі атоми водню від 41 до 62, взагалі не залучена до формування LUMO. Розрахований індекс делокалізації становить 4.16, що підтверджує розподіл електронної хмари між кількома центральними атомами макроциклу, але не свідчить про повністю рівномірний розподіл по всій молекулі.

Побудова карт розподілу електронної густини є ще одним важливим інструментом, що реалізований у Multiwfn і використовується у цій роботі для наочного представлення повної електронної густини молекули. Двовимірною картою площини молекули будується через пункт 4 головного меню, де обирається тип функції, що відображається, потім вибір кольорової карти і координатна площина XY, що для планарних фталоціанінів відповідає площині самої молекули. Отримана карта відображає розподіл електронної густини у вигляді псевдокольорового зображення, де яскраві ділянки відповідають

підвищеній густині поблизу атомних ядер, а проміжні кольори відображають зв'язуючі електронні пари між атомами [11].

На двовимірній карті електронної густини незаміщеного фталоціаніну чітко виділяються ділянки максимальної концентрації електронів у вигляді яскравих плям з червоною облямівкою, що відповідають позиціям атомних ядер вуглецю та азоту. Блакитні та зелені ділянки між ядрами відображають спільні електронні пари, що формують ковалентні зв'язки між атомами. Ця карта наочно ілюструє структуру хімічного зв'язування у макроциклі і дозволяє переконатися у правильності побудованої молекулярної структури та у коректності виконаного розрахунку. Центральна порожнина макроциклу, де розташовані два рухливих протони у незаміщеній формі, демонструє знижену електронну густину порівняно з ковалентно зв'язаними ділянками.

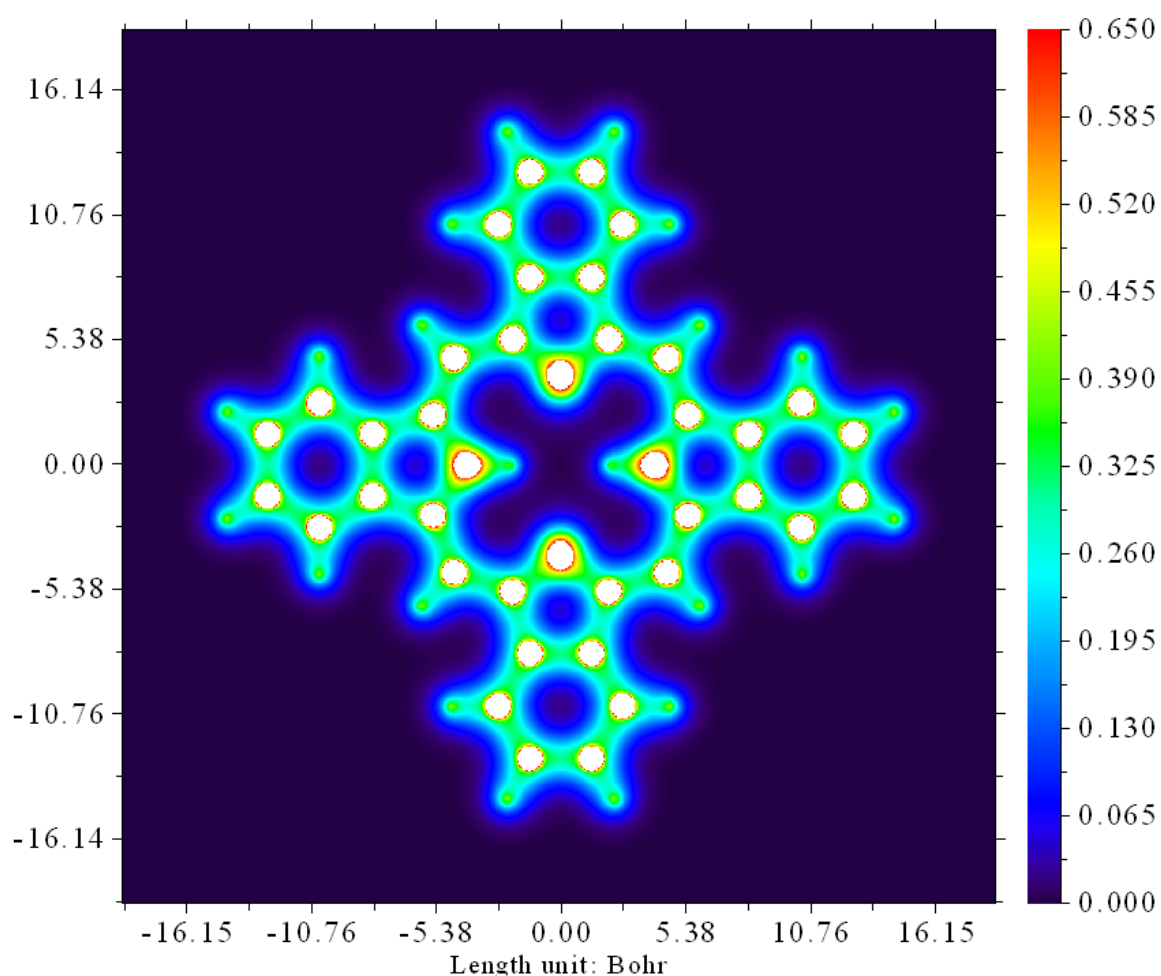


Рисунок 3.15 – Двовимірна карта розподілу електронної густини незаміщеного фталоціаніну у площині молекули

Тривимірна карта електронної густини будується через пункт 5 головного меню і забезпечує більш повне просторове уявлення про розподіл електронів у молекулі. При виборі режиму High quality grid і подальшому виклику команди Show isosurface graph Multiwfn буде тривимірну ізоповерхню для обраного значення густини, що візуально являє собою оболонку, всередині якої зосереджена більша частина електронної хмари молекули. Для фталоціаніну ця тривимірна модель демонструє характерну плоску дископодібну форму, що відповідає площинному будові ароматичного кільця, з відхиленнями форми поверхні, що відображають розташування окремих атомів і їх електронегативність. Отриману тривимірну модель можна обертати у вікні візуалізації, що полегшує аналіз просторових особливостей розподілу.

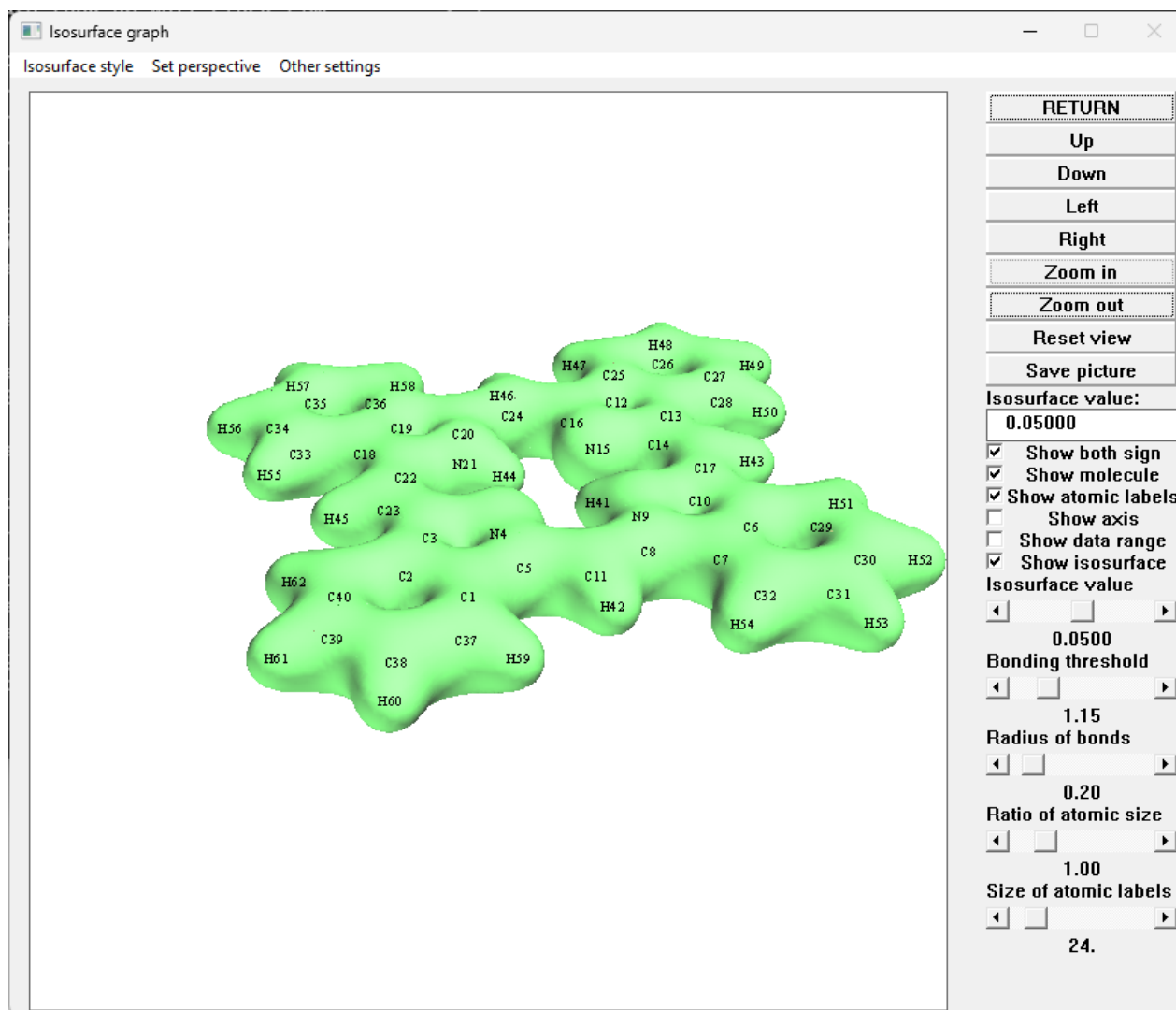


Рисунок 3.16 – Тривимірна ізоповерхня електронної густини незаміщеного фталоціаніну

Для відкритооболонкової системи фталоціаніну міді аналіз орбіталей виконується окремо для альфа і бета орбіталей, що є принциповою відмінністю від процедури для замкненооболонкових систем. Multiwfn автоматично розпізнає нестаціонарний характер розрахунку за структурою вхідного файлу і при аналізі складу орбіталей виводить окремі результати для кожного спінового набору. Альфа-НОМО і бета-НОМО мають різні енергії і, як правило, різний просторовий розподіл: альфа-НОМО відповідає одиночно зайнятій орбіталі металу з d-характером, тоді як бета-НОМО відповідає найвищій за енергією повністю зайнятій орбіталі, що типово локалізована на рі-системі ліганду. Ця різниця є прямим проявом спінової поляризації у системі з неспареним електроном і має принципове значення для інтерпретації магнітних і спектроскопічних властивостей мідного фталоціаніну.

4. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1 Енергетична структура незаміщеного фталоціаніну

Незаміщений фталоціанін є базовою модельною системою цього дослідження, відносно якої зручно розглядати вплив центрального металу як збурення. Молекула належить до точкової групи симетрії D_{2h} , що відрізняється від D_{4h} металокомплексів через нееквівалентність двох пар атомів азоту внутрішнього кільця: два пірольних атоми азоту несуть протони, а два є депротонованими. Ця різниця знижує симетрію порівняно з металокомплексами і призводить до розщеплення вироджених орбіталей, що спостерігаються у симетричних металокомплексах з симетрією D_{4h} [8].

Розрахунок методом розширеного Гюккеля у програмі Chem3D дає перші якісні дані про енергетику граничних орбіталей. За результатами цього розрахунку значення НОМО становить -10.067 еВ, а LUMO дорівнює -5.958 еВ, і зазор НОМО-LUMO за методом Гюккеля відповідно складає 4.109 еВ. Це значення суттєво завищене порівняно з результатами методу теорії функціонала густини, що є закономірним наслідком відсутності самоузгодженого врахування міжелектронного відштовхування у методі розширеного Гюккеля [7]. Проте форма і симетрія орбіталей, отримані цим методом, якісно узгоджуються з результатами більш точних розрахунків і підтверджують рі-характер обох граничних орбіталей. (рис. 3.5–3.7)

Більш точна картина електронної структури отримана з аналізу хвильової функції, розрахованої методом RB3LYP з базисом 6-31G(d), у програмі Multiwfn [11]. Після завантаження файлу хвильової функції програма повідомляє, що НОМО незаміщеного фталоціаніну знаходиться на орбіталі з порядковим номером 133 і має енергію -5.068 еВ, а LUMO з номером 134 має енергію -2.267 еВ. Зазор НОМО-LUMO за методом DFT складає таким чином 2.801 еВ, що майже вдвічі менше за значення, отримане методом Гюккеля, і відповідає очікуваному результату для великої ароматичної системи [20]. Систематичне заниження зазору методом B3LYP порівняно з експериментальними даними

фотоемісійної спектроскопії, що зазвичай складає 0.3-0.8 eV для органічних молекул, дозволяє оцінити реальний зазор приблизно у 3.1-3.6 eV [10]. (рис. 3.14)

Візуалізація LUMO незаміщеного фталоціаніну у Multiwfn при значенні ізоповерхні 0.02 атомних одиниць демонструє характерну p -орбіталь, що розташована над і під площиною молекули. Хвильова функція орбіталі не має вузлових площин у площині кільця і демонструє нерівномірний розподіл між різними фрагментами макроциклу: найбільш значна частина електронної густини сконцентрована у центральній частині молекули, тоді як периферійні бензенові кільця мають помітно меншу густину [8]. Цей характер розподілу узгоджується з результатами аналізу складу орбіталі. (рис. 3.12)

НОМО незаміщеного фталоціаніну за тією самою процедурою демонструє дещо відмінний характер розподілу. На відміну від LUMO, що концентрована переважно у центральній частині, НОМО демонструє більш рівномірний розподіл по всьому макроциклу, включно з периферійними бензеновими кільцями [3]. Ця відмінність у просторовому розподілі НОМО і LUMO має прямі наслідки для оптичних властивостей молекули: при збудженні електрона з НОМО на LUMO відбувається перерозподіл електронної густини від периферії до центру молекули, що є характерним для фталоціанінів і впливає на дипольний момент збудженого стану. (рис. 3.13)

Детальний аналіз складу LUMO орбіталі номер 134 за схемою Малікена підтверджує її виражений p -характер [11]. Загальний внесок p -орбіталей складає 97.62 відсотка від загальної електронної густини орбіталі, тоді як внесок d -орбіталей є незначним і не перевищує 2.37 відсотка. Розподіл між окремими атомами є нерівномірним: атоми карбону з порядковими номерами 3, 5, 14 і 16 мають найбільший індивідуальний внесок по 6.45 відсотка кожен. Атоми нітрогену 9 і 21 внутрішнього кільця вносять по 5.94 відсотка. Атоми карбону 11, 17, 23 і 24 дають по 3.97 відсотка, а атоми 8, 10, 20 і 22 по 3.80 відсотка. Атоми водню від 41 до 62, що розташовані на периферії молекули, не мають жодного помітного внеску у LUMO, що є прямим підтвердженням локалізації цієї орбіталі

виключно у внутрішній частині макроциклу. Індекс делокалізації орбіталі становить 4.16.

Двовимірний розподіл електронної густини незаміщеного фталоціаніну у площині молекули, побудована у Multiwfn, наочно демонструє загальний характер хімічного зв'язування у системі. Максимуми густини, що відповідають позиціям атомних ядер вуглецю та азоту, виділяються яскравими плямами. Між ядрами, вздовж ковалентних зв'язків, спостерігаються ділянки підвищеної густини, що відповідають зв'язуючим електронним парам [2]. Центральна порожнина макроциклу характеризується зниженою густиною порівняно з периметром кільця, але не є повністю порожньою завдяки внеску делокалізованих π -електронів. Тривимірний ізоповерхня повної електронної густини демонструє плоску дископодібну форму, характерну для планарного ароматичного макроциклу. (рис. 3.15, рис. 3.16)

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку орбітальних енергій незаміщеного фталоціаніну двома методами

Метод	Енергія HOMO (eV)	Енергія LUMO (eV)	Зазор HOMO-LUMO (eV)
Розширений Гюккель (Chem3D)	-10.067	-5.958	4.109
RB3LYP/6-31G(d) (Multiwfn)	-5.068	-2.267	2.801

4.2 Енергетична структура фталоціаніну свинцю

Фталоціанін свинцю є першим металокомплексним прикладом у цьому дослідженні і демонструє принципово відмінну геометрію порівняно з незаміщеним фталоціаніном. Атом свинцю у двовалентному стані занадто великий для розміщення у площині макроциклу, і рівноважна геометрія характеризується виступанням металу з площини кільця на відстань близько 1.2 ангстрема [15]. Ця структурна особливість є визначальною для електронної

структури комплексу і пояснює ряд відмінностей від типових планарних металофталоціанінів.

Розрахунок методом розширеного Гюккеля у Chem3D для фталоціаніну свинцю виконується з тією самою послідовністю дій, що і для незаміщеного фталоціаніну, однак отримані значення орбітальних енергій відрізняються [7]. Якісна картина орбіталей зберігає р-характер граничних рівнів, властивий всьому класу фталоціанінів, проте виступання металу з площини кільця вносить помітну асиметрію у просторовий розподіл: з боку атома свинцю електронна хмара орбіталей деформується порівняно з ідеально симетричними орбіталями незаміщеного фталоціаніну.

	LUMO+2	(N = 97)	[-1.086 eV]
	LUMO+1	(N = 96)	[-3.249 eV]
	LUMO	(N = 95)	[-4.526 eV]
☒	HOMO	(N = 94)	[-4.584 eV]
	HOMO-1	(N = 93)	[-5.075 eV]
	HOMO-2	(N = 92)	[-6.850 eV]

Рисунок 4.1 – Граничні орбіталі фталоціаніну свинцю зі списку Chem3D, метод розширеного Гюккеля

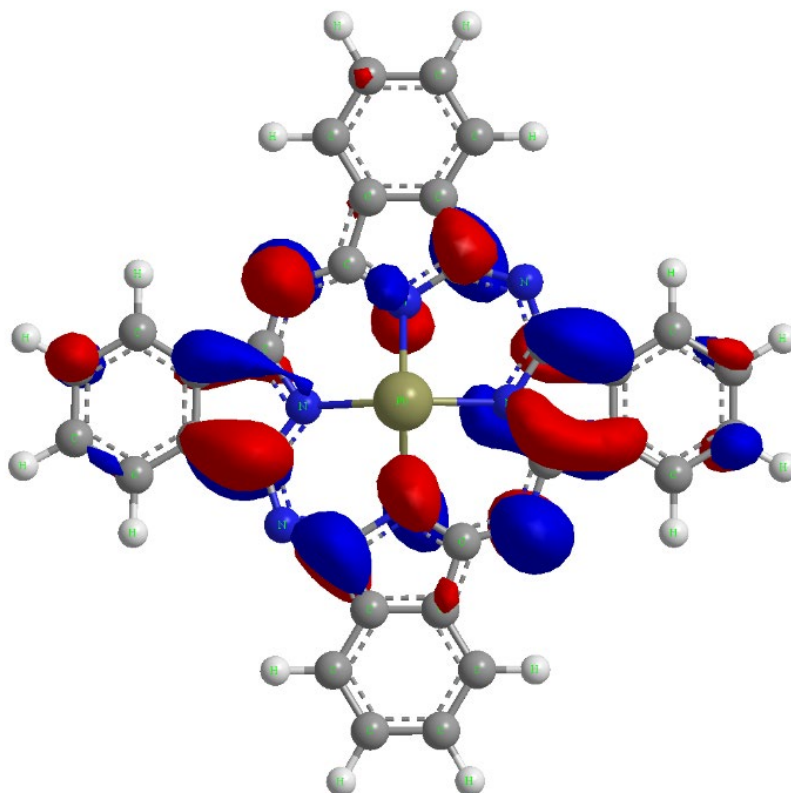


Рисунок 4.2 – LUMO фталоціаніну свинцю, метод розширеного Гюккеля

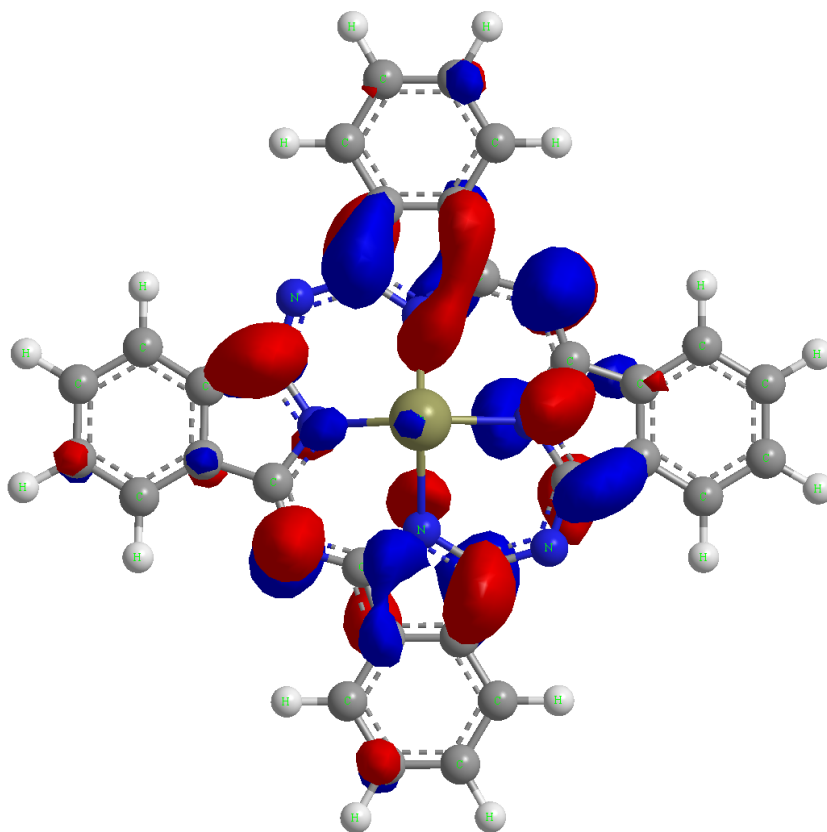


Рисунок 4.3 – НОМО фталоціаніну свинцю, метод розширеного Гюккеля

Аналіз хвильової функції фталоціаніну свинцю у Multiwfn виявляє характерні відмінності в енергетичній структурі [11]. Введення атома свинцю стабілізує деякі орбіталі макроциклу через координаційну взаємодію з атомами азоту внутрішнього кільця, що проявляється у зміщенні відповідних рівнів відносно системи без металу. Зазор НОМО-LUMO у фталоціаніні свинцю порівняно з незаміщеним фталоціаніном дещо змінюється внаслідок нерівномірного впливу металу на рівні НОМО і LUMO, причому характер цієї зміни залежить від відносного положення орбіталей металу і орбіталей макроциклу [14].

Note: Orbital	134 is HOMO, energy:	-0.186989 a.u.	-5.088242 eV
Orbital	135 is LUMO, energy:	-0.107167 a.u.	-2.916171 eV
HOMO-LUMO gap:	0.079822 a.u.	2.172071 eV	209.573008 kJ/mol

Рисунок 4.4 – Енергії орбіталей НОМО (орб. 134, -5.088 eV) і LUMO (орб. 135, -2.916 eV) фталоціаніну свинцю за даними Multiwfn

Особливий інтерес представляє вплив позаплощинної геометрії на симетрію граничних орбіталей. Для планарних металокомплексів з симетрією D_{4h} LUMO є двократно виродженим. Зниження симетрії до C_{4v} через виступання свинцю з площини призводить до часткового зняття цього виродження, і два компоненти колишньої виродженої пари набувають різних енергій [9]. Величина цього розщеплення є мірою взаємодії між орбіталями металу і p -системою ліганду і є характеристичним параметром для позаплощинних металокомплексів.

Аналіз складу HOMO і LUMO фталоціаніну свинцю за схемою Малікена показує, що попри наявність металу з конфігурацією $6s^2$ граничні орбіталі залишаються переважно локалізованими на p -системі макроциклу [11]. Внесок атома свинцю у HOMO і LUMO є невеликим, що узгоджується з очікуванням для металу з повністю заповненою зовнішньою оболонкою. Пара $6s$ -електронів свинцю стабілізована відносно орбіталей ліганду і розташована значно нижче HOMO у списку зайнятих орбіталей. Таким чином, фталоціанін свинцю поводить себе скоріше як компланарний металокомплекс з точки зору характеру граничних орбіталей, попри нетипову позаплощинну геометрію [2].

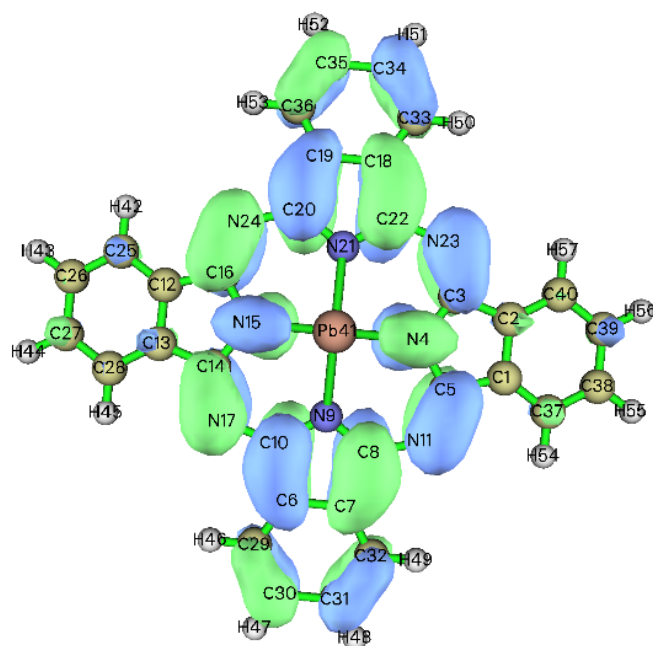


Рисунок 4.5 – LUMO фталоціаніну свинцю (орбіталь 135), метод RB3LYP/6-31G(d)

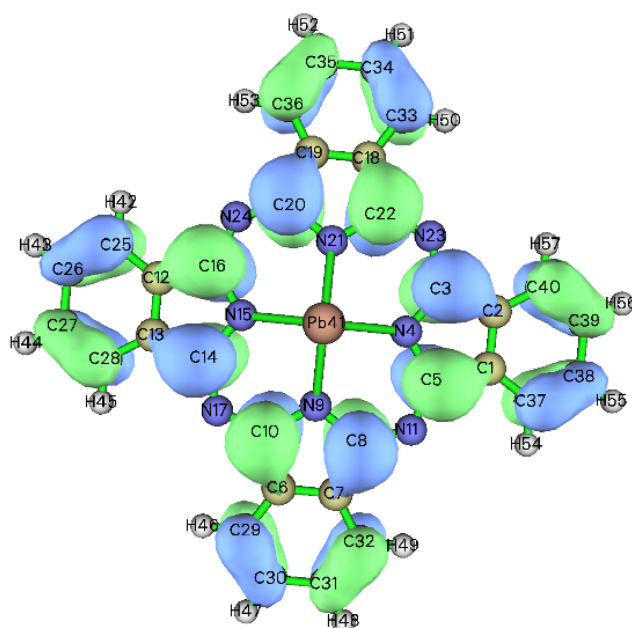


Рисунок 4.6 – НОМО фталоціаніну свинцю (орбіталь 134), метод RB3LYP/6-31G(d)

Двовимірна карта розподілу електронної густини фталоціаніну свинцю у площині кільця якісно подібна до карти незаміщеного фталоціаніну, що підтверджує збереження основного характеру хімічного зв'язування при переході від вільної основи до металокомплексу [11]. Атом свинцю розташований поза площиною розрізу і не дає яскравого піку на двовимірній карті, проте його присутність проявляється у зміні форми густинних контурів у центральній порожнині порівняно з незаміщеним фталоціаніном. Тривимірна ізоповерхня демонструє складнішу форму з боку металу, де видна додаткова частка електронної густини, що виступає перпендикулярно до площини кільця.

4.3 Енергетична структура фталоціаніну міді

Фталоціанін міді є найбільш досліджуваним представником класу металофталоціанінів і водночас найбільш методологічно складним об'єктом у цій роботі через свій відкритооболонковий характер [16]. Іон міді Cu(II) з електронною конфігурацією $3d^9$ має один неспарений електрон, що робить систему парамагнітною і вимагає використання нестационарного варіанта методу теорії функціонала густини UB3LYP. Результатом є два незалежних набори молекулярних орбіталей з різними просторовими функціями і різними енергіями для альфа і бета спінових компонент.

Розрахунок методом розширеного Гюккеля у Chem3D для фталоціаніну міді дає якісне уявлення про форму орбіталей, аналогічне до результатів для незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю [7]. Рі-характер граничних орбіталей зберігається і візуально картина НОМО і LUMO подібна до інших двох систем. Проте на відміну від замкненооболонкових систем кількісні значення енергій є менш надійними, оскільки метод розширеного Гюккеля не розрізняє альфа і бета спіни і не може адекватно описати спінову поляризацію системи.

	LUMO+2	(N = 101)	[-0.922 eV]
	LUMO+1	(N = 100)	[-2.807 eV]
	LUMO	(N = 99)	[-4.017 eV]
☒	HOMO	(N = 98)	[-4.452 eV]
	HOMO-1	(N = 97)	[-6.783 eV]
	HOMO-2	(N = 96)	[-7.669 eV]

Рисунок 4.7 – Граничні орбіталі фталоціаніну міді зі списку Chem3D, метод розширеного Гюккеля

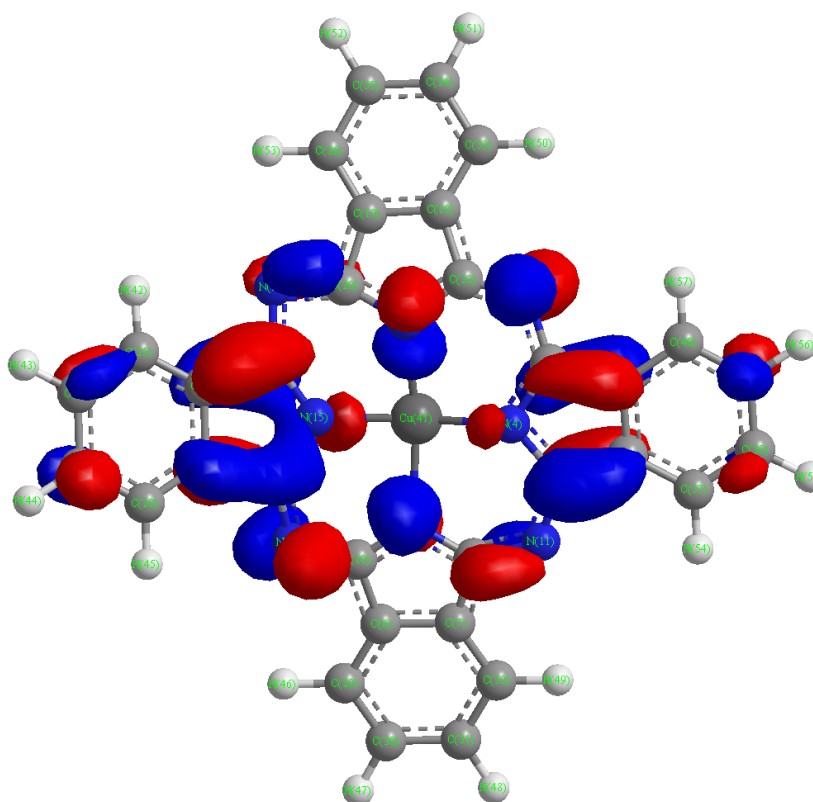


Рисунок 4.8 – α -LUMO фталоціаніну міді, метод розширеного Гюккеля

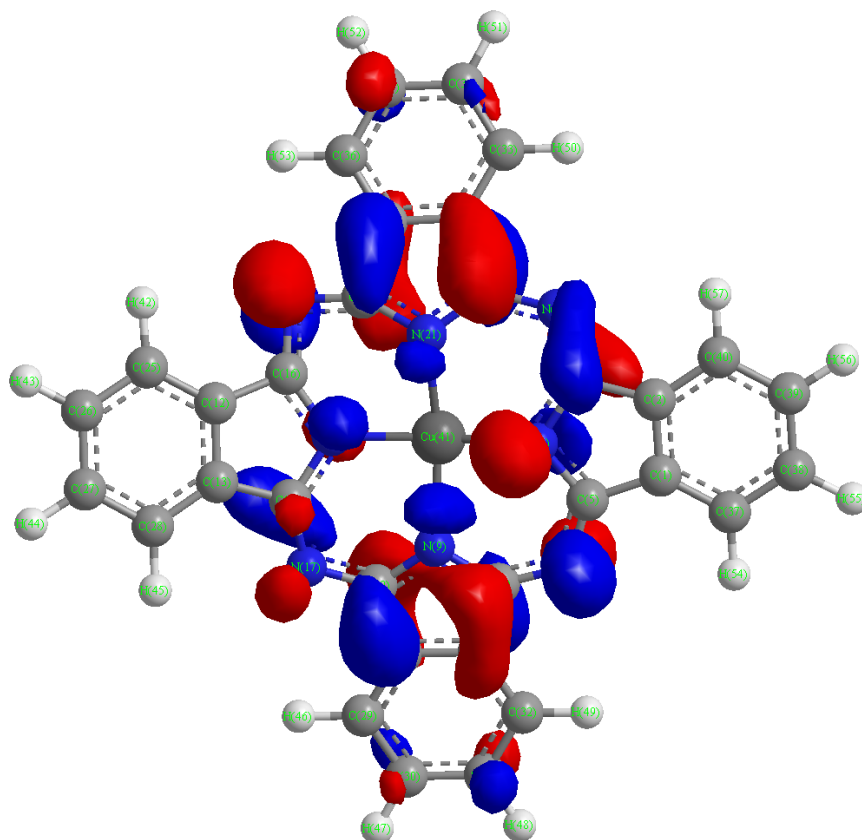


Рисунок 4.9 – α -НОМО фталоціаніну міді, метод розширеного Гюккеля

При обробці хвильової функції фталоціаніну міді у Multiwfn програма автоматично розпізнає нестационарний характер розрахунку UB3LYP і відображає окремі набори орбіталей для кожного спіну [11]. Альфа-НОМО відповідає одиночно зайнятій орбіталі, яка переважно локалізована на атомі міді і має виражений d-характер [14]. Ця орбіталь є вищою за енергією серед усіх зайнятих альфа-орбіталей і відповідає одному з d-рівнів металу, що виявився вищим за рi-рівні макроциклу у шкалі енергій. Бета-НОМО відповідає найвищій за енергією повністю зайнятій бета-орбіталі, яка переважно локалізована на рi-системі ліганду і якісно подібна до НОМО незаміщеного фталоціаніну.

Range of alpha orbitals: 1 - 668		Range of Beta orbitals: 669 - 1336	
Note: Orbital	147 is alpha-HOMO, energy:	-0.171712 a.u.	-4.672510 eV
Orbital	814 is beta-HOMO, energy:	-0.172272 a.u.	-4.687751 eV
Orbital	148 is alpha-LUMO, energy:	-0.100481 a.u.	-2.734215 eV
Orbital	815 is beta-LUMO, energy:	-0.099201 a.u.	-2.699395 eV
HOMO-LUMO gap of alpha orbitals:		0.071231 a.u.	1.938294 eV
HOMO-LUMO gap of beta orbitals:		0.073071 a.u.	1.988356 eV

Рисунок 4.10 – Енергії граничних орбіталей фталоціаніну міді (α -HOMO -4.673 eV, β -HOMO -4.688 eV, α -LUMO -2.734 eV, β -LUMO -2.699 eV) за даними Multiwfn [11]

Різниця між альфа-HOMO і бета-HOMO є прямим вираженням спінової поляризації [16]: в альфа-системі одиночна d-орбіталь металу є вищою за енергією порівняно з рі-орбітальми ліганду, тоді як у бета-системі та сама орбіталь є вакантною і тому не існує як зайнята. Бета-LUMO відповідно є вакантним аналогом цієї d-орбіталі і має більш низьку енергію порівняно з бета-LUMO рі-характеру. Таким чином, нижчий за енергією LUMO у бета-системі є d-орбіталлю металу, а не рі-орбіталлю ліганду, що є принциповою відмінністю від незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю.

Просторовий розподіл альфа-HOMO фталоціаніну міді при візуалізації у Multiwfn демонструє переважно симетричний розподіл навколо атома металу з характерним розподілом часток відповідно до геометрії d-орбіталі [11]. На відміну від рі-орбіталей, що мають максимуми над і під площиною молекули, d-орбіталь металу має максимуми у площині кільця, орієнтовані вздовж певного напрямку. Ця відмінність у просторовому розподілі між альфа-HOMO і бета-HOMO є чіткою візуальною ознакою, що дозволяє розрізнити орбіталі металу і ліганду на зображеннях.

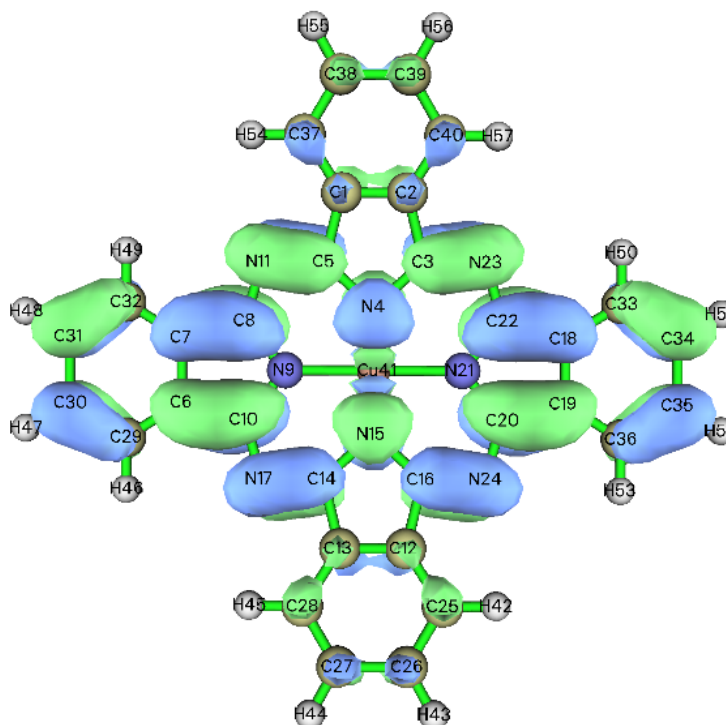


Рисунок 4.11 – α -HOMO фталоцианіну міді (орбіталь 147), метод UB3LYP/6-31G(d)

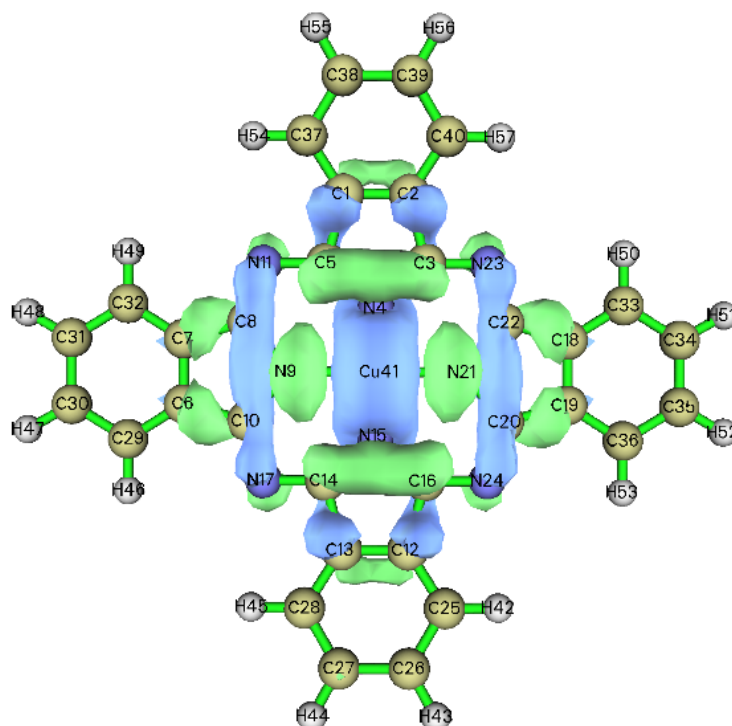


Рисунок 4.12 – α -LUMO фталоцианіну міді (орбіталь 148), метод UB3LYP/6-31G(d)

Аналіз складу альфа-НОМО за схемою Малікена підтверджує переважний d-характер цієї орбіталі: частка d-орбіталей у загальній електронній густині суттєво вища, ніж для відповідних орбіталей незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю [11]. Водночас внесок атомів вуглецю і азоту макроциклу є помітним, що свідчить про суттєве змішування між d-орбіталями металу і рi-орбіталями ліганду. Бета-НОМО демонструє переважний рi-характер, подібний до НОМО незаміщеного фталоціаніну, з незначним внеском d-орбіталей металу через спінову поляризацію [16].

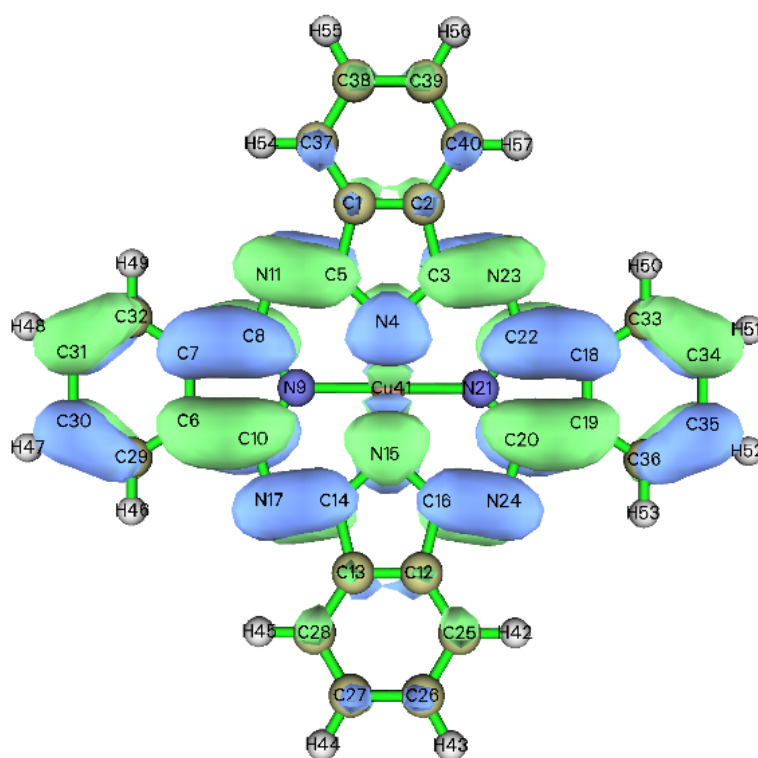


Рисунок 4.13 – β -НОМО фталоціаніну міді (орбіталь 814), метод UB3LYP/6-31G(d)

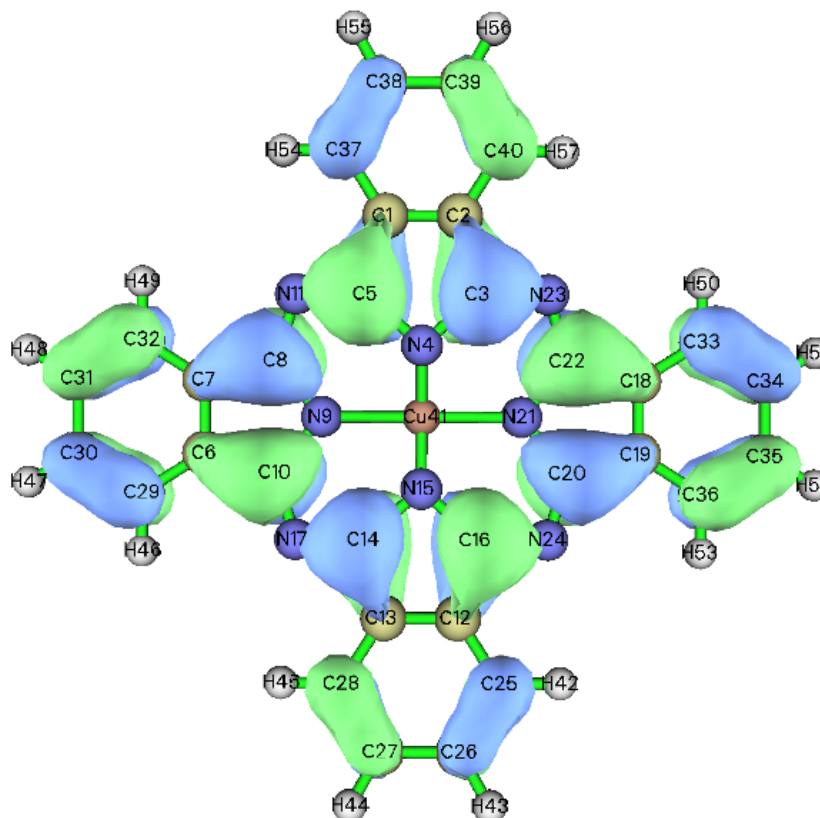


Рисунок 4.14 – β -LUMO фталоціаніну міді (орбіталь 815), метод UB3LYP/6-31G(d)

Карти розподілу електронної густини фталоціаніну міді якісно подібні до карт незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю, оскільки повна електронна густина визначається усіма електронами, а не лише граничними орбіталями [11]. Проте у центральній порожнині макроциклу атом міді, на відміну від свинцю, залишається у площині кільця і дає чіткий максимум густини у центрі двовимірної карти.

Двовимірні карти розподілу електронної густини у площині макроциклу наочно ілюструють принципову відмінність між двома металокомплексамі. На карті фталоціаніну міді (рис. 4.15) у центрі молекули чітко виражений яскравий максимум густини, що відповідає атому міді, розташованому у площині кільця. Навколо центрального максимуму добре виражені вісім атомів азоту внутрішнього координаційного кільця та атоми вуглецю ізоіндольних фрагментів. Загальна картина має виражену симетрію D_{4h} , що відповідає

планарній будові комплексу. На карті фталоціаніну свинцю (рис. 4.16), навпаки, центральна ділянка є значно менш яскравою: атом свинцю виступає з площини кільця, тому його внесок у густину безпосередньо у площині розрізу є помітно меншим. Атоми азоту внутрішнього кільця утворюють характерне кільце з відносно рівномірним розподілом густини. Порівняння двох карт підтверджує встановлені раніше геометричні та електронні відмінності між цими системами і узгоджується з відомими даними про вплив позаплощинного металу на електронну структуру макроциклу [14].

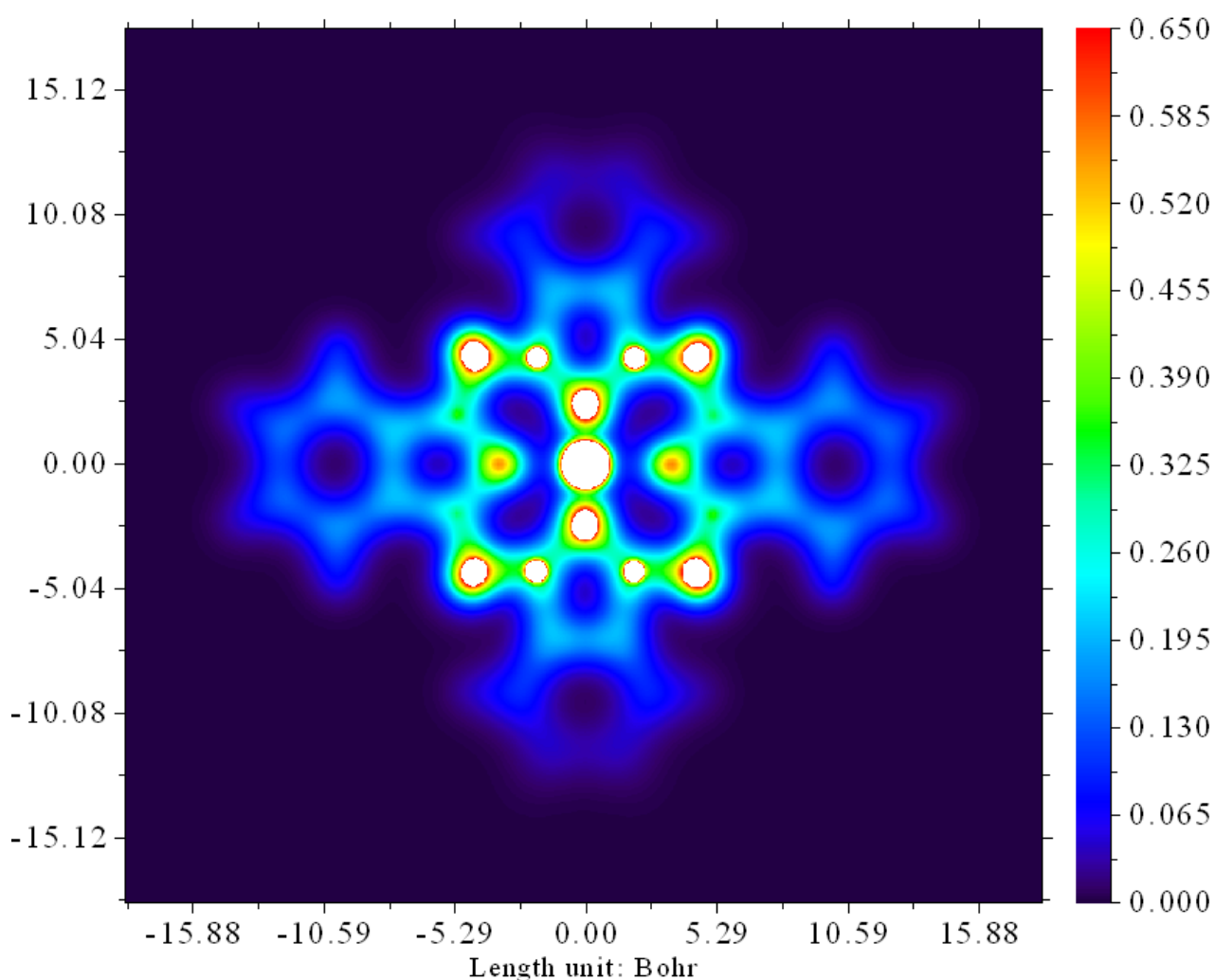


Рисунок 4.15 – Двовимірна карта розподілу електронної густини фталоціаніну міді у площині молекули, метод UB3LYP/6-31G(d)

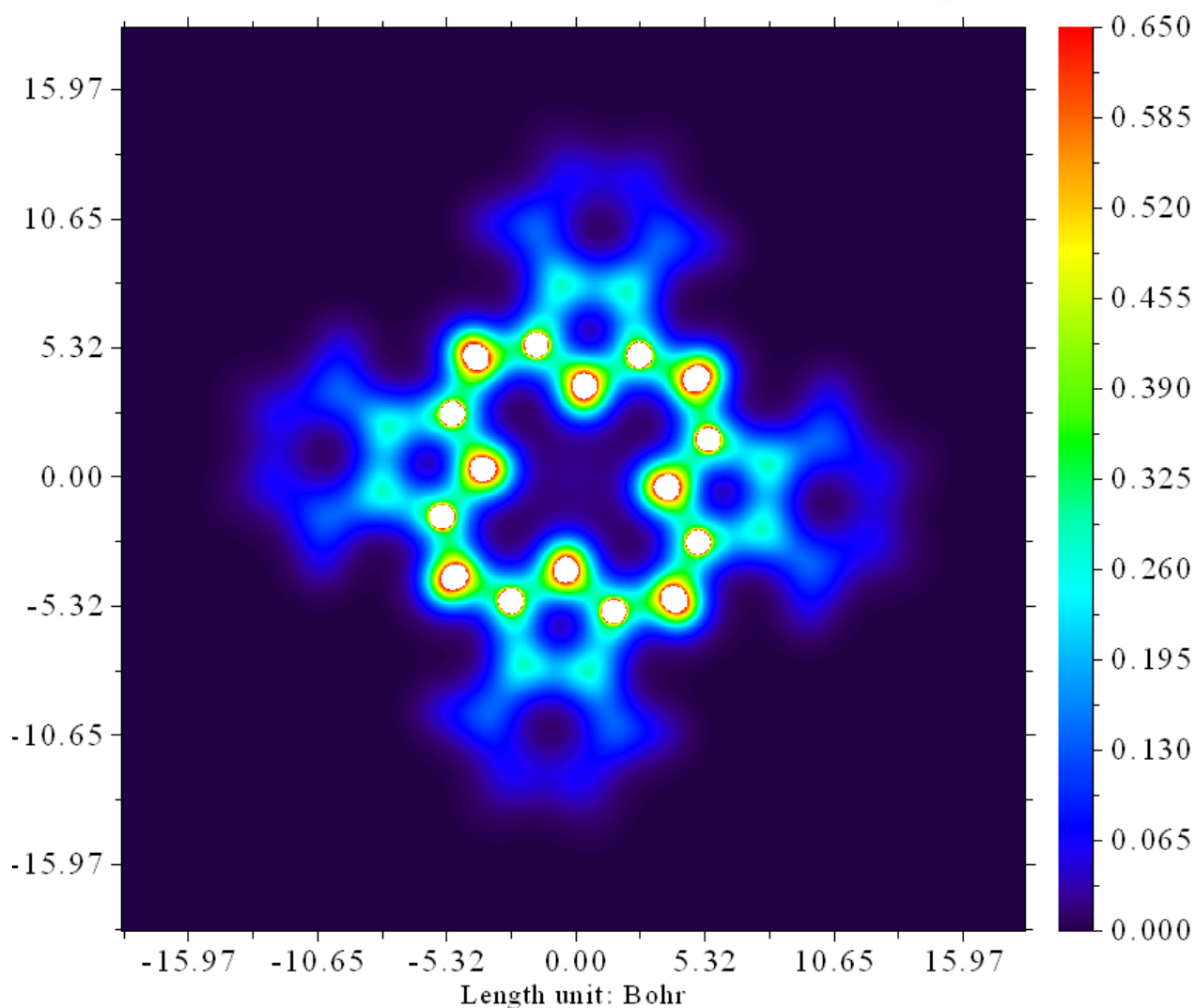


Рисунок 4.16 – Двовимірна карта розподілу електронної густини фталоціаніну свинцю у площині молекули, метод RB3LYP/6-31G(d)

4.4 Порівняльний аналіз енергетичних характеристик досліджених макроциклів

Зіставлення результатів, отриманих для трьох досліджуваних систем, дозволяє зробити ряд кількісних і якісних висновків про вплив центрального металу на енергетичну структуру фталоціанінового макроциклу. Порівняння є коректним лише у рамках одного методу розрахунку, оскільки абсолютні значення орбітальних енергій суттєво залежать від методологічних деталей [10]. Всі кількісні порівняння у цьому підрозділі стосуються результатів розрахунку методом теорії функціонала густини, оброблених у Multiwfn.

Найбільш наочне порівняння трьох систем стосується зазору НОМО-LUMO, що є ключовим параметром для характеристики електронної структури [20]. Для незаміщеного фталоціаніну цей зазор становить 2.801 еВ. Введення атома свинцю з його специфічною позаплощинною геометрією і конфігурацією $6s^2$ призводить до зміни цього значення, причому характер змін зумовлений різним відносним впливом металу на НОМО і LUMO [15]. Для фталоціаніну міді порівняння ускладнюється відкритооболонковим характером системи, і зазор для бета-системи, де обидві граничні орбіталі мають переважно π -характер ліганду, є найбільш близьким до значення незаміщеного фталоціаніну і може використовуватися для приблизного порівняння [16].

Характер НОМО і LUMO у трьох системах також суттєво відрізняється [14]. У незаміщеному фталоціаніні обидві граничні орбіталі мають виражений π -характер і локалізовані на органічному макроциклі без будь-якого внеску d -орбіталей. У фталоціаніні свинцю ситуація якісно подібна, оскільки орбіталі $6s$ і $6p$ металу розташовані далеко від граничних рівнів макроциклу і практично не беруть участі у формуванні НОМО і LUMO. У фталоціаніні міді картина принципово інша: альфа-НОМО має d -характер і локалізована переважно на металі, тоді як π -орбіталі ліганду опускаються нижче у списку зайнятих орбіталей [16]. Ця зміна характеру НОМО є фундаментальним наслідком часткового заповнення d -оболонки у Cu(II) і пояснює суттєво відмінні магнітні та електронні властивості мідного фталоціаніну порівняно з іншими членами ряду.

Просторовий розподіл електронної густини граничних орбіталей також демонструє характерні відмінності між трьома системами [11]. LUMO незаміщеного фталоціаніну і фталоціаніну свинцю мають схожий просторовий розподіл з концентрацією у центральній частині макроциклу, що підтверджує домінуючий вплив органічного ліганду на характер цієї орбіталі. Для фталоціаніну міді бета-LUMO, що відповідає вакантній d -орбіталі металу, має принципово відмінний просторовий розподіл з концентрацією у площині кільця

навколо атома металу. Ця відмінність безпосередньо позначається на характері взаємодії фталоціанінів з газами-аналітами у сенсорних застосуваннях [13].

Порівняння двовимірних карт електронної густини трьох систем демонструє збереження загального характеру хімічного зв'язування при переході від вільної основи до металокомплексів. Основна топологія розподілу густини залишається незмінною, а відмінності між системами проявляються насамперед у центральній частині карти: у незаміщеному фталоціаніні спостерігається порожнина з двома протонами, у фталоціаніні свинцю присутній ефект виступання металу з площини, а у фталоціаніні міді є чіткий симетричний максимум густини від планарного атома металу у центрі. Значення індексу делокалізації LUMO для незаміщеного фталоціаніну рівне 4.16, що свідчить про розподіл електронної хмари між кількома центральними атомами макроциклу, і для орбіталей ліганду у фталоціанінах свинцю і міді відповідні значення є близькими до цього числа [11].

Результати розрахунку методом розширеного Гюккеля для всіх трьох систем систематично завищують абсолютні значення енергій орбіталей порівняно з методом DFT і дають завищений зазор HOMO-LUMO [7]. Проте відносна послідовність систем за величиною зазору і якісний характер граничних орбіталей відтворюються методом Гюккеля правильно, що підтверджує придатність цього методу для попереднього якісного аналізу і відповідне обґрунтування дворівневої стратегії розрахунку, що використовується у цій роботі.

Таблиця 4.2 – Порівняння енергетичних характеристик граничних орбіталей трьох досліджуваних фталоціанінових систем

Система	Метод	НОМО (eV)	LUMO (eV)	Запор (eV)	Характер НОМО
H2Pc	Розш. Гюккель	-10.067	-5.958	4.109	pi (ліганд)
H2Pc	RB3LYP/6-31G(d)	-5.068	-2.267	2.801	pi (ліганд)
PbPc	Розш. Гюккель	-4.584	-4.526	0.058	pi (ліганд)
PbPc	RB3LYP/6-31G(d)	-5.088	-2.916	2.172	pi (ліганд)
CuPc	Розш. Гюккель	-4.452	-4.017	0.435	pi (ліганд)
CuPc (α)	UB3LYP/6-31G(d)	-4.673	-2.734	1.939	d (метал)
CuPc (β)	UB3LYP/6-31G(d)	-4.688	-2.699	1.988	pi (ліганд)

Отримані розрахункові дані набувають додаткової цінності при зіставленні з результатами прямих електрофізичних вимірювань. У роботі Семененка, Обухової та ін. [23] досліджено гетероструктури на основі пористого кремнію з нанесеними шарами фталоціанінів міді і свинцю методами імпедансної спектроскопії та постійноструктових вольт-амперних характеристик. Ці вимірювання виконані безпосередньо на тих самих сполуках, що моделюються у цій роботі, що робить порівняння особливо коректним.

Вольт-амперні характеристики гетероструктур por-Si/CuPc і por-Si/PbPc демонструють випрямляючу поведінку, що підтверджує напівпровідниковий характер обох фталоціанінів. Однак механізми провідності суттєво різняться залежно від виду центрального металу, що є прямим експериментальним підтвердженням різниці в електронній структурі, встановленої у цій роботі. Для структури por-Si/CuPc на напівлогарифмічному графіку ВАХ виявлено три характерних лінійних ділянки: термічно-польова емісія при низьких напругах, рекомбінаційні процеси у просторовому заряді гетеропереходу при проміжних напругах, і обмеження струму послідовним опором при напругах вище 0.29 В.

Для структури por-Si/PbPc спостерігається принципово відмінна поведінка: ідеальна діодна ділянка ВАХ зберігається лише у вузькому діапазоні напруг до 0.006 В, після чого крива різко відхиляється від експоненціального

закону внаслідок домінування послідовного опору. Ця відмінність безпосередньо корелює з позаплощинною геометрією фталоціаніну свинцю, встановленою у третьому розділі цієї роботи: виступання атома свинцю з площини макроциклу погіршує щільність пакування молекул у плівці, збільшує міжмолекулярні відстані і знижує ефективне перекривання p -орбіталей між сусідніми молекулами, що безпосередньо призводить до підвищення опору.

Аналіз частотної залежності провідності обох структур у рамках степеневого закону Джонщера підтвердив домінування дрейфового механізму перенесення заряду аж до частот 10^6 рад/с. Це є характерним для матеріалів, в яких перенесення заряду відбувається переважно через стрибковий механізм між локалізованими станами, що типово для неупорядкованих органічних напівпровідників. Дрейфовий механізм домінує для обох фталоціанінів, однак значно більший послідовний опір PbPc свідчить про нижчу щільність провідних шляхів у плівці цього матеріалу [23].

Особливо важливим для інтерпретації є порівняння розрахункових рівнів НОМО і LUMO з енергетичним вирівнюванням на гетеропереході. Рівень LUMO мідного фталоціаніну, що становить -2.734 eV за методом UB3LYP і -4.02 eV за методом розширеного Гюккеля, і LUMO свинцевого фталоціаніну, що дорівнює -2.916 eV за RB3LYP і -4.526 eV за Гюккелем, обидва розташовані нижче ефективної спорідненості до електрона пористого кремнію з нанокристалітами (3.0 - 3.5 eV), що забезпечує сприятливі умови для інжекції електронів з пористого кремнію у LUMO органічного шару. Рівні НОМО обох фталоціанінів лежать вище валентної зони пористого кремнію, що формує потенціальний бар'єр для інжекції дірок і пояснює спостережувану неідеальну діодну поведінку.

Зіставлення таким чином показує, що розрахунковий зазор НОМО-LUMO і характер граничних орбіталей, встановлені у цій роботі, мають безпосередній вплив на реальні транспортні властивості матеріалів у пристроях. Менший зазор НОМО-LUMO мідного фталоціаніну (1.939 - 1.988 eV за DFT) порівняно зі свинцевим (2.172 eV) відповідає кращій провідності CuPc у плівці, що підтверджується прямо виміряним нижчим послідовним опором

гетероструктури pnr-Si/CuPc . Це встановлює кількісний зв'язок між розрахунковою електронною структурою і вимірними макроскопічними характеристиками матеріалу.

Таким чином, результати порівняльного аналізу наочно демонструють, що незаміщений фталоціанін і фталоціанін свинцю з повністю заповненими зовнішніми оболонками металу утворюють одну групу систем з подібним рідким характером НОМО, тоді як фталоціанін міді з частково заповненою d-оболонкою утворює окрему групу з принципово іншою електронною структурою [14]. Ця закономірність є важливим практичним орієнтиром при виборі металу для конкретного застосування: для оптичних і фотовольтаїчних застосувань перевага надається металам з повністю заповненими d-оболонками [5], тоді як для сенсорних і каталітичних застосувань, де важлива взаємодія з зовнішніми молекулами через d-орбіталі металу, переважними є перехідні метали з частково заповненими d-оболонками [13]. Зв'язок між розрахованими значеннями зазору НОМО-LUMO і вимірними електрофізичними характеристиками гетероструктур підтверджує, що квантово-хімічне моделювання є надійним інструментом передбачення транспортних властивостей органічних напівпровідників [23].

ВИСНОВКИ

У роботі виконано комплексне моделювання енергетичної структури трьох представників класу фталоціанінових макроциклів: незаміщеного фталоціаніну, фталоціаніну свинцю і фталоціаніну міді. Для кожної системи застосовано дворівневу стратегію: попередній якісний аналіз методом розширеного Гюккеля у програмі Chem3D і кількісний аналіз хвильових функцій, розрахованих методом теорії функціонала густини, у програмі Multiwfn. Отримані результати підтверджують обґрунтованість вибраної методології і дозволяють зробити наступні висновки.

На основі огляду літератури встановлено, що фталоціаніни є надзвичайно широким класом сполук з унікальним поєднанням термічної стабільності, яскравого кольору і функціональних властивостей у сфері органічної електроніки, сенсорики та фотодинамічної терапії. Показано, що всі практично важливі характеристики цих матеріалів визначаються природою граничних молекулярних орбіталей HOMO і LUMO та величиною зазору між ними. Простежено еволюцію квантово-хімічних методів від якісної теорії Хюккеля до сучасних підходів теорії функціонала густини і встановлено роль програмного комплексу Multiwfn як ключового інструменту постобробки хвильових функцій.

Описано теоретичні основи застосованих розрахункових методів. Метод розширеного Гюккеля є напівемпіричним однократним розрахунком без самоузгодження, придатним для швидкої якісної оцінки форми і симетрії орбіталей. Метод теорії функціонала густини RB3LYP/6-31G(d) є стандартним підходом для замкненооболонкових систем, що забезпечує кількісно прийнятний опис геометрії і електронної структури органічних молекул. Для відкритооболонкової системи фталоціаніну міді використано нестационарний варіант UB3LYP, що генерує незалежні набори альфа і бета орбіталей.

Освоєно роботу з програмними комплексами Chem3D і Multiwfn у повному обсязі, необхідному для вирішення поставлених задач. Відпрацьовано процедуру виконання розрахунку методом розширеного Гюккеля і візуалізації орбіталей у

Chem3D, а також послідовність завантаження хвильової функції у Multiwfn, побудови карт електронної густини у двовимірному і тривимірному представленнях і кількісного аналізу складу молекулярних орбіталей за схемою Малікена.

Для незаміщеного фталоціаніну встановлено, що метод розширеного Гюккеля дає значення HOMO = -10.067 eV і LUMO = -5.958 eV із зазором 4.109 eV, тоді як метод RB3LYP/6-31G(d) дає HOMO = -5.068 eV і LUMO = -2.267 eV із зазором 2.801 eV. Показано, що LUMO має виражений рi-характер з внеском р-орбіталей 97.62 відсотка і локалізована переважно на атомах внутрішнього макрокільця. Атоми карбону 3, 5, 14 і 16 мають найбільший внесок по 6.45 відсотка кожен, а атоми нітрогену 9 і 21 дають по 5.94 відсотка. Периферійні атоми водню взагалі не залучені до формування LUMO. Індекс делокалізації орбіталі становить 4.16.

Для фталоціаніну свинцю встановлено, що позаплощинна геометрія, зумовлена великим іонним радіусом металу, знижує симетрію системи і знімає виродження LUMO, притаманне планарним металокомплексам. Попри наявність металу з конфігурацією 6s², граничні орбіталі залишаються переважно локалізованими на рi-системі макроциклу, що робить фталоціанін свинцю поведінково подібним до незаміщеного фталоціаніну з точки зору характеру граничних орбіталей.

Для фталоціаніну міді встановлено якісну відмінність електронної структури від двох інших систем: альфа-HOMO має переважний d-характер і локалізована на атомі металу, тоді як бета-HOMO зберігає рi-характер ліганду. Бета-LUMO відповідає вакантній d-орбіталі металу і розташована нижче за енергією порівняно з рi-LUMO ліганду. Ця відмінність є прямим наслідком часткового заповнення d-оболонки у Cu(II) і є фундаментальним поясненням відмінних магнітних та електронних властивостей мідного фталоціаніну.

Порівняльний аналіз трьох систем показав, що незаміщений фталоціанін і фталоціанін свинцю утворюють одну групу з подібним рi-характером граничних орбіталей, тоді як фталоціанін міді з частково заповненою d-оболонкою утворює

окрему групу з принципово іншою електронною структурою. Встановлено, що систематичне завищення зазору HOMO-LUMO методом розширеного Гюккеля і систематичне заниження методом B3LYP є передбачуваними методологічними ефектами, усвідомлення яких є необхідним для коректної інтерпретації отриманих результатів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що кількісні дані про положення і склад граничних орбіталей трьох модельних систем можуть використовуватися як орієнтири при проектуванні нових функціональних матеріалів на основі фталоціанінів для органічної електроніки, сенсорики та фотодинамічної терапії. Отримана закономірність розподілу систем на дві групи за характером HOMO є практичним критерієм вибору центрального металу залежно від призначення матеріалу. Подальші дослідження доцільно спрямувати на виконання аналогічного аналізу для функціоналізованих похідних фталоціанінів з периферійними замісниками, що представляють практичний інтерес для конкретних технологічних застосувань.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Linstead, R. P. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters / R. P. Linstead // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – P. 1016–1017. – DOI: 10.1039/jr9340001016.
2. Leznoff, C. C. Phthalocyanines: Properties and Applications / C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. – New York : VCH Publishers, 1989. – Vol. 1. – 436 p.
3. Gouterman, M. Spectra of Porphyrins / M. Gouterman // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1961. – Vol. 6. – P. 138–163. – DOI: 10.1016/0022-2852(61)90236-3.
4. Gregory, P. Industrial Applications of Phthalocyanines / P. Gregory // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2000. – Vol. 4, No. 4. – P. 432–437. – DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(200006)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-T.
5. Rand, B. P. Organic Solar Cells: Mechanisms and Applications / B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2007. – Vol. 15, No. 8. – P. 659–676. – DOI: 10.1002/pip.788.
6. Bonnett, R. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy / R. Bonnett // *Chemical Society Reviews*. – 1995. – Vol. 24, No. 1. – P. 19–33. – DOI: 10.1039/CS9952400019.
7. Hoffmann, R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons / R. Hoffmann // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – Vol. 39, No. 6. – P. 1397–1412. – DOI: 10.1063/1.1734456.
8. Gouterman, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphyrins / M. Gouterman, G. H. Wagniere, L. C. Snyder // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1963. – Vol. 11, No. 1–6. – P. 108–127. – DOI: 10.1016/0022-2852(63)90011-0.
9. Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations / W. R. Wadt, P. J. Hay // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – Vol. 82, No. 1. – P. 284–298. – DOI: 10.1063/1.448800.

10. Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98, No. 7. – P. 5648–5652. – DOI: 10.1063/1.464913.
11. Lu, T. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – Vol. 33, No. 5. – P. 580–592. – DOI: 10.1002/jcc.22885.
12. Zhao, Y. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions / Y. Zhao, D. G. Truhlar // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 125, No. 19. – P. 194101. – DOI: 10.1063/1.2370993.
13. Nyokong, T. Effects of Substituents on the Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines / T. Nyokong // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2007. – Vol. 251, No. 13–14. – P. 1707–1722. – DOI: 10.1016/j.ccr.2006.12.012.
14. Liao, M. S. Electronic Structure Calculations on the Spectroscopy of Metalloporphyrins / M. S. Liao, S. Scheiner // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 117, No. 1. – P. 205–219. – DOI: 10.1063/1.1480872.
15. Walden, S. L. Phthalocyanine Pigments: Synthesis, Properties and Industrial Applications / S. L. Walden, J. R. Jones // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 148. – P. 1–14. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.056.
16. Boca, R. Theoretical Foundations of Molecular Magnetism / R. Boca. – Amsterdam : Elsevier, 1999. – 1000 p.
17. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2001. – 293 p.
18. Frisch, M. J. Gaussian 16, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.]. – Wallingford CT : Gaussian Inc., 2019.
19. Yao, J. Organic Solar Cells with Phthalocyanine Donors: Recent Progress and Prospects / J. Yao, C. Yu, Z. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4, No. 35. – P. 8090–8110. – DOI: 10.1039/C6TC02994A.

20. Ruiz-Morales, Y. HOMO-LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Asphaltenes / Y. Ruiz-Morales // The Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol. 106, No. 46. – P. 11283–11308. – DOI: 10.1021/jp021152e.
21. Szabo, A. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory / A. Szabo, N. S. Ostlund. – Mineola : Dover Publications, 1996. – 466 p.
22. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. – 1927. – Vol. 389, No. 20. – P. 457–484. – DOI: 10.1002/andp.19273892002.
23. Семененко М.О., Обухова Т.Ю. та ін. Electrophysical Properties of Heterostructures with Phthalocyanine Layers for Photovoltaic Applications. Вчені записки ТНУ. Серія: Технічні науки. – 2025. – Т. 36 (75), №6, ч. 1. – С. 398–405.