



*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

# **Исследование электронного строения фталоцианинов переходных металлов и пленочных структур на их основе**

**Семушкина Галина Игоревна**

**Мазалов Лев Николаевич**

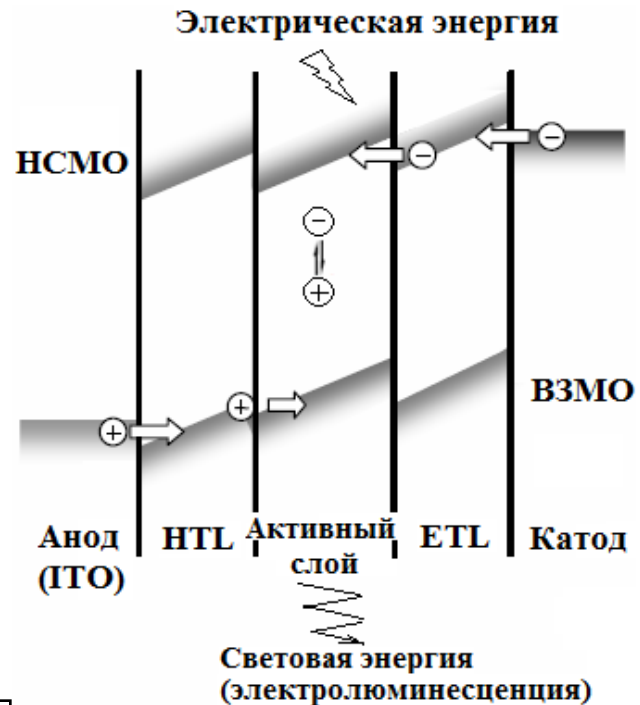
**Гуляев Роман Владимирович**

**Басова Тамара Валерьевна**

## Актуальность темы

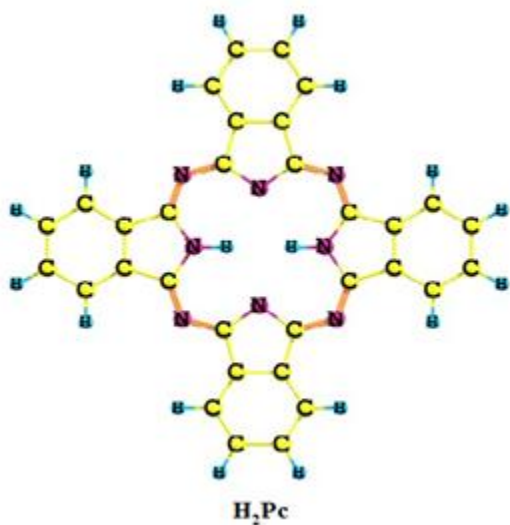


**Электроника**  
Полупроводники р- и n-типа  
(электролюминесцентные устройства, органические светоизлучающие устройства)

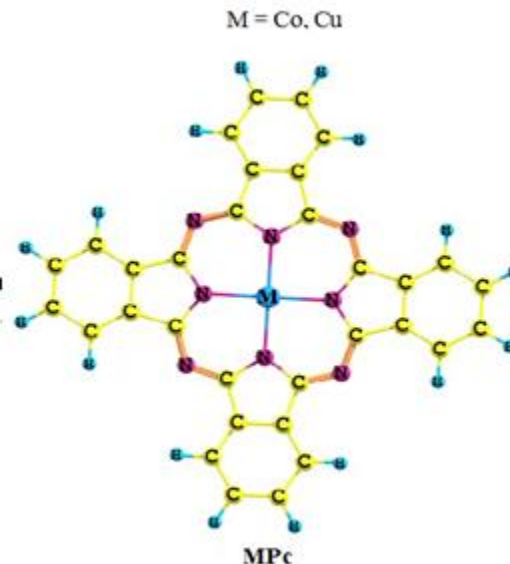
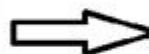


Энергетическая схема инжекции электролюминесцентного устройства

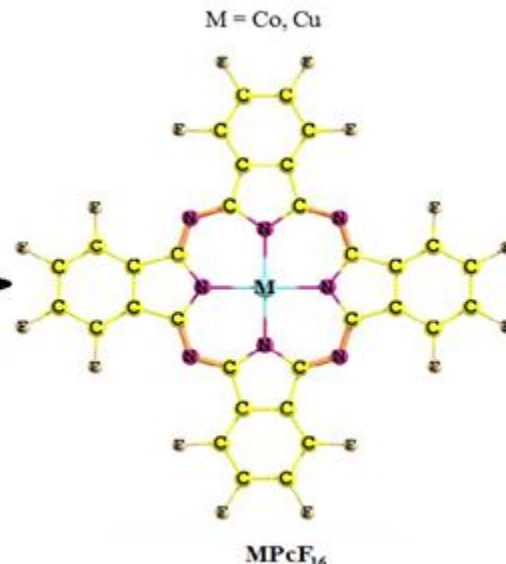
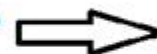
## Объекты исследования



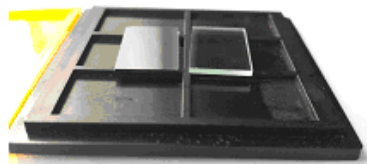
фталоцианин



незамещенные фталоцианины  
переходных металлов



гексадекафторзамещенные  
фталоцианины  
переходных металлов



Пленочные структуры на основе  
медь-содержащих фталоцианинов  
( $CuPc/Si$ ,  $CuPcF_{16}/Si$ )

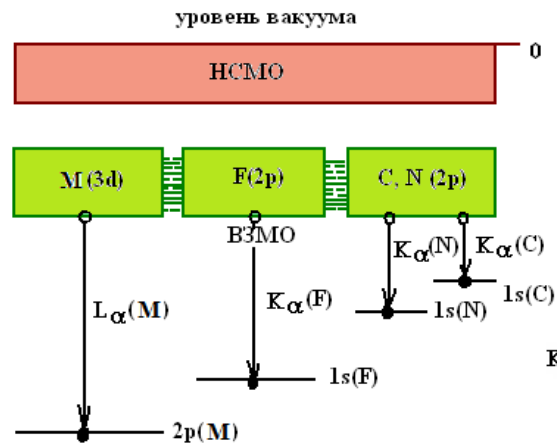
**Целью работы** является изучение энергетического спектра и строение ВЗМО и НСМО фталоцианина ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ), комплексов фталоцианинов переходных металлов ( $\text{MPc}$ , где  $\text{M} - \text{Cu, Co}$ ), гексадекафторзамещенных фталоцианинов переходных металлов ( $\text{MPcF}_{16}$ , где  $\text{M} - \text{Cu, Co}$ ) и пленочных структур на основе медь-содержащих фталоцианинов методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопий, а также квантово-химическими расчетами.

### **Задачи**

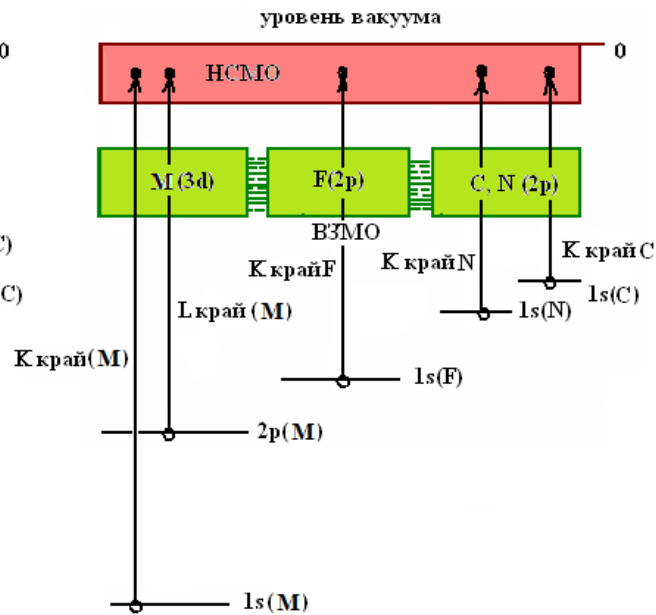
1. На основании полученных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы (РФЭС), рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС) и спектров поглощения (РСП) различных рентгеновских серий (K- и L-серии) атомов, входящих в состав изучаемых соединений, построить полные наборы рентгеновских спектров, дающие информацию о распределении парциальных плотностей в пределах ВЗМО и НСМО для  $\text{H}_2\text{Pc}$ ,  $\text{MPc}$  и  $\text{MPcF}_{16}$ ;
2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ( $\text{C}1\text{s-}$ ,  $\text{N}1\text{s-}$  и  $\text{F}1\text{s-}$ ) определить влияние природы центрального атома и высокоотрицательных заместителей во фталоцианинах переходных металлов на зарядовое состояние атомов лигандов (C, N) и характер распределения электронной плотности в металлокомплексе;
3. Провести квантово-химические расчеты электронной структуры  $\text{H}_2\text{Pc}$ , комплексов  $\text{MPc}$  и  $\text{MPcF}_{16}$  и построить модельные спектры на их основе, сопоставить экспериментальные и теоретические спектры;

# Методы исследования

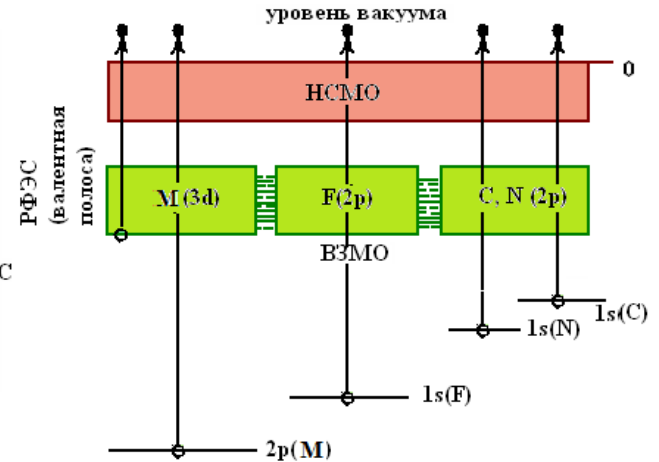
## Рентгеновская эмиссионная спектроскопия



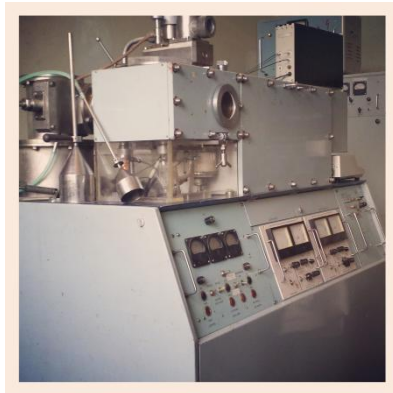
## Рентгеновская абсорбционная спектроскопия



## Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



## Схемы рентгеновских переходов



Рентгеновский флуоресцентный спектрометр «Стеарат»



Универсальный рентгеновский спектрометр «УРС-2И»



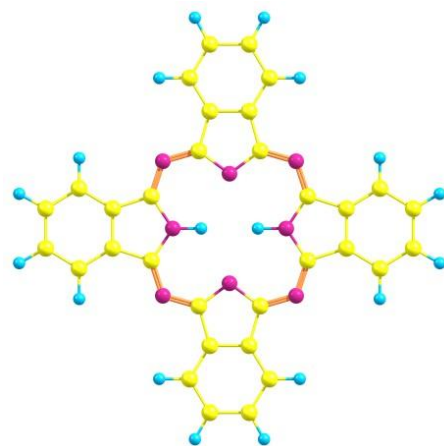
Российско-германская линия BESSY II



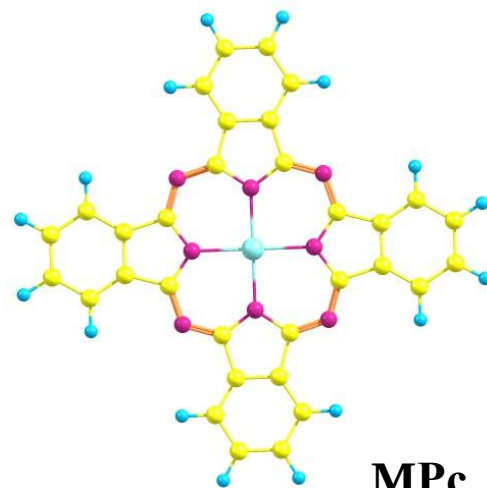
Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ES 300 KRATOS

## Методика квантово-химического расчета

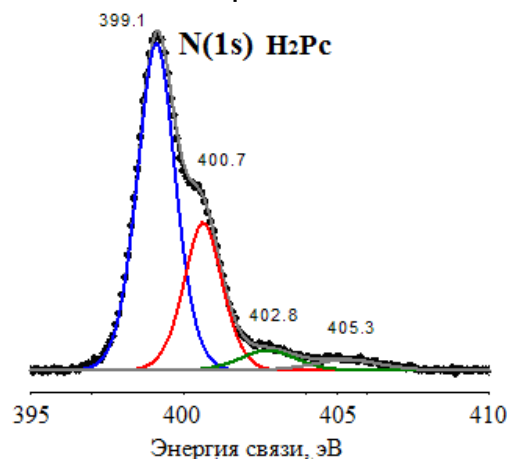
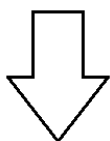
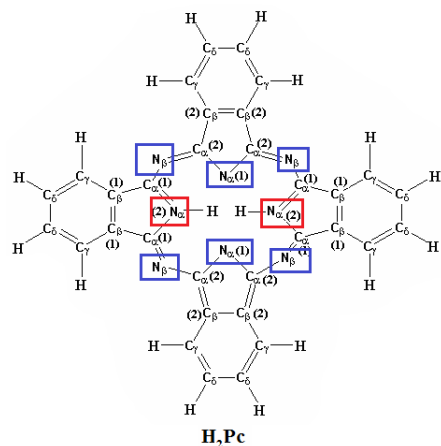
- Пакет квантово-химических программ Jaguar 6.5
- Теория функционала плотности (DFT)
- Обменно-корреляционный функционал B3LYP
- Базис 6-31(TM)+G\*
- Для моделирования строения  $\text{MPcF}_{16}$  использовались рентгеноструктурные данные  $\text{MPc}$  с заменой H на F
- Использование Z+1 приближения для учета рентгеновской дырки при построении РЭС и РСП спектров (для  $\text{H}_2\text{Pc}$ )



**$\text{H}_2\text{Pc}$**

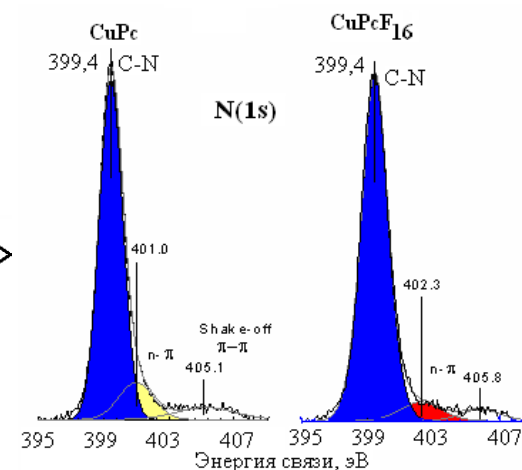
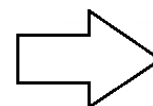
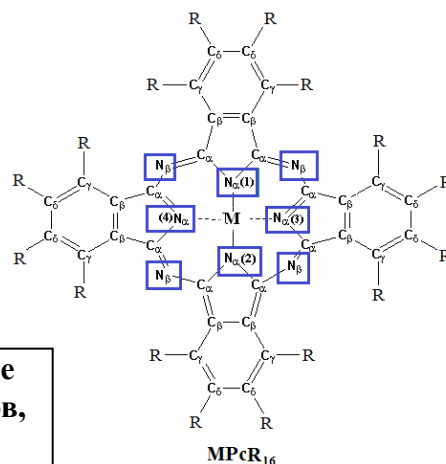


**$\text{MPc}$**



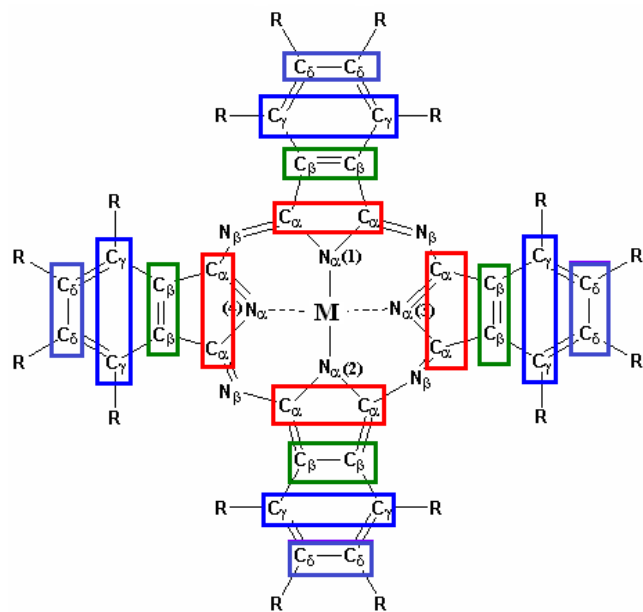
## Энергии связи внутренних уровней атомов C, N и F для H<sub>2</sub>Pc, MPc и MPcF<sub>16</sub>

| Соединение | Энергия, эВ |       |       |    |        |        |    |       |
|------------|-------------|-------|-------|----|--------|--------|----|-------|
|            | C (1s)      |       |       |    | N(1s)  |        |    | F(1s) |
|            | Ca          | Cβ    | Cγ    | Cδ | Nα (2) | Nα (1) | Nβ |       |
| H2Pc       | 286,5       | 285,1 |       |    | 400,7  | 399,1  |    | -     |
| CuPc       | 286,3       | 285,1 |       |    | 399,4  |        |    | -     |
| CuPc/Si    | 286,5       | 285,2 |       |    | 399,4  |        |    | -     |
| CuPcF16    | 286,4       | 285,1 | 287,5 |    | 399,4  |        |    | 687,8 |
| CuPcF16/Si | 286,4       | 285,2 | 287,5 |    | 399,4  |        |    | 687,8 |
| CoPc       | 286,2       | 284,7 |       |    | 399,2  |        |    | -     |
| CoPcF16    | 286,3       | 285,4 | 287,4 |    | 399,3  |        |    | 687,6 |

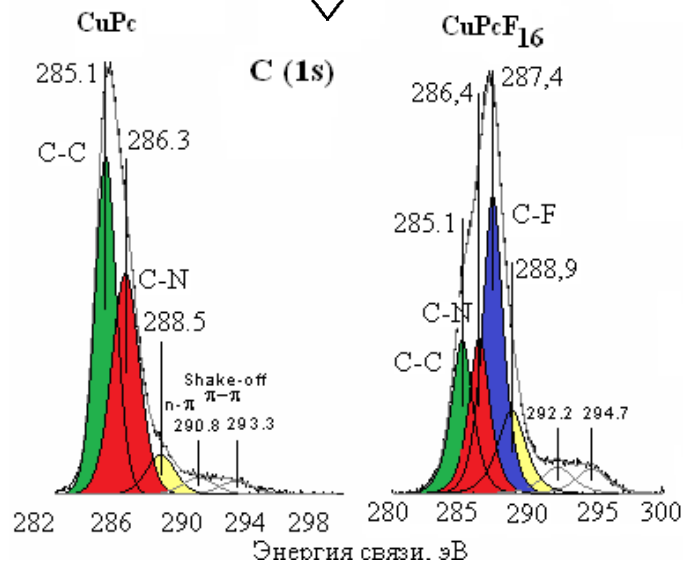


**Зарядовое состояние атомов азота в случае CuPc, CoPc и их фторзамещенных аналогов, а также в случае пленочных структур на основе медь-содержащих фталоцианинов, изменяется в пределах ошибки эксперимента.**

## Энергии связи внутренних уровней атомов C, N и F для H<sub>2</sub>Pc, MPc и MPcF<sub>16</sub>



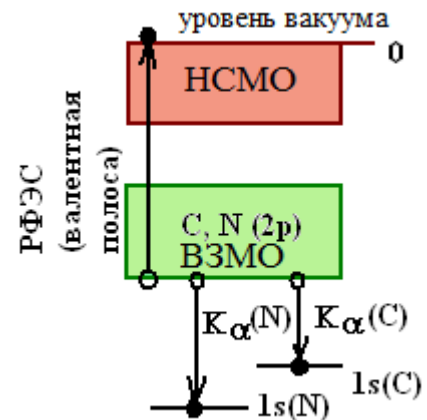
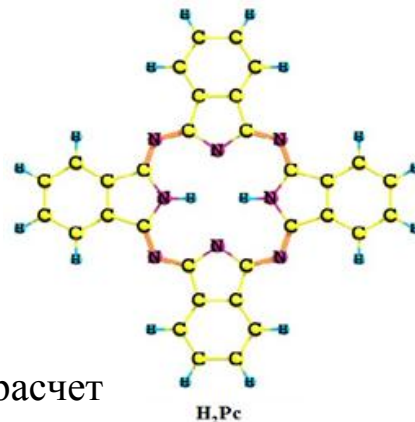
| Соединение              | Энергия, эВ |       |       |    |        |             |       |
|-------------------------|-------------|-------|-------|----|--------|-------------|-------|
|                         | C (1s)      |       |       |    | N(1s)  |             | F(1s) |
|                         | Cα          | Cβ    | Cγ    | Cδ | Nα (2) | Nα (1)   Nβ |       |
| H <sub>2</sub> Pc       | 286,5       | 285,1 |       |    | 400,7  | 399,1       | -     |
| CuPc                    | 286,3       | 285,1 |       |    | 399,4  |             | -     |
| CuPc/Si                 | 286,5       | 285,2 |       |    | 399,2  |             | -     |
| CuPcF <sub>16</sub>     | 286,4       | 285,1 | 287,5 |    | 399,4  |             | 687,8 |
| CuPcF <sub>16</sub> /Si | 286,4       | 285,2 | 287,5 |    | 399,4  |             | 687,8 |
| CoPc                    | 286,2       | 284,7 |       |    | 399,2  |             | -     |
| CoPcF <sub>16</sub>     | 286,3       | 285,4 | 287,4 |    | 399,3  |             | 687,6 |



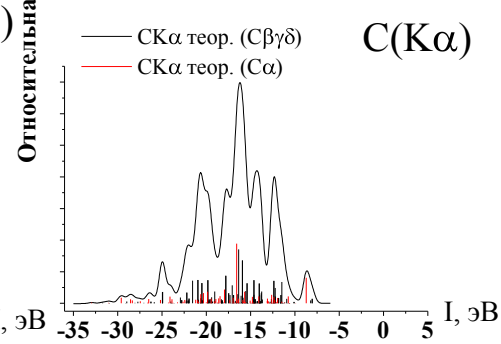
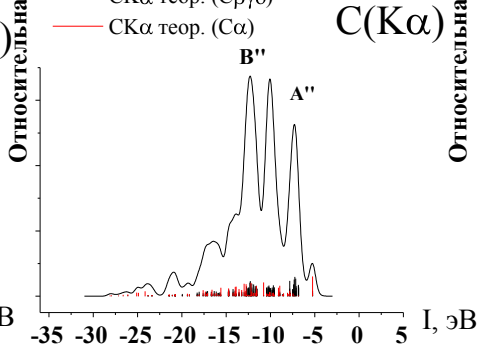
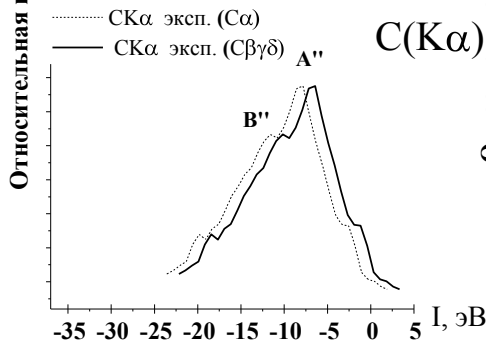
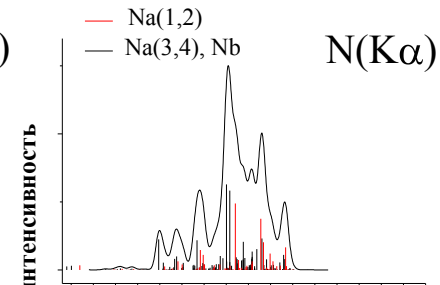
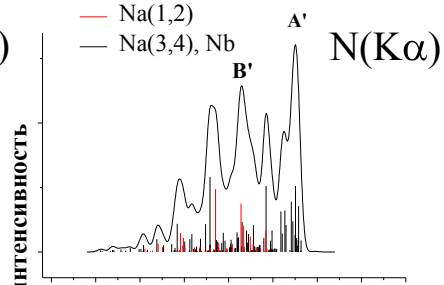
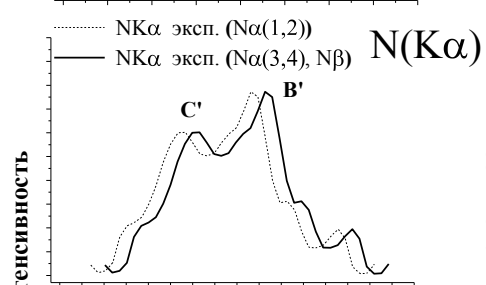
Наличие атомов фтора в MPcF<sub>16</sub> существенно влияет на зарядовое состояние атомов углерода бензольных колец CuPcF<sub>16</sub> и CoPcF<sub>16</sub>.

Нанесение медь-содержащих фталоцианинов на кремний не приводит к изменению зарядового состояния атомов углерода, что указывает на отсутствие влияния со стороны подложки на CuPc и CuPcF<sub>16</sub>

## ВЗМО фталоцианина (H<sub>2</sub>Pc)



## квантово-химический расчет



**Граничные ВЗМО фталоцианина  $H_2Pc$  построены,  
в основном, из  $2p_z$ -АО углерода  $C_{\beta,\gamma,\delta}$**

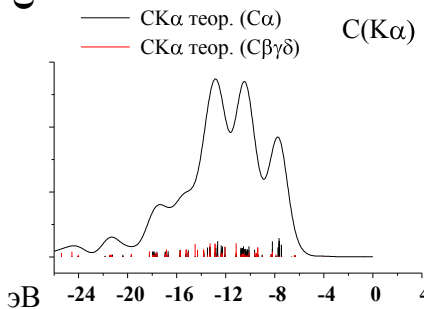
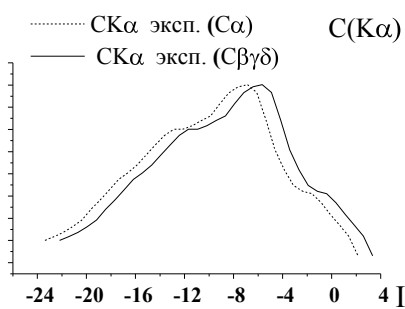
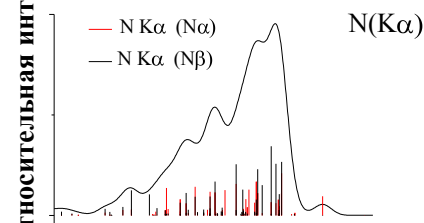
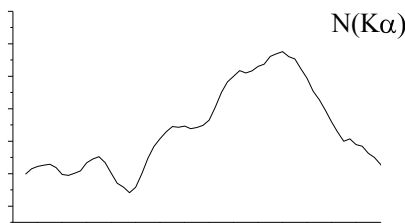
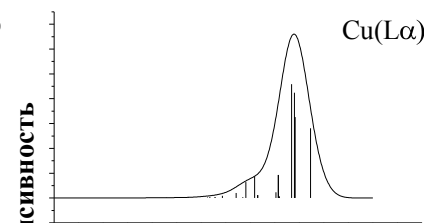
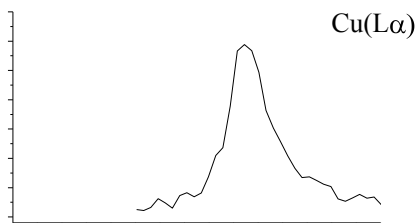
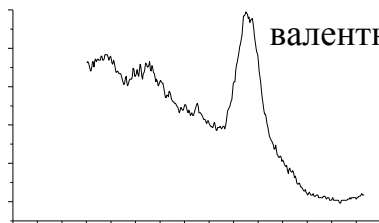
# ВЗМО незамещенного фталоцианина меди

валентная полоса РФЭС

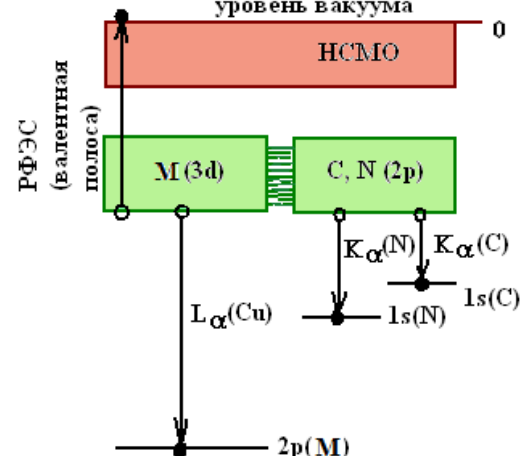
CuPc

квантово-химический расчет

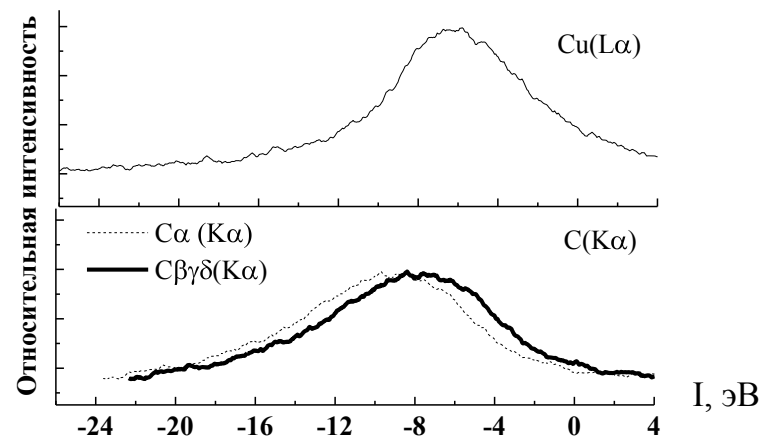
Относительная интенсивность



Граничные ВЗМО CuPc включают  $3d_{xy}$ -АО металла,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов углерода и  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов азота



CuPc/Si

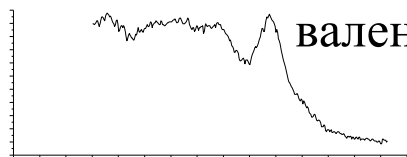


Влияние со стороны Si на CuPc отсутствует

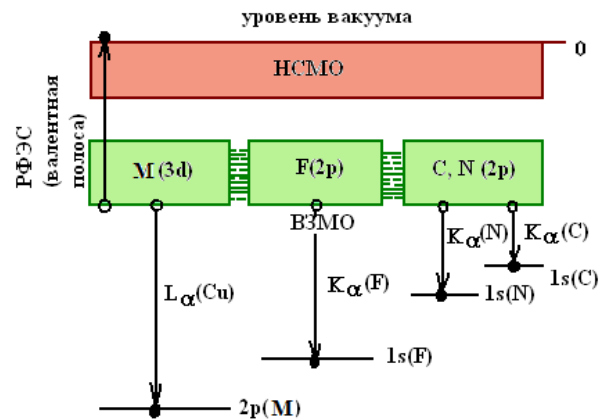
# ВЗМО гексадекафторзамещенного фталоцианина меди

**CuPcF<sub>16</sub>**

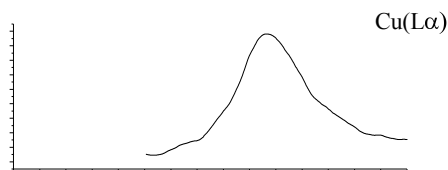
валентная полоса РФЭС



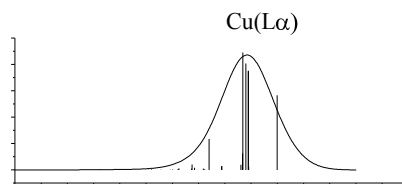
квантово-химические расчеты



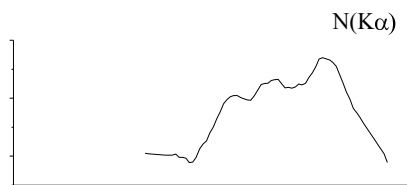
Относительная интенсивность



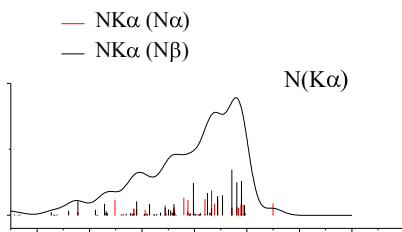
Cu(Lα)



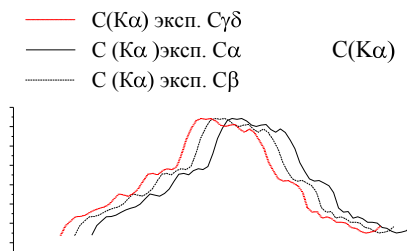
Cu(Lα)



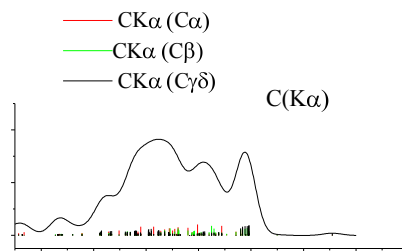
N(Kα)



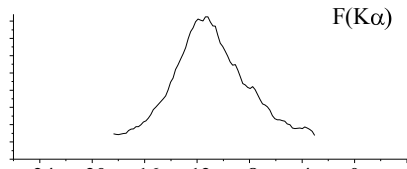
N(Kα)



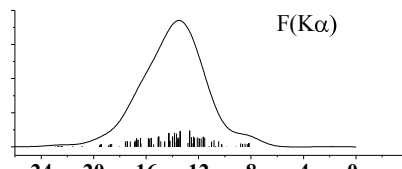
C(Kα)



C(Kα)

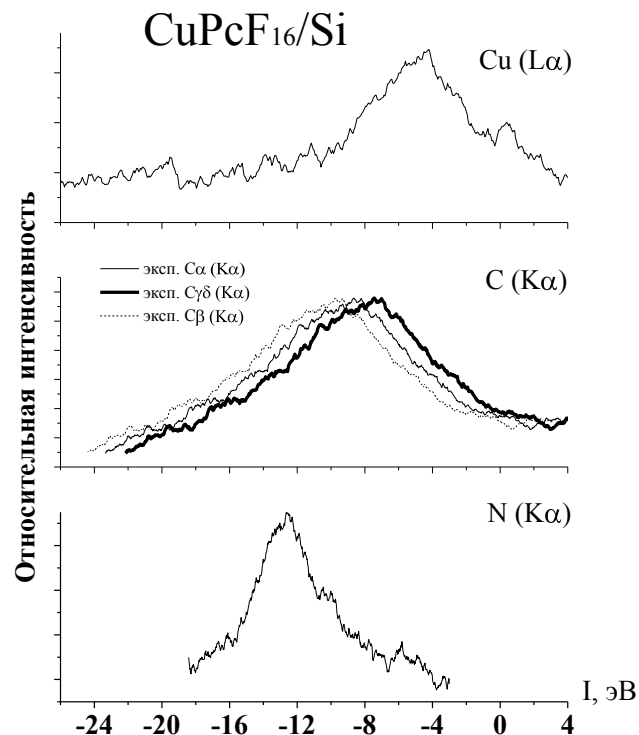


F(Kα)



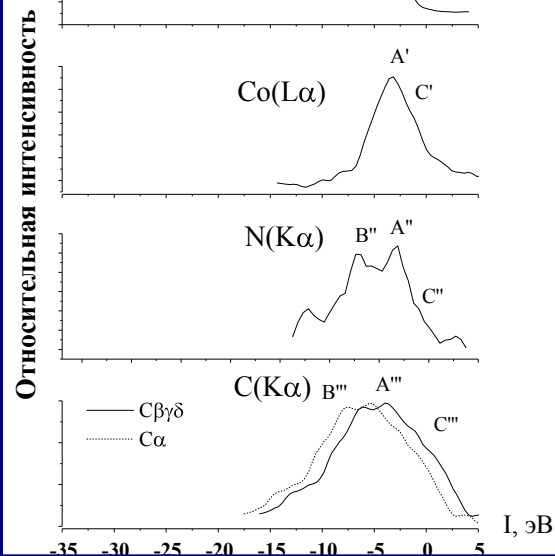
F(Kα)

**CuPcF<sub>16</sub>/Si**

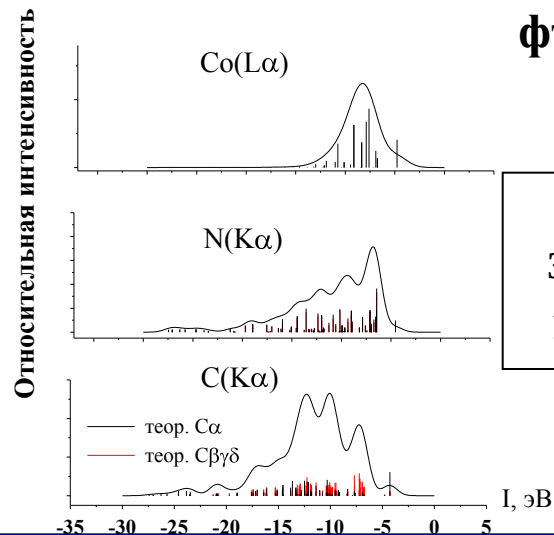


Граничные ВЗМО CuPcF<sub>16</sub> построены из  $2p_{x-}$ ,  $2p_{y-}$  АО атомов азота ( $N_{\alpha,\beta}$ ),  $2p_{x-}$ ,  $2p_{y-}$  АО атомов углерода группы C $\beta$  и  $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди

# валентная полоса РФЭС



## квантово-химические расчеты

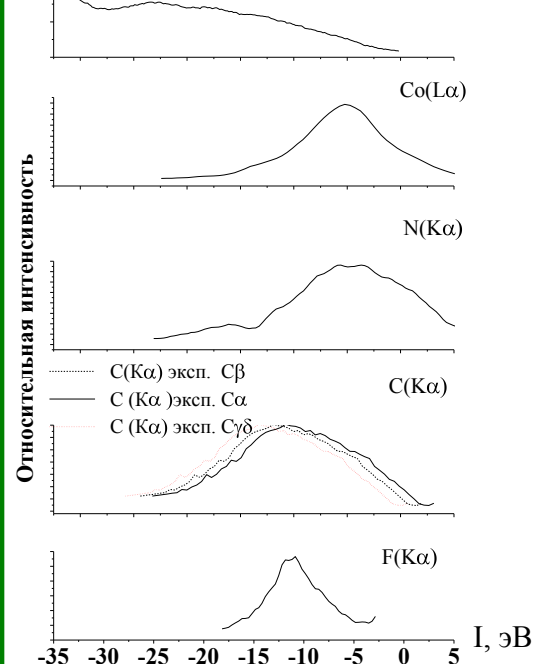


## ВЗМО незамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианина кобальта

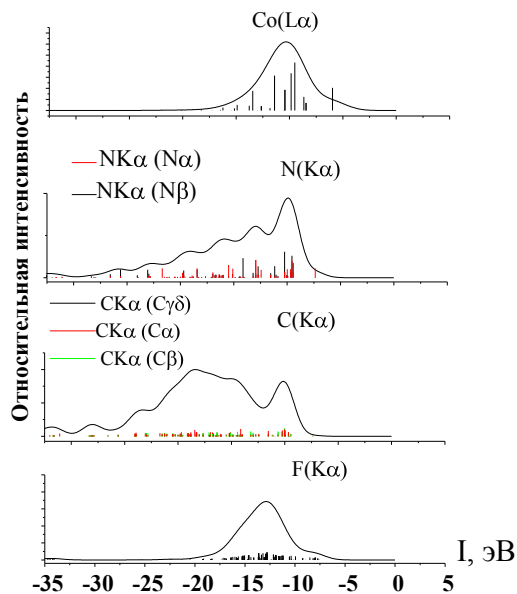
CoPc

Граничные ВЗМО CoPc включают  $3d_{xy}$ -АО металла,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов углерода и  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов азота

# валентная полоса РФЭС



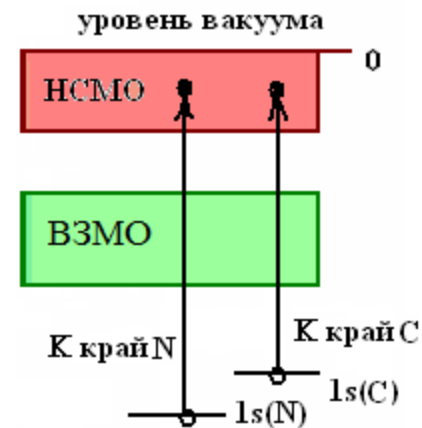
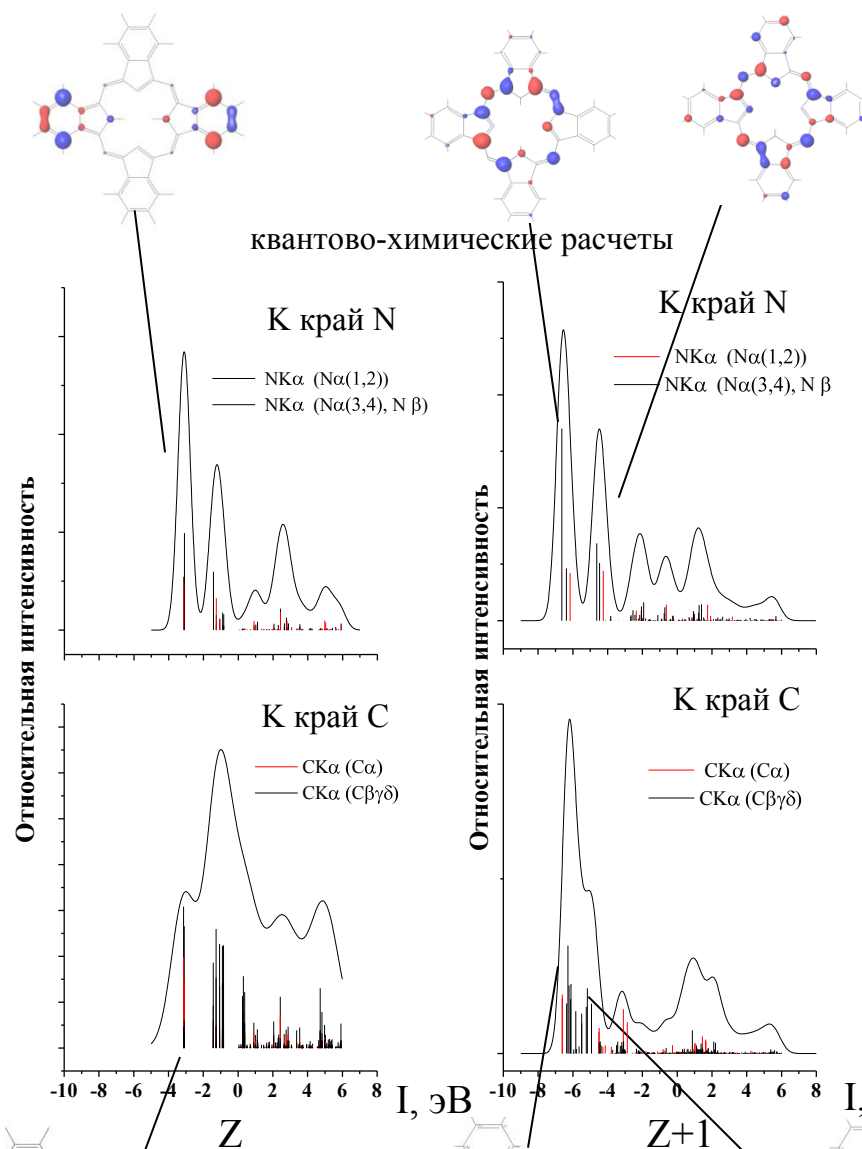
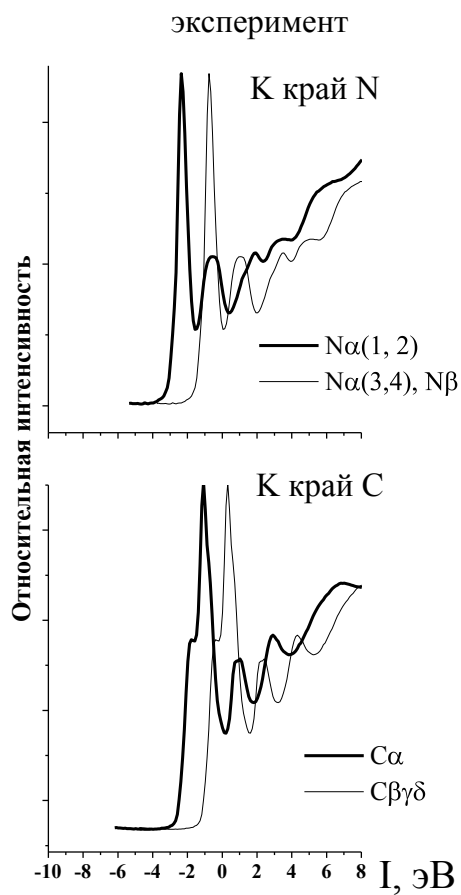
## квантово-химические расчеты



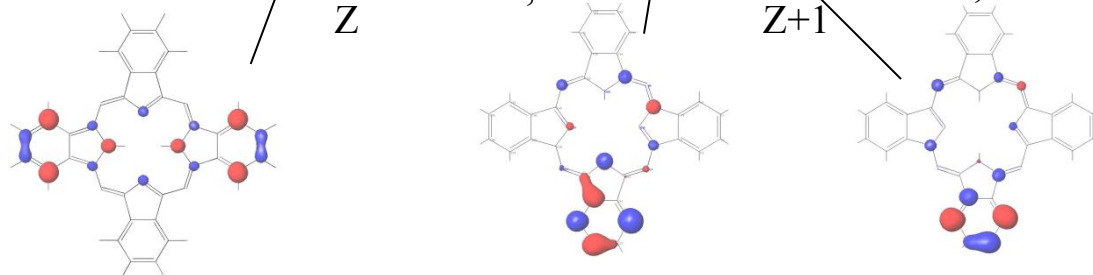
CoPcF<sub>16</sub>

Граничные ВЗМО CoPcF<sub>16</sub> включают, в основном,  $3d_{xz}$ ,  $yz$ -АО кобальта,  $2p_z$ -АО атомов азота,  $2p_z$ -АО атомов углерода Cβ

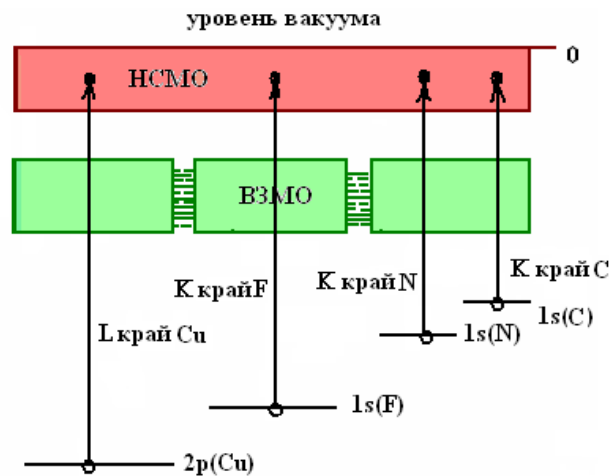
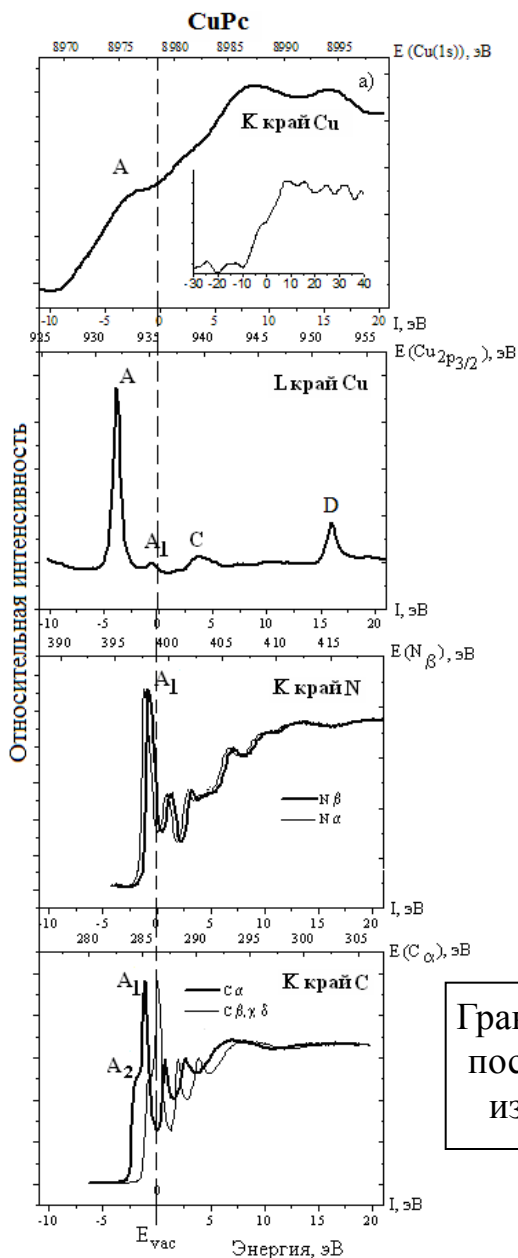
# НСМО H<sub>2</sub>Pc



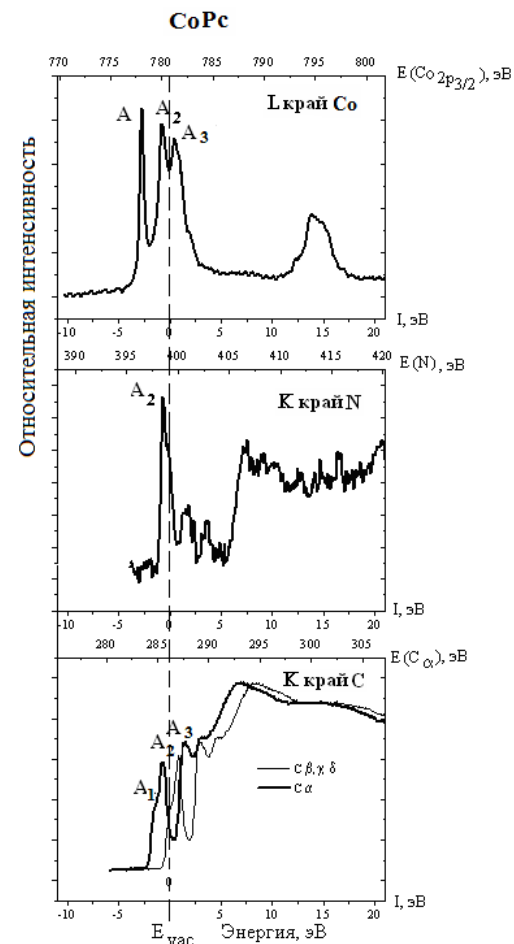
Граничные НСМО для  
H<sub>2</sub>Pc построены в  
основном из  $2p_z$ -АО  
атомов азота  $N\alpha(1,2)$



# НСМО незамещенных фталоцианинов меди, кобальта и H<sub>2</sub>Pc

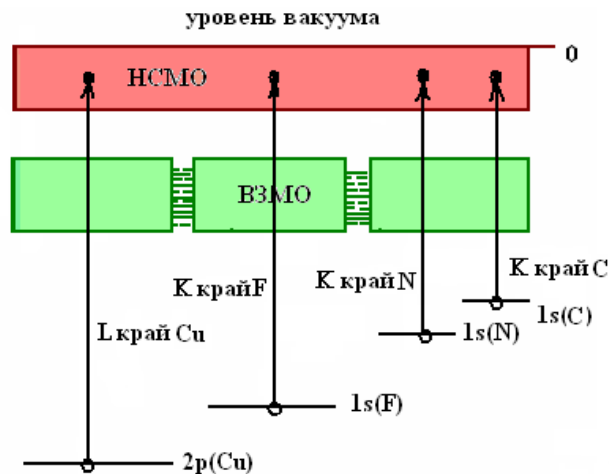


Граничные НСМО CuPc  
построены в основном  
из 3d- и 4p-АО меди



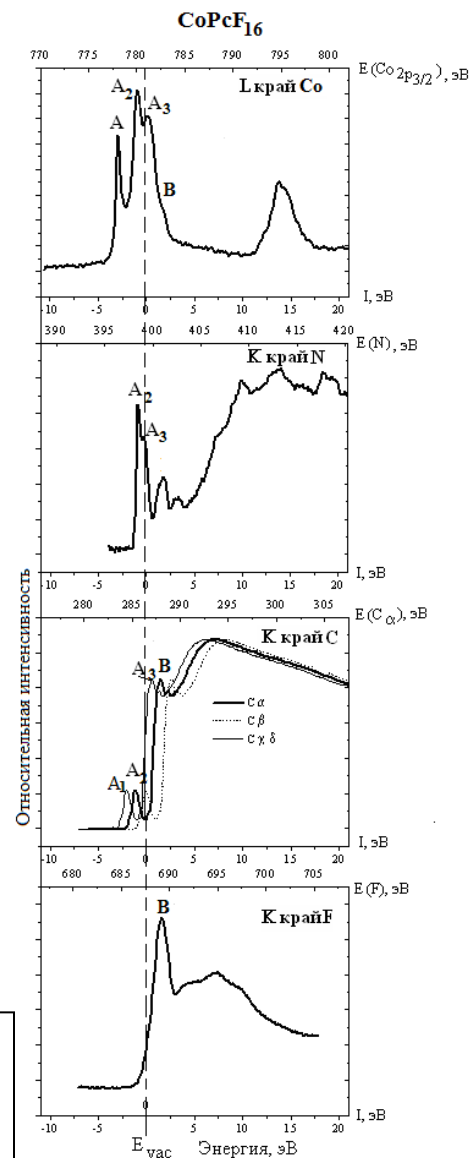
В случае CoPc, граничные  
НСМО построены из  
3d-АО кобальта, также как в CuPc

# НСМО гексадекафторзамещенного фталоцианина меди и кобальта



Граничные свободные МО CuPcF<sub>16</sub>  
построены в основном из 3d-АО меди,  
как и в незмещенном комплексе CuPc

В случае CoPcF<sub>16</sub> влияние заместителей  
на внутренний макроцикл молекулы  
фталоцианина **возрастает**. Граничная  
НСМО построена в основном из 3d-АО  
кобальта, как и в CoPc



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучено электронное строение  $H_2Pc$ ,  $MPc$  и  $MPcF_{16}$  и пленочных структур на основе медь-содержащих фталоцианинов с помощью методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии с привлечением методов квантовой химии. Определены энергии связи ВЗМО и НСМО, парциальный состав МО, характер химической связи между атомом металла и атомами лигандов изучаемых соединений. Рассмотрено влияние природы металлоцентра и заместителей во фталоцианиновом лиганде на строение граничных МО. Установлено, что:

- В молекуле  $H_2Pc$  атомы углерода ( $C_\alpha$ ,  $C_{\beta\gamma\delta}$ ) и азота ( $N_\alpha$  (1,2) и  $N_\alpha$  (3,4),  $N_\beta$ ) находятся в различных зарядовых состояниях. Граничные занятые МО построены из  $2p_z$ -АО атомов углерода (с преимущественным вкладом  $C_{\beta\gamma\delta}$ ), а граничные свободные МО построены из  $2p_z$ -АО атомов азота ( $N_\alpha$  (1,2)).
- Граничная ВЗМО комплексов  $CuPc$  и  $CoPc$  состоит из  $3d_{xy}$ -АО металла,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов углерода и  $2p_x$ -,  $2p_y$ -АО атомов азота.
- Введение заместителей на периферию комплекса фталоцианина приводит к тому, что атомы фтора и центральный атом металла взаимодействуют друг с другом, посредством образования делокализованных  $\pi$ -орбиталей с участием  $p_z$ -орбиталей атомов углерода, принадлежащих  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  группам, а также  $p_z$ -орбиталей атомов азота  $\alpha$  и  $\beta$  групп.
- Граничные НСМО для  $CuPc$ ,  $CoPc$  и их фторзамещенных аналогов, построены, в основном, из  $3d$ -АО металла.
- В случае пленочных структур на основе  $CuPc/Si$  и  $CuPcF_{16}/Si$  относительное положение парциальных вкладов  $3d$ -АО меди и  $2p$ -АО атомов углерода и фтора идентично порошкообразному фталоцианину, что говорит об отсутствии изменения характера связи между центральным атомом металла и атомами лиганда после напыления вещества на подложку.

2. Изучен характер распределения электронной плотности в  $H_2Pc$ ,  $MPc$  и  $MPcF_{16}$ . Установлено, что замена атома металла в  $MPc$  приводит к незначительному изменению электронной плотности на атомах лигандов. Введение высокоотрицательных атомов фтора существенно изменяет зарядовое состояние периферийных атомов углерода – чем ближе атом углерода к макроциклу, тем меньше<sup>16</sup> влияние, вплоть до исчезновения, в зависимости от природы центрального атома металла.

## Благодарность

- Признательна коллегам по работе **Коротаеву Е.В., Лаврухиной С.А., Федоренко А.Д., Перегудовой Н.Н., Гузевой Е.Л. Крючковой Н.А.**
- Особую благодарность автор выражает профессору **Окотруб А.В.** и сотрудникам берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II) за участие и содействие в получении рентгеновских спектров поглощения

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**

**Таблица. Погрешности определения энергетического положения рентгеновских линий фталоцианинов переходных металлов**

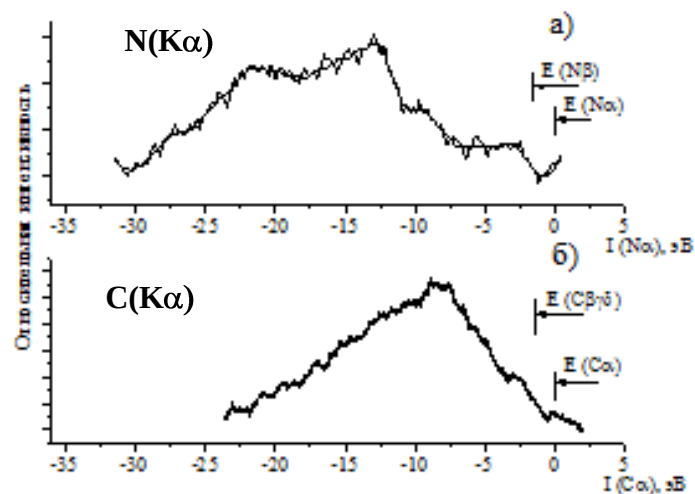
| Соединение          | Атом<br>серия    | $E_{cp}$ ,<br>эВ | $L_{cp}$ ,<br>мм | $n$ | $\Delta_{шк}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сис}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сл}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сум}$ ,<br>эВ | Соединение          | Атом<br>серия    | $E_{cp}$ ,<br>эВ | $L_{cp}$ ,<br>мм | $n$ | $\Delta_{шк}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сис}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сл}$ ,<br>эВ | $\Delta_{сум}$ ,<br>эВ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| CuPc                | Cu, $L_{\alpha}$ | 916,00           | 130,65           | 1   | 0,11                  | 0,05                   | 0,04                  | 0,20                   | NiPc                | Ni, $L_{\alpha}$ | 842,7            | 142,01           | 1   | 0,12                  | 0,05                   | 0,03                  | 0,20                   |
|                     | Cu, $L_1$        | 811,10           | 149,2            | 1   | 0,11                  | 0,05                   | 0,11                  | 0,27                   |                     | Ni, $L_1$        | 737,6            | 162,24           | 1   | 0,09                  | 0,05                   | 0,09                  | 0,23                   |
|                     | N, $K\alpha$     | 392,93           | 96,48            | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,11                  | 0,24                   |                     | N, $K\alpha$     | 393,29           | 100,44           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,48                  | 0,61                   |
|                     | C, $K\alpha$     | 274,91           | 124,32           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,10                  | 0,19                   |                     | C, $K\alpha$     | 276,92           | 123,4            | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,13                  | 0,22                   |
| CuPcF <sub>16</sub> | Cu, $L_{\alpha}$ | 916,30           | 130,60           | 1   | 0,14                  | 0,05                   | 0,05                  | 0,24                   | ZnPc                | Zn, $L_{\alpha}$ | 994,5            | 120,33           | 1   | 0,17                  | 0,05                   | 0,04                  | 0,26                   |
|                     | N, $K\alpha$     | 392,57           | 100,62           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,64                  | 0,70                   |                     | Zn, $L_1$        | 871,6            | 137,3            | 1   | 0,13                  | 0,05                   | 0,10                  | 0,28                   |
|                     | C, $K\alpha$     | 277,01           | 123,36           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,03                  | 0,12                   |                     | N, $K\alpha$     | 398,00           | 99,39            | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,50                  | 0,63                   |
|                     | F, $K_{\alpha}$  | 675,70           | 177,1            | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,05                  | 0,18                   |                     | C, $K\alpha$     | 276,94           | 123,39           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,07                  | 0,16                   |
| CoPc                | Co, $L_{\alpha}$ | 771,80           | 155,1            | 1   | 0,10                  | 0,05                   | 0,06                  | 0,21                   | ZnPcF <sub>16</sub> | Zn, $L_{\alpha}$ | 1011,5           | 118,3            | 1   | 0,17                  | 0,05                   | 0,03                  | 0,25                   |
|                     | Co, $L_1$        | 675,40           | 177,2            | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,13                  | 0,26                   |                     | N, $K\alpha$     | 390,46           | 101,18           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,90                  | 1,03                   |
|                     | N, $K\alpha$     | 391,23           | 100,76           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,21                  | 0,34                   |                     | C, $K\alpha$     | 277,0            | 123,37           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,09                  | 0,18                   |
|                     | C, $K\alpha$     | 279,94           | 140,04           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,08                  | 0,17                   |                     | F, $K_{\alpha}$  | 674,9            | 177,32           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,02                  | 0,15                   |
| CoPcF <sub>16</sub> | Co, $L_{\alpha}$ | 770,3            | 155,36           | 1   | 0,10                  | 0,05                   | 0,09                  | 0,24                   | FePc                | Fe, $L_{\alpha}$ | 702,9            | 170,25           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,04                  | 0,17                   |
|                     | Co, $L_1$        | 674,7            | 177,37           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,04                  | 0,17                   |                     | Fe, $L_1$        | 614,7            | 194,68           | 1   | 0,06                  | 0,05                   | 0,14                  | 0,25                   |
|                     | N, $K\alpha$     | 394,02           | 100,24           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,07                  | 0,20                   |                     | N, $K\alpha$     | 392,83           | 100,78           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,63                  | 0,76                   |
|                     | C, $K\alpha$     | 277,38           | 140,18           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,06                  | 0,15                   |                     | C, $K\alpha$     | 277,55           | 123,12           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,07                  | 0,16                   |
|                     | F, $K_{\alpha}$  | 675,8            | 177,08           | 1   | 0,08                  | 0,05                   | 0,08                  | 0,21                   | H <sub>2</sub> Pc   | N, $K_{\alpha}$  | 395,29           | 127,00           | 1   | 0,06                  | 0,05                   | 0,09                  | 0,20                   |
|                     |                  |                  |                  |     |                       |                        |                       |                        |                     | C, $K\alpha$     | 276,45           | 125,39           | 1   | 0,04                  | 0,05                   | 0,05                  | 0,14                   |

**Таблица.** Длины (Å) и углы (градус) связи атомов, образующих комплексы CuPc, CoPc, ZnPc, NiPc, FePc, CuPcF<sub>16</sub>, CoPcF<sub>16</sub>, ZnPcF<sub>16</sub> и H<sub>2</sub>Pc полученные экспериментально и рассчитанные методом функционала плотности

| Связь, (Å)                                                                   | H <sub>2</sub> Pc<br>теор.<br>(D2h) | CuPc,<br>эксп.<br>[151] | CuPc,<br>теор.<br>(D2h) | CuPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | CoPc<br>эксп.<br>[152] | CoPc<br>теор.<br>(D2h) | CoPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | ZnPc<br>эксп.<br>[153] | ZnPc<br>теор.<br>(D2h) | ZnPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | NiPc<br>эксп.<br>[154] | NiPc<br>теор.<br>(D2h) | FePc<br>эксп.<br>[153] | FePc<br>теор.<br>(D2h) |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| M-N <sub>α</sub> (1), M-N <sub>α</sub> (2)                                   | –                                   | 2.062                   | 2.000                   | 2.007                                 | 1.980                  | 1.976                  | 1.988                                 | 1.980                  | 1.991                  | 2.014                                 | 1.913                  | 2.006                  | 1.927                  | 1.900                  |
| M-N <sub>α</sub> (3), M-N <sub>α</sub> (4)                                   |                                     | 1.972                   |                         | 2.006                                 |                        |                        |                                       | 1.978                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |
| N <sub>α</sub> (1)-C <sub>α</sub> (1), N <sub>α</sub> (2)-C <sub>α</sub> (2) | 1.366                               | 1.374                   | 1.361                   | 1.361                                 | 1.382                  | 1.381                  | 1.394                                 | 1.366                  | 1.366                  | 1.382                                 | 1.385                  | 1.376                  | 1.378                  | 1.390                  |
| N <sub>α</sub> (1)-C <sub>α</sub> (8), N <sub>α</sub> (2)-C <sub>α</sub> (7) |                                     | 1.374                   |                         |                                       | 1.377                  |                        |                                       | 1.372                  |                        |                                       |                        | 1.370                  |                        |                        |
| N <sub>β</sub> (1)-C <sub>α</sub> (1), N <sub>β</sub> (2)-C <sub>α</sub> (2) | 1.336                               | 1.347                   | 1.348                   | 1.334                                 | 1.316                  | 1.334                  | 1.335                                 | 1.334                  | 1.332                  | 1.335                                 | 1.327                  | 1.338                  | 1.322                  | 1.321                  |
| N <sub>β</sub> (1)-C <sub>α</sub> (4), N <sub>β</sub> (2)-C <sub>α</sub> (3) | 1.318                               | 1.322                   | 1.316                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.332                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>α</sub> (1)-C <sub>β</sub> (1), C <sub>α</sub> (2)-C <sub>β</sub> (2) | 1.468                               | 1.464                   | 1.461                   | 1.478                                 | 1.451                  | 1.466                  | 1.461                                 | 1.450                  | 1.475                  | 1.473                                 | 1.462                  | 1.474                  | 1.450                  | 1.464                  |
| C <sub>α</sub> (3)-C <sub>β</sub> (3), C <sub>α</sub> (4)-C <sub>β</sub> (4) | 1.454                               | 1.480                   | 1.479                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.452                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>β</sub> (1)-C <sub>β</sub> (8), C <sub>β</sub> (2)-C <sub>β</sub> (7) | 1.405                               | 1.413                   | 1.413                   | 1.414                                 | 1.383                  | 1.410                  | 1.422                                 | 1.398                  | 1.405                  | 1.418                                 | 1.399                  | 1.413                  | 1.392                  | 1.401                  |
| C <sub>β</sub> (3)-C <sub>β</sub> (5), C <sub>β</sub> (4)-C <sub>β</sub> (6) | 1.414                               | 1.403                   | 1.403                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.403                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>β</sub> (1)-C <sub>γ</sub> (1), C <sub>β</sub> (2)-C <sub>γ</sub> (2) | 1.394                               | 1.391                   | 1.392                   | 1.383                                 | 1.385                  | 1.390                  | 1.387                                 | 1.393                  | 1.385                  | 1.386                                 | 1.399                  | 1.389                  | 1.395                  | 1.389                  |
| C <sub>β</sub> (3)-C <sub>γ</sub> (3), C <sub>β</sub> (4)-C <sub>γ</sub> (4) | 1.399                               | 1.388                   | 1.388                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.392                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>γ</sub> (1)-C <sub>δ</sub> (1), C <sub>γ</sub> (2)-C <sub>δ</sub> (2) | 1.398                               | 1.405                   | 1.405                   | 1.407                                 | 1.378                  | 1.405                  | 1.405                                 | 1.388                  | 1.409                  | 1.404                                 | 1.395                  | 1.407                  | 1.390                  | 1.407                  |
| C <sub>γ</sub> (3)-C <sub>δ</sub> (3), C <sub>γ</sub> (4)-C <sub>δ</sub> (4) | 1.392                               | 1.406                   | 1.406                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.391                  |                        |                                       |                        |                        |                        |                        |

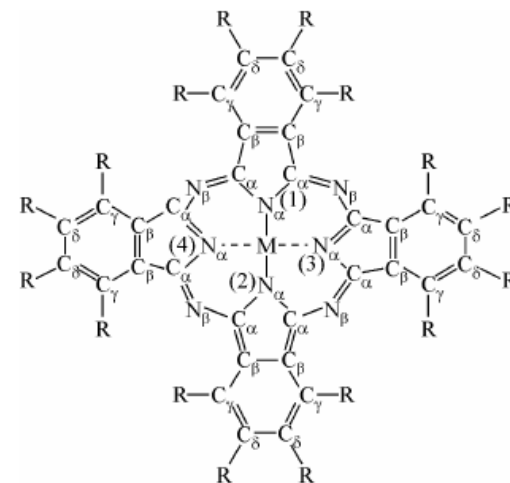
| Связь, (Å)                                                                                                        | H <sub>2</sub> Pc<br>Теор.<br>(D2h) | CuPc,<br>эксп.<br>[151] | CuPc,<br>теор.<br>(D2h) | CuPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | CoPc<br>эксп.<br>[152] | CoPc<br>теор.<br>(D2h) | CoPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | ZnPc<br>эксп.<br>[153] | ZnPc<br>Теор<br>(D2h) | ZnPcF <sub>16</sub><br>теор.<br>(D4h) | NiPc<br>эксп.<br>[154] | NiPc<br>теор.<br>(D2h) | FePc<br>эксп.<br>[153] | FePc<br>теор.<br>(D2h) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| C <sub>8</sub> (1)-C <sub>8</sub> (8), C <sub>8</sub> (2)-C <sub>8</sub> (7),                                     | 1.407                               | 1.403                   | 1.403                   | 1.383                                 | 1.386                  | 1.401                  | 1.392                                 | 1.398                  | 1.396                 | 1.376                                 | 1.399                  | 1.400                  | 1.394                  | 1.400                  |
| C <sub>8</sub> (6)-C <sub>8</sub> (4), C <sub>8</sub> (3)-C <sub>8</sub> (5)                                      | 1.411                               | 1.400                   | 1.400                   |                                       |                        |                        |                                       | 1.395                  |                       |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>γ</sub> (1)-F <sub>α</sub> (1), C <sub>γ</sub> (2)-F <sub>α</sub> (2)                                      | -                                   | -                       | -                       | 1.337                                 | -                      | -                      | 1.369                                 | -                      | -                     | 1.387                                 | -                      | -                      | -                      | -                      |
| C <sub>δ</sub> (1)-F <sub>β</sub> (1), C <sub>δ</sub> (2)-F <sub>β</sub> (2)                                      | -                                   | -                       | -                       | 1.346                                 | -                      | -                      | 1.372                                 | -                      | -                     | 1.414                                 | -                      | -                      | -                      | -                      |
| Углы, градус                                                                                                      |                                     |                         |                         |                                       |                        |                        |                                       |                        |                       |                                       |                        |                        |                        |                        |
| N <sub>α</sub> (1) MN <sub>α</sub> (2),<br>N <sub>α</sub> (3) MN <sub>α</sub> (4)                                 |                                     | 180.00                  | 180.00                  | 180.00                                | 180                    | 180.00                 | 180.00                                | 180.00                 | 180.00                | 180.00                                | 180.00                 | 180.00                 | 180.00                 | 180.00                 |
| N <sub>α</sub> (1) MN <sub>α</sub> (3),<br>N <sub>α</sub> (2) MN <sub>α</sub> (4)                                 |                                     | 89.69                   | 89.89                   | 90.00                                 | 89.39                  | 90.02                  | 90.00                                 | 88.97                  | 90.00                 | 90.00                                 | -                      | 89.82                  | 90.00                  | 89.96                  |
| N <sub>α</sub> (1) MN <sub>α</sub> (4),<br>N <sub>α</sub> (2) MN <sub>α</sub> (3)                                 |                                     | 90.31                   | 90.10                   |                                       | 90.61                  | 89.97                  |                                       | 91.03                  |                       |                                       |                        | 90.18                  |                        | 90.00                  |
| MN <sub>α</sub> (1)C <sub>α</sub> (1),<br>MN <sub>α</sub> (2)C <sub>α</sub> (2)                                   |                                     | 119.95                  | 125.05                  | 124.80                                | 127.15                 | 125.60                 | 125.55                                | 124.49                 | 125.22                | 125.11                                | 126.7                  | 124.96                 | 126.3                  | 127.05                 |
| MN <sub>α</sub> (3)C <sub>α</sub> (6),<br>MN <sub>α</sub> (4)C <sub>α</sub> (5)                                   |                                     | 125.13                  | 125.25                  |                                       | 126.01                 | 125.65                 |                                       | 126.40                 |                       |                                       |                        | 125.27                 |                        | 126.97                 |
| C <sub>α</sub> (1)N <sub>α</sub> (1)C <sub>α</sub> (8),<br>C <sub>α</sub> (2)N <sub>α</sub> (2)C <sub>α</sub> (7) | 107.07                              | 107.62                  | 109.7                   | 110.38                                | 106.84                 | 108.75                 | 108.90                                | 109.22                 | 109.56                | 109.78                                | 106.8                  | 109.76                 | 107.30                 | 105.98                 |
| C <sub>α</sub> (3)N <sub>α</sub> (3)C <sub>α</sub> (6),<br>C <sub>α</sub> (4)N <sub>α</sub> (4)C <sub>α</sub> (5) | 112.54                              | 109.02                  |                         |                                       | 106.84                 |                        |                                       | 109.00                 |                       |                                       |                        |                        |                        |                        |
| C <sub>α</sub> (1)N <sub>β</sub> (1)C <sub>α</sub> (4),<br>C <sub>α</sub> (2)N <sub>β</sub> (2)C <sub>α</sub> (3) | 124.16                              | 123.21                  | 124.21                  | 124.23                                | 121.63                 | 123.01                 | 123.73                                | 123.94                 | 123.94                | 125.48                                | 120.1                  | 124.39                 | 121.7                  | 121.10                 |
| C <sub>α</sub> (5)N <sub>β</sub> (3)C <sub>α</sub> (7),<br>C <sub>α</sub> (6)N <sub>β</sub> (4)C <sub>α</sub> (8) |                                     | 123.55                  | 124.33                  |                                       | 121.93                 | 123.05                 |                                       | 123.03                 |                       |                                       |                        | 123.97                 |                        | 121.18                 |

## Привязка спектров неэквивалентных групп атомов к единой шкале энергий связи

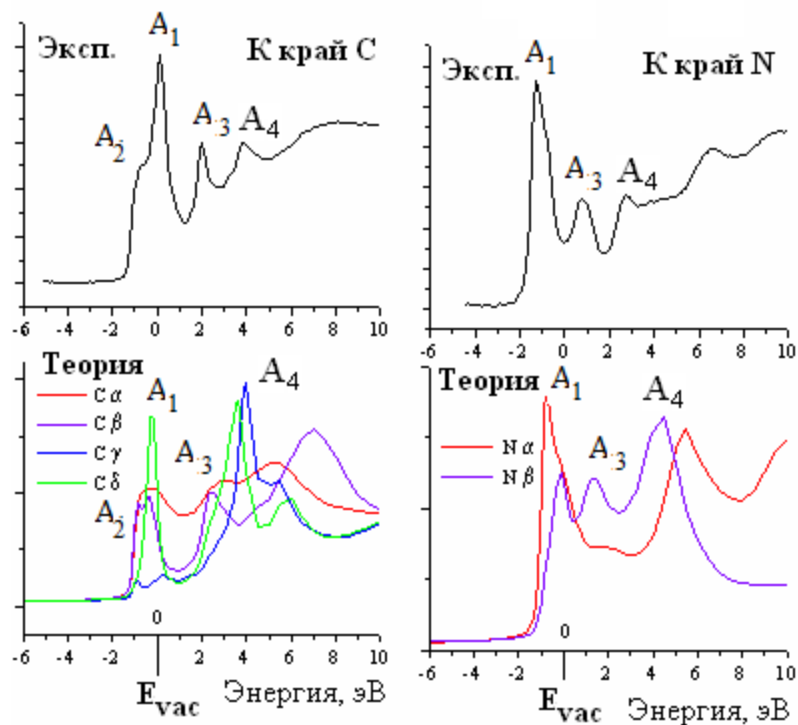


| Соединение          | Энергия, эВ    |                |                |                |                    |                    |                |       |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------|-------|
|                     | C (1s)         |                |                |                | N(1s)              |                    |                | F(1s) |
|                     | C <sub>α</sub> | C <sub>β</sub> | C <sub>γ</sub> | C <sub>δ</sub> | N <sub>α (2)</sub> | N <sub>α (1)</sub> | N <sub>β</sub> |       |
| H <sub>2</sub> Pc   | 286,5          | 285,1          |                |                | 400,7              | 399,1              |                | -     |
| CuPc                | 286,3          | 285,1          |                |                | 399,4              |                    |                | -     |
| CuPcF <sub>16</sub> | 286,4          | 285,1          | 287,5          |                | 399,4              |                    |                | 687,8 |
| CoPc                | 286,2          | 284,7          |                |                | 399,2              |                    |                | -     |
| CoPcF <sub>16</sub> | 286,3          | 285,4          | 287,4          |                | 399,3              |                    |                | 687,6 |
| ZnPc                | 285,5          | 284,1          |                |                | 398,4              |                    |                | -     |
| ZnPcF <sub>16</sub> | 286,5          | 285,5          | 287,6          |                | 399,4              |                    |                | 687,6 |
| FePc                | 286,8          | 285,5          |                |                | 399,8              |                    |                | -     |
| NiPc                | 285,7          | 284,4          |                |                | 398,9              |                    |                | -     |

# Интерпретация спектров поглощения углерода и азота незамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианина меди методом конечных разностей



**CuPc**



**CuPcF<sub>16</sub>**

