

УДК 541.6:541.49

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
РЕНТГЕНОВСКИХ К-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕРОДА И АЗОТА
В МОЛЕКУЛЕ ФТАЛОЦИАНИНА H₂Pc****Г.И. Семушкина¹, Л.Н. Мазалов¹, Т.В. Басова^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: spectroscopy@mail.ru²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 27 мая 2016 г.*

С целью изучения строения низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) молекулы фталоцианина методом рентгеновской спектроскопии поглощения с привлечением квантово-химических расчетов проведено исследование электронного строения H₂Pc. Теоретические расчеты выполнены на основе стационарной (приближение замороженных орбиталей, модель Z+1) и нестационарной теории функционала плотности (TDDFT). Рассмотрение K-спектров поглощения углерода и азота молекулы H₂Pc в единой шкале энергий связи позволило оценить вклады АО всех атомов фталоцианина в НСМО, определить порядок следования уровней, энергии связей соответствующих уровней, а также характер электронных взаимодействий между отдельными атомами. Показано, что наилучшее согласие экспериментальной и теоретической предкраевых структур спектров поглощения азота и углерода для H₂Pc наблюдается в случае использования стационарной теории функционала плотности и модели Z+1 для учета рентгеновской дырки. В данном случае преобладающий вклад в НСМО вносят 2p_π-АО атомов N_α (1,2) и C_α. Энергия пограничной НСМО ~ -2,3 эВ, основной вклад в которую вносят 2p_π-АО атомов N_α (1,2).

DOI: 10.15372/JSC20160706

Ключевые слова: фталоцианин, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, стационарная и нестационарная теории функционала плотности.**ВВЕДЕНИЕ**

Конденсированные вещества, построенные с участием молекул фталоцианина (H₂Pc), относятся к органическим полупроводникам. Материалы на основе фталоцианина и его аналогов применяются при изготовлении фотовольтаических ячеек для солнечных батарей [1, 2], а также для создания электролюминесцентных и органических светоизлучающих устройств [3, 4]. Следует отметить, что по своему строению фталоцианины являются синтетическими аналогами порфиринов — большого класса биологически важных органических веществ [5], которые входят в состав гемоглобина, миоглобина, ферментов каталазы, пероксидазы и многочисленной группы цитохромов. Таким образом, молекула H₂Pc является важным модельным объектом как для изучения электронного строения фталоцианинов с различным строением внутреннего макроцикла, так и для соединений со схожей структурой, например порфиринов. Физико-химические свойства рассматриваемого класса органических соединений определяются, прежде всего, особенностями строения верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и нижних сво-

бодных молекулярных орбиталей (НСМО). Информативным методом определения энергетического положения НСМО и их атомного состава является рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП).

Рентгеновские спектры поглощения в настоящее время широко используются как для изучения электронного строения, так и пространственной структуры различных веществ и материалов [6]. В рентгеновских спектрах поглощения принято выделять две области: область ближней тонкой структуры (XANES-спектры — X-ray absorption of near edge spectra) и область далекой тонкой структуры (EXAFS-спектры — Extended X-ray absorption fine structure). XANES-спектры используют для изучения энергетического спектра незанятых электронных состояний атомов, молекул, комплексов и твердых тел, в то время как EXAFS-спектры информативны при изучении характера ближайшего окружения тех или иных атомов, входящих в состав веществ и материалов. При теоретической интерпретации экспериментальных XANES-спектров используют различные модели и приближения. Одно из таких приближений основано на рассмотрении особенностей тонкой структуры XANES-спектров как проявление рентгеновских переходов электронов с глубоких атомоподобных уровней системы на низшие НСМО, полученные в результате теоретического расчета основного состояния системы. Соответствующий подход позволяет дать качественную интерпретацию отдельных спектральных максимумов в спектре поглощения как проявление абсорбционных переходов электронов с глубоких атомных уровней системы на отдельные НСМО. При изучении спектров поглощения атомов или молекул широко используется приближение $(Z+1)^{N-1}$, согласно которому рентгеновские абсорбционные переходы электронов с глубоких атомоподобных уровней осуществляются на НСМО системы, в которой поглощающий атом имеет заряд ядра, увеличенный на единицу $(Z+1)$ [7]. Таким образом, в данной модели учитывается появление глубокой внутренней электронной вакансии на уровне, с которого электрон переходит на ту или иную НСМО. При этом энергии НСМО рассчитывают для молекулы, находящейся в основном состоянии, но с зарядом, увеличенным на единицу $(Z+1)$, на изучаемом атоме. Рассмотренное приближение позволяет учесть релаксацию системы, связанную с появлением дырки на внутреннем атомоподобном уровне системы. Соответствующий подход дает удовлетворительные результаты для молекул и комплексов, построенных с участием элементов II—III периодов.

Последовательный подход к интерпретации рентгеновских спектров поглощения требует расчета разностей полных энергий начального и конечного состояний системы, последнее из которых отвечает возбуждению глубокого внутреннего электрона на один из возможных свободных уровней системы. При этом основной трудностью, которая встречается при практическом осуществлении этого подхода, является соблюдение условия ортогональности многоэлектронных волновых функций основного и возбужденных состояний. Соответствующий подход в настоящее время осуществим для небольших молекул и кластеров, содержащих малое число атомов [8].

В последнее время для квантово-химического моделирования электронной структуры многоатомных систем все большее применение находит метод теории функционала плотности (ТФП). Непосредственный учет корреляционной энергии и относительно невысокие временные затраты привели к широкому применению этого метода в спектроскопии молекулярных систем [9—12].

В настоящее время все приложения ТФП применительно к задачам спектроскопии используют одноэлектронный формализм Кона—Шэма, согласно которому собственные функции φ_i и соответствующие им орбитальные энергии ε_i используют для расчета энергий и интенсивностей спектральных переходов. В отличие от одноэлектронного уравнения Хартри—Фока, включающего только обменную энергию, уравнения Кона—Шэма учитывают и обмен, и корреляцию посредством обменно-корреляционных потенциалов. Таким образом, ТФП обеспечивает более успешное описание спектральных переходов, чем известное приближение Купманса в приближении Хартри—Фока.

Согласно современным теоретическим представлениям [13] в рамках ТФП существует аналог теоремы Купманса, что позволяет рассматривать орбитальные энергии Кона—Шэма как приближительные вертикальные потенциалы ионизации.

В настоящее время для интерпретации возбужденных состояний реальных химических объектов начинают активно привлекаться методы, использующие формализм нестационарной теории функционала плотности (TDDFT — Time Dependent Density Functional Theory) [14]. Расчет энергии возбуждения системы по TDDFT основан на поиске полюсов функции электронного отклика системы при взаимодействии системы с возмущающим внешним электромагнитным полем. Собственные значения и собственные векторы, полученные в ходе поиска полюсов функции отклика, соответствуют значениям энергии возбуждения и амплитуды переходов [15]. Удовлетворительная точность метода TDDFT, используемого для описания возбужденных состояний, обусловлена тем, что энергии виртуальных орбиталей Кона—Шэма, фигурирующие в теории TDDFT, соответствуют N -электронной системе и, следовательно, более близки к одночастичным энергиям возбужденного электрона, чем в методе Хартри—Фока, где энергии виртуальных орбиталей оцениваются для системы $N+1$ электронов.

В настоящее время изучению тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения фталоцианинов посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [16—19]. Интерес к проведению этих исследований связан с возможностью использовать рентгеновские спектры поглощения для получения информации о структуре НСМО. Анализируя относительное энергетическое положение рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров (различных рентгеновских серий), можно оценить взаимное энергетическое положение ВЗМО и НСМО [20]. Соответствующие величины являются важнейшими параметрами, характеризующими электрофизические и оптические свойства соответствующих материалов. Однако при интерпретации рентгеновских спектров поглощения возникает проблема учета влияния внутренней электронной вакансии (рентгеновской дырки) на энергетическое положение НСМО, на которую переходит в процессе рентгеновского поглощения (внутренний) электрон с глубокого атомоподобного уровня ($1s$, $2p$ и т.д.). Появление рентгеновской дырки в молекуле приводит к энергетическому смещению свободных уровней изучаемой системы в сторону больших энергий связи, что приводит к уменьшению энергетического зазора (запрещенной щели) между НСМО и ВЗМО. Этот эффект необходимо учитывать, если использовать данные рентгеновской спектроскопии для изучения электронного строения веществ и материалов. Как было отмечено выше, учет влияния рентгеновской дырки возможен в рамках ряда приближений.

В настоящей работе проведено изучение и сопоставление результатов экспериментальных исследований рентгеновских K -спектров поглощения атомов азота и углерода H_2Pc с результатами теоретического моделирования рентгеновских спектров в различных приближениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения, характеризующие состав и энергетическое положение НСМО, были получены на установке российско-немецкой линии RGBL (синхротрон BESSY II). Параметры накопительного кольца: энергия — 30 кэВ, ток ~ 100 мА. Угол падения θ на образец пучка рентгеновского излучения, поляризованного в горизонтальной плоскости, был равен 56° . Спектральное разрешение $\sim 0,1$ эВ. Для регистрации рентгеновских спектров поглощения использовали метод измерения полного квантового выхода электронов при фотоэффекте. Спектральные данные были получены в режиме полного выхода электронов и нормированы к току фотоэлектронов от покрытой золотом сетки. Монохроматизация падающего излучения была лучше, чем 80 мэВ. Остаточное давление газа в камере составляло 10^{-9} торр.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Анализ большого числа теоретических работ, посвященных расчету электронной структуры H_2Pc и его аналогов, показывает противоречивую информацию о структуре НСМО в зависимости от применяемого метода расчета, выбранного функционала и используемого про-

граммного пакета [17, 18, 21—23]. Имеются работы по расчету спектров поглощения H_2Pc методом функционала плотности с помощью приближения переходного состояния (KS-DFT) [21] и методом нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) [22]. Расчетные данные позволили провести качественную оценку строения НСМО для H_2Pc и показать, что предкраевая структура K -края поглощения азота и углерода протяженностью ~ 7 эВ отвечает переходам $1s^C/1s^N \rightarrow \pi^*$ и может быть связана следующими возможными переходами между начальными и конечными уровнями ($a_g \rightarrow b_{1u}$, $b_{1g} \rightarrow a_u$, $b_{2u} \rightarrow b_{3g}$ и $b_{3u} \rightarrow b_{2g}$). Деконволюцию суммарного спектрального контура на отдельные составляющие авторы [22] проводили с учетом неэквивалентности атомов азота и углерода. Граничные НСМО для H_2Pc характеризуются переходами с $1s$ -АО атомов углерода бензольных колец ($b_{2u} + b_{3u}$) на незанятые π^* -орбитали атомов углерода внутреннего макроцикла. В случае K -спектров азота предкраевая область поглощения атомов азота связана с возбуждениями электронов с внутренних уровней симметрии b_{1u} на π^* . В то же время наиболее интенсивный максимум в K -спектрах азота характеризуется переходами с различных начальных уровней ($MO_{N\alpha(3,4)}$ симметрии $2b_{3u}$ и $MO_{N\beta}$ симметрии ($1b_{3u} + 2b_{2u}$) на конечный уровень $MO_{N\alpha(1,2)}$ $6b_{2g}$). В результате показано, что НСМО H_2Pc построена главным образом из $2p_z$ -АО атомов азота и углерода [22].

Таким образом, в литературе имеется обширный экспериментальный и теоретический материал по исследованию электронной структуры H_2Pc . Однако до сих пор отсутствует комплексный анализ структуры НСМО на основе рассмотренных рентгеновских спектров поглощения азота и углерода в единой шкале энергий связи, что позволяет провести сопоставление теоретических и экспериментальных данных по энергетическому положению и парциальному составу соответствующих НСМО. Важной задачей является также выбор метода квантово-химического расчета, который бы позволил осуществить корректный анализ тонкой структуры спектра с учетом релаксационных процессов, возникающих в результате образования дырки на внутреннем уровне под действием рентгеновского излучения.

В настоящей работе проведены теоретические расчеты рентгеновских спектров поглощения молекулы H_2Pc в рамках основных приближений, используемых в настоящее время для теоретической интерпретации рентгеновских спектров поглощения. Для расчета электронной структуры H_2Pc использовали структурные данные по строению молекулы, полученные из баз данных Кембриджского кристаллографического центра, с последующей оптимизацией геометрии молекулы с симметрией D_{2h} . Расчеты проводили для молекул, находящихся в основном состоянии как без учета, так и с учетом рентгеновской дырки (модель $Z+1$), с использованием программного пакета Jaguar 6.0 методом теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP в расширенном базисе 6-31(TM)+G*.

Расчет рентгеновских спектров молекулы H_2Pc методом TDDFT-ZORA проводили в рамках программы ADF методом функционала плотности с использованием различных функционалов (B3LYP, SAOP, LB94) в базисе QZ4P. Предварительную оптимизацию геометрии молекулы проводили с применением функционала PW86x, PW91c в базисе TZP, показавшим свою эффективность для аналогичных систем [24]. Проведенные квантово-химические расчеты молекулы H_2Pc были использованы для интерпретации экспериментальных рентгеновских спектров поглощения H_2Pc , характеризующих энергетическое положение и парциальный атомный состав НСМО.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ H_2Pc : СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе основное внимание уделяется сравнительному анализу результатов квантово-химических расчетов, полученных в рамках стационарной (модель $Z+1$) и нестационарной теории функционала плотности в сопоставлении с экспериментальными рентгеновскими спектрами поглощения атомов углерода и азота. При проведении данного сравнения ключевым моментом являлось сопоставление экспериментальных спектров РСП атомов азота и изображенных в единой энергетической шкале относительно уровня вакуума, что позволило сопоставить

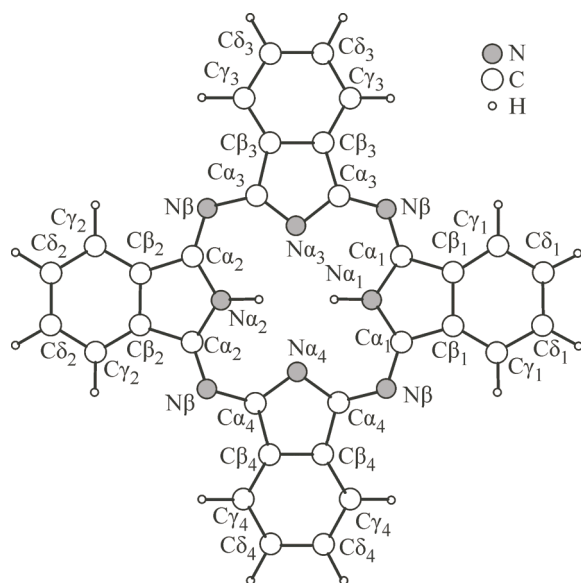


Рис. 1. Строение молекулы фталоцианина H_2Pc . Внутренний макроцикл, состоящий из восьми атомов углерода и восьми атомов азота ($C\beta_{\alpha_{1,2}}$, $C\alpha_{3,4}$, $N\alpha_{1,2}$, $N\alpha_{3,4}$ и $N\beta$), и четыре бензольных кольца на периферии ($C\beta_{1,2}$, $C\beta_{3,4}$, $C\gamma_{1,2}$, $C\gamma_{3,4}$, $C\delta_{1,2}$, $C\delta_{3,4}$)

энергетическое положение и порядок следования отдельных максимумов поглощения, проявляющихся в спектрах поглощения углерода и азота с энергетическим положением НСМО, полученных в результате теоретических расчетов, а также оценить вклады отдельных $2p$ -АО азота и углерода в соответствующие НСМО.

Расчеты молекулы H_2Pc методом ТФП в основном состоянии и в модели $(Z+1)^{N-1}$. На основе проведенных расчетов рассматривались рентгеновские переходы внутренних $1s$ -электронов на НСМО, разрешенные дипольными

правилами отбора [25]. Соответствующие переходы сопоставлялись с отдельными максимумами, проявляющимися в рентгеновских K -спектрах поглощения атомов, входящих в состав H_2Pc . При построении модельных спектров учитывалось наличие в молекуле H_2Pc неэквивалентных групп атомов азота ($N\alpha_{1,2}$, $N\alpha_{3,4}$ и $N\beta$) и атомов углерода ($C\alpha_{1,2}$, $C\alpha_{3,4}$, $C\beta_{1,2}$, $C\beta_{3,4}$, $C\gamma_{1,2}$, $C\gamma_{3,4}$, $C\delta_{1,2}$, $C\delta_{3,4}$) (рис. 1). Вследствие этого результирующие спектры строились как суперпозиция K -спектров поглощения отдельных групп атомов углерода или азота, с учетом энергетической разницы между внутренними $1s$ -уровнями неэквивалентных групп атомов углерода и азота. Интенсивность рентгеновских абсорбционных переходов в соответствующих спектрах атомов углерода или азота в рассматриваемом приближении будет пропорциональна квадратам коэффициентов $|c_{ik}|^2$, с которыми атомная орбиталь ϕ_k того или иного атома углерода ($C\alpha_{1,2}$, $C\alpha_{3,4}$, $C\beta_{1,2}$, $C\beta_{3,4}$, $C\gamma_{1,2}$, $C\gamma_{3,4}$, $C\delta_{1,2}$, $C\delta_{3,4}$) или азота ($N\alpha_{1,2}$, $N\alpha_{3,4}$ и $N\beta$) входит в состав i -ой НСМО ($\Psi_i = \sum c_{ik} \phi_k$), рентгеновский переход на которую рассматривается. Соответствующие модельные K -спектры поглощения атомов азота $K(N)$ и углерода $K(C)$, построенные на основе расчета методом ТФП без учета и с учетом внутренней рентгеновской дырки, показаны на рис. 2.

Построенные модельные спектры основываются на традиционном приближении, согласно которому при интерпретации рентгеновских спектров поглощения, возникающих при взаимодействии системы с коротковолновым электромагнитным излучением, рассматриваются только начальное и конечное состояния системы. Наличие взаимодействия электронов системы с внешним электромагнитным полем учитывается фактически только при расчете моментов спектральных переходов (дипольные, квадрупольные правила отбора).

Парциальный состав и энергетическое положение НСМО H_2Pc являются основными факторами, определяющими свойства рассматриваемых молекул. Для получения соответствующих данных необходимо сопоставить экспериментальные РСП спектры азота и углерода, изображенные в единой энергетической шкале относительно уровня вакуума, что позволяет на основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектров определить порядок следования МО и наличие вкладов АО тех или иных атомов молекулы в НСМО.

В табл. 1 приведены теоретические энергии $1s$ -уровней атомов, входящих в состав H_2Pc , полученные при расчете молекулы в основном состоянии и в модели $Z+1$. Из табл. 1 видно, что атомы углерода внутреннего макроцикла H_2Pc ($C\alpha$) можно разделить на две неэквивалентные группы атомов углерода соседних пиррольных колец $C\alpha_{(1,2)}$ и $C\alpha_{(3,4)}$ (см. рис. 1), энергетическая разница $1s$ -уровней которых равна $\sim 0,5$ эВ. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае атомов $C\beta$, для которых энергетическая разница между атомами углерода соседних пиррольных колец примерно равна $\sim 0,3$ эВ. Периферийные атомы углерода $C\gamma, \delta$ практически эквива-

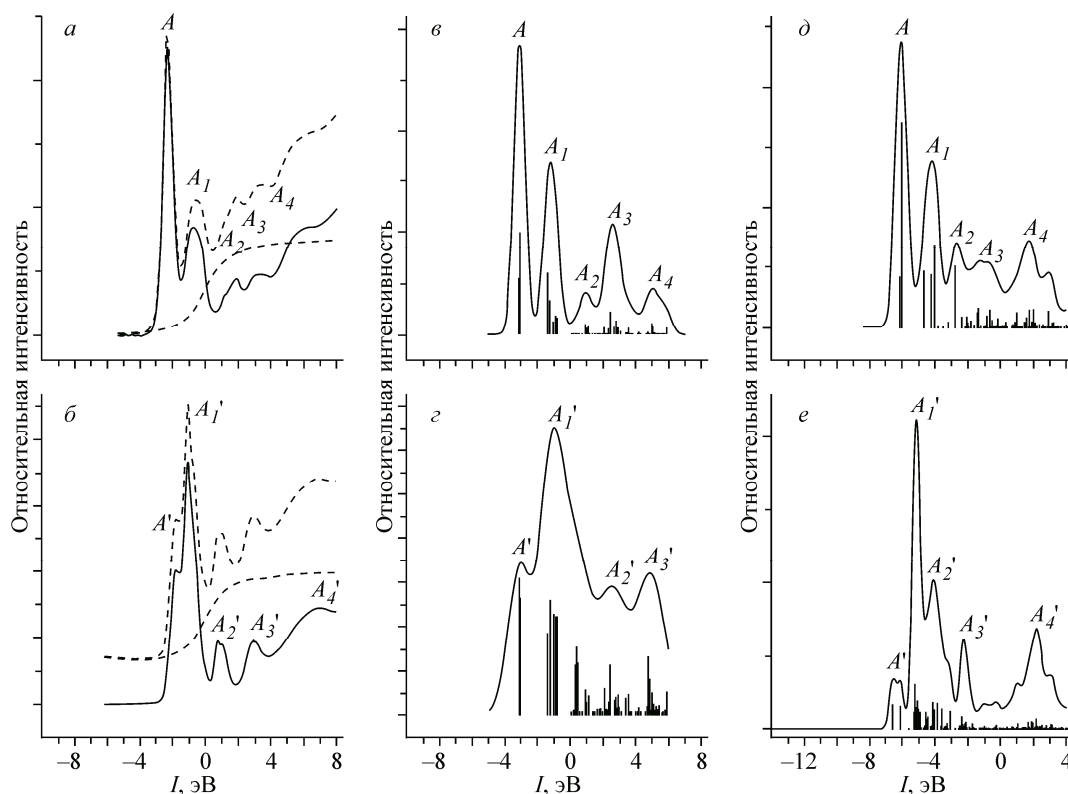


Рис. 2. Рентгеновские экспериментальные K -спектры поглощения азота (a) и углерода ($б$) H_2Pc . Теоретические K -спектры поглощения азота и углерода, рассчитанные в основном состоянии ($в, з$) и в модели $Z+1$ ($д, е$)

лентны друг другу в составе одного бензольного кольца, однако энергетическая разница между атомами $C\gamma, \delta$ соседних бензольных колец $\sim 0,2$ эВ. Таким образом, согласно расчетам основного состояния и с использованием приближения $Z+1$, в H_2Pc можно выделить следующие неэквивалентные группы атомов углерода: $C\alpha_{(1,2)}$, $C\alpha_{(3,4)}$, $C\beta_{(1,2)}$, $C\beta_{(3,4)}$, $C\gamma_{(1,2)}$, $C\gamma_{(3,4)}$, $C\delta_{(1,2)}$, $C\delta_{(3,4)}$ (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Теоретические энергии $1s$ -уровней атомов, входящих в состав H_2Pc ,
взятые из расчета основного состояния молекулы

H_2Pc	Энергия, эВ							
	$C\alpha_{(1,2)}$	$C\alpha_{(3,4)}$	$C\beta_{(1,2)}$	$C\beta_{(3,4)}$	$C\gamma_{(1,2)}$	$C\gamma_{(3,4)}$	$C\delta_{(1,2)}$	$C\delta_{(3,4)}$
$C(1s)$ (осн. сост.)	279,84	279,36	277,54	277,95	277,62	277,86	277,6	277,82
$\Delta E_{C\alpha(1-x)}$ (осн. сост.)	0	0,48	2,3	1,89	2,22	1,98	2,24	2,02
$\Delta E_{C\alpha(1-x)}(Z+1)$	0	0,49	1,00	1,33	0,88	1,06	0,98	1,12
	$N\alpha_{(1,2)}$		$N\alpha_{(3,4)}$			$N\beta$		
$N(1s)$ (осн. сост.)	391,72		390,07			390,44		
$\Delta E_{N\alpha(1,2-y)}$ (осн. сост.)	0		1,65			1,28		
$\Delta E_{N\alpha(1,2-y)}(Z+1)$	0		1,7			0,62		

Примечание. x — энергии $1s$ -уровней атомов углерода $C\alpha_{(3,4)}$, $C\beta_{(1,2)}$, $C\beta_{(3,4)}$, $C\gamma_{(1,2)}$, $C\gamma_{(3,4)}$, $C\delta_{(1,2)}$, $C\delta_{(3,4)}$, y — энергии $1s$ -уровней атомов азота $N\alpha_{(1,2)}$, $N\alpha_{(3,4)}$, $N\beta$.

По сравнению с атомами углерода энергетическое положение $1s$ -линии атомов азота более чувствительно к влиянию внутренних атомов водорода, что проявляется в существенной разнице $1s$ -уровней атомов азота соседних пиррольных колец ($N\alpha_{(1,2)}$, $N\alpha_{(3,4)}$), равной $\sim 1,65$ эВ (см. табл. 1). Энергетическое положение $1s$ -уровней атомов азота (390,07 и 390,44 эВ), не связанных с атомами водорода (соответствующая разница, согласно расчету молекулы в основном состоянии, не превышает 0,4 эВ), что также указывает на локализацию атомов водорода у внутрициклических атомов азота. Таким образом, в H_2Pc можно выделить три неэквивалентные группы азота ($N\alpha_{(1,2)}$, $N\alpha_{(3,4)}$, $N\beta$) (см. табл. 1).

На рис. 2 представлены экспериментальные рентгеновские K -спектры поглощения азота (а) и углерода (б), а также теоретические спектры поглощения, полученные на основе расчета плотности электронных состояний H_2Pc в основном состоянии (в, г) и с учетом дырки (модель $Z+1$) (д, е). Суммарные теоретические спектры поглощения азота и углерода, полученные из расчета основного состояния и в модели $Z+1$, представляют собой суперпозицию вкладов от каждого неэквивалентного атома азота и углерода ($C\alpha_{(1,2)}$, $C\alpha_{(3,4)}$, $C\beta_{(1,2)}$, $C\beta_{(3,4)}$, $C\gamma_{(1,2)}$, $C\gamma_{(3,4)}$, $C\delta_{(1,2)}$, $C\delta_{(3,4)}$, $N\alpha_{(1,2)}$, $N\alpha_{(3,4)}$, $N\beta$) с учетом поправки на энергетическую разницу $1s$ -уровней всех неэквивалентных групп атомов H_2Pc (см. табл. 1).

Сопоставляя экспериментальные K -спектры азота и углерода (см. рис. 2), можно видеть, что максимум A в K -спектре азота не имеет соответствующих аналогов в K -спектре углерода, что указывает на преобладающий вклад $2p$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$ в граничные НСМО. Следующая НСМО (A') состоит в основном из $2p$ -АО $C\alpha$ атомов углерода (см. рис. 2, б).

Совмещение предела ионизации атомов углерода $C\alpha$ с уровнем вакуума в K -спектре поглощения атомов азота $N\alpha_{(1,2)}$ показывает, что МО с вкладом $2p$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$ (пик A_1 , см. рис. 2, а) совпадают с расположением высокоинтенсивного максимума A'_1 в K -спектре поглощения $C\alpha$. Первые НСМО с участием $2p$ -АО атомов углерода $C\beta\gamma\delta$ располагаются на 1,4 эВ [26] выше начала K -края поглощения углерода, смещенного на величину энергии $1s$ -уровня $C\alpha$, что также совпадает с местоположением пика A'_1 (см. рис. 2, б). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае K -края поглощения азота, где первые НСМО с участием атомов азота $N\alpha_{(3,4)}$, $N\beta$ (399,1 эВ) находятся вблизи значений энергии связи $-1,0$ эВ (пик A_1 на рис. 2, а). На этом основании можно сделать вывод, что соответствующие МО состоят из $2p$ -АО атомов углерода и азота всех неэквивалентных групп, входящих в состав H_2Pc .

Таким образом, проведенное сопоставление экспериментальных рентгеновских K -краев поглощения азота и углерода показывает, что граничные НСМО построены в основном из $2p$ -АО $N\alpha$, далее следуют свободные МО, в которые вносят основной вклад $2p$ -АО $C\alpha$ атомов углерода. Следующие НСМО включают вклады АО всех атомов, входящих в состав данного соединения, с различной степенью участия. Свободные МО, примыкающие к уровню вакуума, построены в основном из $2p$ -АО атомов углерода, входящих в состав периферийных бензольных колец ($C\beta, \gamma, \delta$) H_2Pc . Структура K -спектров поглощения углерода и азота, находящаяся выше рассмотренных НСМО, обусловлена процессами рассеяния выбитого рентгеноэлектрона на атомах ближайшего окружения, и в рамках настоящей работы не рассматривается.

Наряду с экспериментальными спектрами поглощения на рис. 2 представлены модельные K -спектры поглощения азота и углерода, рассчитанные в программе Jaguar 6.0 методом функционала плотности в основном состоянии (см. рис. 2, в, г) и в приближении $Z+1$ (см. рис. 2, д, е) соответственно. Спектры построены с учетом вкладов всех неэквивалентных групп атомов углерода и азота. Энергетическое положение и интенсивность переходов на отдельные НСМО на рис. 2 представлены в виде отдельных вертикальных линий. При построении результирующего спектра соответствующие переходы представлены в виде спектральных линий Лоренцевой формы с полушириной $\sim 0,4$ эВ.

Согласно проведенным теоретическим расчетам электронной структуры H_2Pc в основном состоянии, НСМО ($-3,1$ эВ) соответствует МО симметрии b_{2g} , основной вклад в которую вносят $2p_{\pi}$ -АО углерода групп $C\alpha$ и $C\beta$ (см. рис. 2, г, пик A') и $2p_{\pi}$ -АО азота $N\alpha_{(1,2)}$ и $N\beta$ (см. рис. 2, в, пик A). Пики A_1 и A'_1 (см. рис. 2, в и г) связаны с МО, которые построены из $2p_{\pi}$ -АО всех ато-

мов, входящих в состав соединения. Вклад $2p$ -АО атомов углерода в граничные НСМО, находящиеся в энергетическом интервале $-3,1 \div 0,8$ эВ, варьируется в диапазоне $38 \div 62$ %. Последующие пики (см. рис. 2, *в, з*) характеризуют $2p_{\pi}$ -АО атомов всех неэквивалентных групп. Сопоставление структуры экспериментального и теоретического РСП спектров H_2Pc показывает значительное расхождение структуры спектров углерода (см. рис. 2, *б, з*), из чего следует, что расчет в основном состоянии — достаточно грубый метод для моделирования предкраевых особенностей спектров. С этой точки зрения расчет в модели $Z+1$, который позволяет учитывать эффекты, возникающие при фотоионизации атомов, является более корректным.

Согласно теоретическому расчету в модели $Z+1$ основной вклад в граничные НСМО с энергией $-6,00$ эВ вносят $2p_{\pi}$ -АО атомов азота $N\beta$ (~ 34 %) (пик A , см. рис. 2, *д*). Ближайшие МО со значительным вкладом атомов углерода располагаются на $0,4$ эВ глубже и характеризуются $2p_{\pi}$ -АО атомов углерода Ca ($-6,38$ эВ). Пик A'_1 (см. рис. 2, *е*) отвечает за НСМО, которые локализируются исключительно на атомах углеродах (20 — 61 %). Далее следует НСМО со значительным вкладом $2p_{\pi}$ -АО атомов азота (~ 10 %) (пик A_1 , см. рис. 2, *д*). Следующие НСМО $-4,6 \div 4$ эВ (пики A_2 — A_4 , A'_2 — A'_4 , см. рис. 2, *д, е*) соответствуют спектральным особенностям экспериментальных спектров поглощения (см. рис. 2, *а, б*) с энергией выше предела ионизации. Согласно расчету в модели $Z+1$, данные МО имеют орбитали как π -, так и σ -типа всех неэквивалентных групп атомов азота и углерода, со значительным участием $2p$ -АО групп атомов $N\alpha_{(1,2)}$ и Ca .

В данном приближении удалось воспроизвести все основные особенности экспериментальных спектров (пики A — A_4 , A' — A'_4 , см. рис. 2, *д, е*), за исключением максимума A_1 РСП спектра азота (см. рис. 2, *д*) и пиков A' , A'_2 РСП спектра углерода (см. рис. 2, *е*), отношение интенсивностей которых $I_{\text{теор}}(A')/I_{\text{теор}}(A'_1)$ в $3,4$ раза меньше, а $I_{\text{теор}}(A'_2)/I_{\text{теор}}(A'_1)$ и $I_{\text{теор}}(A_1)/I_{\text{теор}}(A)$ в 2 раза больше соответствующих экспериментальных значений. Относительное энергетическое положение основных максимумов теоретических спектров, рассчитанных методом ТФП в модели $Z+1$, также демонстрирует высокую степень согласия с экспериментальными спектрами, за исключением разницы положений пиков A'_1 и A'_2 (см. рис. 2, *е*), которая в 2 раза меньше соответствующего экспериментального значения. В результате сопоставления экспериментальных и теоретических спектров азота и углерода H_2Pc наблюдается высокая степень соответствия между экспериментальными и теоретическими данными по относительному энергетическому положению и интенсивностям основных спектральных особенностей рассматриваемых спектров, что указывает на высокую эффективность расчета НСМО в рамках ТФП с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP в модели $Z+1$.

Таким образом, комплексный теоретический и экспериментальный анализ тонкой структуры спектров поглощения показывает, что преобладающий вклад в НСМО вносят $2p_{\pi}$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$ и Ca . Граничная НСМО находится при энергии $-2,3$ эВ, основной вклад в которую вносят $2p_{\pi}$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$.

Расчет молекулы H_2Pc методом TDDFT. В последнее время для расчета возмущенных состояний молекул и комплексов разработан вариант метода функционала плотности — нестационарная теория функционала плотности [14]. Эта теория рассматривает отклик системы на меняющееся во времени внешнее возмущение. Именно к этому классу явлений относится поглощение света молекулярной системы. Вероятность поглощения определяется мнимой компонентой диэлектрической поляризуемости системы, которая, в свою очередь, связана с реакцией (откликом) электронной плотности на внешнее возмущение. По своему смыслу эта теория близка к методу конфигурационного взаимодействия в приближении однократных возбуждений.

На рис. 3 представлены рентгеновские K -спектры поглощения азота (*а, в, д, ж*) и углерода (*б, г, е, з*) для H_2Pc : экспериментальные РСП спектры (*а, б*) и соответствующие теоретические K -спектры поглощения, полученные с помощью программы ADFview и рассчитанные методом TDDFT при использовании функционалов LB94 (*в, г*), B3LYP (*д, е*) и SAOP (*ж, з*).

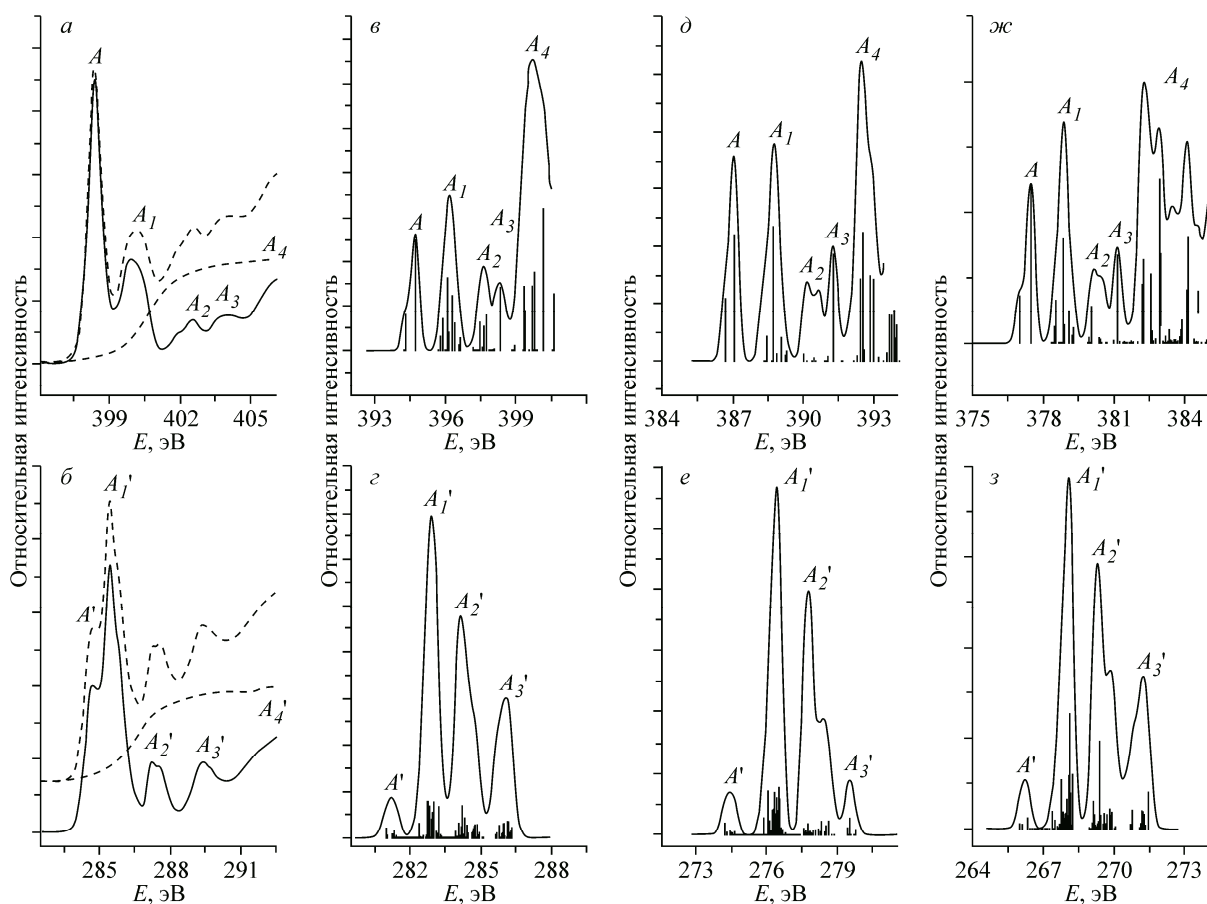


Рис. 3. Рентгеновские K -спектры поглощения азота (вверху) и углерода (внизу) для H_2Pc : экспериментальные PCP спектры ($a, б$) и соответствующие теоретические K -спектры поглощения, рассчитанные методом TDDFT при использовании функционалов LB94 ($в, з$), B3LYP ($д, е$) и SAOP ($ж, з$)

Из рисунка видно, что предкраевые структуры спектров поглощения азота и углерода H_2Pc , рассчитанные методом TDDFT при использовании разных функционалов, незначительно отличаются друг от друга. В теоретических спектрах поглощения азота основной пик A (см. рис. 3, $в, д, ж$) характеризуется переходами ($2b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}, 1b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$) с преимущественным вкладом атомов азота $N\beta$ (23,0 %). Следующий пик A_1 (см. рис. 3, $в, д, ж$) характеризуется значительным количеством переходов со всех неэквивалентных атомов азота с преобладающим вкладом атомов $N\beta$ ($1b_{1g} \rightarrow 5a_u$) и превышает по интенсивности основной пик A в 1,5 раза, в то время как в экспериментальном спектре интенсивность пика A_1 значительно меньше интенсивности пика A ($A_1/A \sim 0,3$). Пик A_2 (см. рис. 3, $а, в, д, ж$) относится к атомам азота $N\alpha$, и для теоретических спектров в зависимости от выбранного функционала характеризуется переходами $1a_g \rightarrow 8b_{1u}, 1b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}, 3a_g \rightarrow 10b_{1u}$ (см. рис. 3, $в$), $2b_{2u} \rightarrow 8b_{3g}$ (см. рис. 3, $д$) и $1a_g \rightarrow 8b_{1u}$ (см. рис. 3, $ж$). Расчетные данные позволяют предположить, что пик A_3 связан с единственным возбуждением $1b_{1g} \rightarrow 7a_u$, при этом орбиталь $7a_u$ локализована на $N\beta$ атомах азота. Область спектра, относящаяся к пику A_4 , соответствует валентно-ридберговским переходам $1s^N \rightarrow \sigma^*$ [21], и, как видно из сопоставления экспериментальных и теоретических спектров (см. рис. 3, $а, в, д, ж$), используемый метод расчета изолированной молекулы H_2Pc не позволяет с необходимой точностью описать возможные спектральные переходы в данной области энергий.

В теоретических спектрах поглощения углерода H_2Pc (см. рис. 3, $з, е, з$), полученных методом TDDFT на основе трех различных функционалов, можно выделить по меньшей мере четыре основных компонента — пики A', A_1', A_2', A_3' . В данных спектрах наблюдается высокая сте-

Т а б л и ц а 2

Энергии перехода и сила осциллятора для К-края поглощения углерода H₂Рс,
рассчитанные методом TDDFT

Пик	Энергия, эВ	Симм. исх. → кон. МО	Вклад АО в исх. → кон. МО	$f \times 10^3$
1	2	3	4	5
LB94				
A'_1	280,98	$10b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	9,4
	281,28	$6b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2), N\beta$	7,1
	281,40	$5b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2), N\beta$	12,0
A'	282,39	$9b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	15,0
	282,40	$8b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	12,1
	282,64	$6b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	11,6
	282,73	$4b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	38,8
	282,76	$8a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	26,4
	282,78	$7a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	33,2
	282,79	$4b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	19,4
	282,91	$11a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	19,4
	282,92	$10a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	23,1
	282,93	$9a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	27,0
	282,96	$10b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	22,2
	282,96	$7b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	27,9
	282,97	$9b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	23,9
	282,98	$6b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	39,1
	282,98	$8b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	28,5
	283,19	$3b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	12,9
283,22	$3b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2), N\beta$	32,9	
A'_2	283,95	$8b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	27,8
	284,04	$10b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	15,5
	284,05	$9b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	55,2
	284,19	$6b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	33,9
	284,29	$5b_{2u} \rightarrow 8b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta$	21,9
	284,34	$4b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	14,6
	284,42	$11a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha(1), N\alpha(2)$	12,9
	284,63	$8b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\beta$	31,9
	284,71	$4a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	13,3
	284,82	$6a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha$	13,4
	284,87	$6b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\beta$	16,4
A'_3	285,62	$9b_{3u} \rightarrow 9b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha(1), N\beta$	10,4
	285,79	$4b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	13,2
	285,97	$10b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha(1), N\beta$	15,0
	286,03	$5b_{3u} \rightarrow 9b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	11,2
	286,11	$3b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta$	17,7
	286,16	$2b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta$	12,8
	286,16	$5a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha$	17,2
	286,22	$7b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2), N\beta$	10,5

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
B3LYP				
A'_1	274,19	$10b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	8,6
	274,52	$6b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2), N\beta$	6,4
	274,61	$5b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2), N\beta$	11,2
A'	275,86	$9b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	13,3
	275,87	$8b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	12,9
	276,04	$4b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	34,7
	276,11	$6b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	11,2
	276,25	$8a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na$	20,8
	276,25	$4b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	17,9
	276,30	$7a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na$	34,1
	276,38	$11a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	17,3
	276,39	$10a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	14,7
	276,43	$9a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	29,3
	276,44	$10b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	19,6
	276,45	$7b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	21,1
	276,45	$9b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	14,9
	276,49	$8b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	30,7
	276,50	$6b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	38,3
	276,51	$3b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	11,7
	276,54	$3b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2), N\beta$	29,0
A'_2	277,59	$8b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	26,2
	277,67	$9b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1)$	46,6
	277,78	$7b_{2u} \rightarrow 8b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	39,5
	277,82	$6b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	25,8
	277,93	$5b_{2u} \rightarrow 8b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2)$	19,2
	277,97	$4b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta$	12,7
	278,22	$11a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, Na$	10,4
	278,32	$4a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na$	10,5
	278,44	$8b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	21,7
	278,61	$6a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, Na$	10,6
	278,67	$6b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	14,1
A'_3	279,44	$3b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\delta$	5,3
	279,52	$4b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1)$	13,3
	279,67	$9b_{3u} \rightarrow 9b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	6,9
	279,52	$4b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1)$	13,3
SAOP				
A'_1	266,29	$6b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2), N\beta$	5,8
	266,33	$5b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(2), N\beta$	8,0
A'	267,37	$9b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	9,5
	267,72	$4b_{1g} \rightarrow 5a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\delta, N\beta$	8,8
	267,74	$4b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na(1), N\beta$	26,7
	267,78	$8a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, Na$	9,4

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5
	267,82	$6a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	6,1
	267,84	$7a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	5,1
	267,88	$10b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	8,4
	267,96	$7b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	12,7
	267,98	$9b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	16,5
	268,01	$5b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	7,6
	268,06	$6b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	29,7
	268,11	$8b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	63,2
	268,15	$7a_g \rightarrow 9b_{1u}$	$C\gamma \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2)$	19,3
	268,22	$3b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(2), N\beta$	29,5
	269,08	$10b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	8,2
A'_2	269,09	$7b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\delta$	14,6
	269,22	$9b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	39,0
	269,34	$4b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta$	12,4
	269,36	$6b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta$	48,0
	269,40	$5b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	7,6
	269,56	$11a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha$	7,8
	269,68	$4a_g \rightarrow 8b_{1u}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha$	7,6
	269,80	$7b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	18,6
	269,81	$8b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	10,5
	269,91	$6a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha$	9,0
	269,99	$6b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	18,5
A'_3	270,90	$9b_{3u} \rightarrow 9b_{2g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\alpha(1), N\beta$	8,2
	270,79	$4b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	10,3
	271,16	$10b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}$	$C\beta \rightarrow C\alpha\beta, N\alpha(2), N\beta$	7,4
	271,18	$2b_{1g} \rightarrow 6a_u$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\delta$	9,8
	271,25	$3b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma\delta, N\alpha(1)$	9,4
	271,27	$5a_g \rightarrow 10b_{1u}$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha$	8,1
	271,42	$7b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}$	$C\delta \rightarrow C\alpha\beta\gamma, N\alpha(2), N\beta$	7,4
	271,44	$3b_{1g} \rightarrow 7a_u$	$C\alpha \rightarrow C\alpha\gamma\delta, N\beta$	19,6

пень подобия предкраевой структуры, но имеются существенные различия в более высокоэнергетической области спектра (пики A'_2 и A'_3). Для более детального анализа структуры спектра, необходимо сопоставить теоретические энергии возбуждений и силы осцилляторов для всех возможных переходов в $C1s$ -спектре H_2Pc , представленные в табл. 2. Из таблицы видно, что выбор функционала незначительно сказывается на структуре начальной области K -края поглощения углерода (пики A' и A'_1 на рис. 3, z , e , z). Пик A' соответствуют в основном переходы $5b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$ и $10b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$, которые происходят с атомов углерода $C\beta$ преимущественно на атомы углерода $C\alpha$ внутреннего макроцикла. Пик A'_1 , имеющий наибольшую интенсивность, включает значительное количество переходов. Можно выделить несколько из них, которые имеют наибольшую силу осциллятора и характерны для всех трех функционалов: $4b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$, $8a_g \rightarrow 8b_{1u}$, $7a_g \rightarrow 8b_{1u}$, $9a_g \rightarrow 9b_{1u}$, $7b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$, $8b_{2u} \rightarrow 7b_{3g}$, $6b_{3u} \rightarrow 7b_{2g}$, $3b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$. В данном случае переход осуществляется главным образом на периферийные атомы углерода $C\gamma$ (см. табл. 2), а максимальная сила осциллятора достигает $40,0 \cdot 10^{-3}$.

Как показано на рис. 3, *з, е, з*, выбор функционала расчета существенно сказывается на высокоэнергетической структуре спектра поглощения углерода (пики A'_2 и A'_3). Наилучшее согласие экспериментального и теоретического контуров спектров углерода в данной области наблюдается при расчете с использованием функционала LB94 (см. рис. 3, *з*). В данном случае относительная энергетическая разница между двумя основными компонентами A'_2 и A'_3 теоретического спектра ($\sim 1,3$ эВ) коррелирует с экспериментальными данными ($\sim 1,9$ эВ). Согласно данному расчету основной вклад в пик A'_2 вносят АО периферийных атомов углерода C δ ($8b_{1g} \rightarrow 6a_u, 9b_{3u} \rightarrow 8b_{2g}, 5b_{2u} \rightarrow 8b_{3g}, 6b_{1g} \rightarrow 6a_u, 8b_{1g} \rightarrow 7a_u$). Максимальная сила осциллятора достигает $55,2 \cdot 10^{-3}$. Пикам A'_3 соответствуют переходы $10b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}, 3b_{2u} \rightarrow 9b_{3g}, 5a_g \rightarrow 10b_{1u}$ с преобладающим вкладом в соответствующие МО атомов углерода внутреннего макроцикла (C α).

Необходимо отметить, что абсолютные энергии абсорбционных переходов для экспериментальных и теоретических *K*-спектров поглощения углерода H₂Pc существенно отличаются. Расчет с помощью функционала LB94 показывает минимальную разницу абсолютных энергий ($\sim 2,4$ эВ) молекулярных уровней, определенных из экспериментальных и теоретических спектров поглощения. Данная величина для функционала B3LYP достигает 9,0 эВ, а максимальное отклонение энергий наблюдается в случае расчета с помощью функционала SAOP, где сдвиг превышает 17 эВ (см. рис. 3, *б*, $E_{\text{эксп}}^{A'} - E_{\text{теор}}^{A'} = 285,4 - 268,0$). Помимо отличий в абсолютных энергиях уровней НСМО, получаемых из рассмотрения экспериментальных и теоретических спектров, существует значительная разница в относительных энергетических положениях основных максимумов теоретических и экспериментальных *K*-спектров поглощения H₂Pc. Так, расчет методом TDDFT с функционалом LB94 показывает существенную разницу экспериментальных и теоретических данных в высокоэнергетической области РСП спектра азота, где теоретические значения разности относительного энергетического положения пиков A_2, A_3, A_4 примерно в 2 раза меньше по сравнению с экспериментальными (см. рис. 3, *а, в*). В предкраевой структуре РСП спектра азота (см. рис. 3, *а, в, д, ж*) наблюдается схожесть экспериментальных и теоретических данных ($A - A_1 \sim 1,5$ эВ). Для РСП спектров углерода характерна обратная тенденция. Различие теоретических значений энергий максимумов предкраевой структуры ($A' - A'_1$) примерно в 2 раза превышает соответствующие экспериментальные данные, а относительное энергетическое положение пиков A'_2, A'_3, A'_4 согласуется достаточно удовлетворительно.

Дополнительным критерием соответствия структур экспериментальных и теоретических спектров может служить соотношение интенсивностей основных максимумов. Сопоставление этих величин для экспериментального (см. рис. 3, *а*) и теоретического РСП спектра азота (см. рис. 3, *в*), рассчитанного методом TDDFT с функционалом LB94, дает существенное отличие. Так, в экспериментальном спектре азота отношение интенсивностей пиков A_1 и A равно $I_{\text{эксп}}(A_1)/I_{\text{эксп}}(A) \sim 0,34$, тогда как в теоретическом спектре — $I_{\text{теор}}(A_1)/I_{\text{теор}}(A) \sim 1,46$. Отношения $I_{\text{теор}}(A_2, A_3, A_4)/I_{\text{теор}}(A)$ в 4–8 раз больше, чем отношения $I_{\text{эксп}}(A_2, A_3, A_4)/I_{\text{эксп}}(A)$. При сопоставлении РСП спектров углерода (см. рис. 3, *б* и *з*) также наблюдаются существенные различия: $I_{\text{теор}}(A')/I_{\text{теор}}(A'_1)$ в 4,5 раза меньше $I_{\text{эксп}}(A')/I_{\text{эксп}}(A'_1)$, а $I_{\text{теор}}(A'_2$ или $A'_3)/I_{\text{теор}}(A'_1)$ в 2 раза превышает соответствующие экспериментальные соотношения.

Таким образом, использование метода TDDFT для расчета спектров поглощения азота и углерода H₂Pc с помощью различных функционалов SAOP, B3LYP и LB94 показывает удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных спектров по энергетическому положению и интенсивности.

Детальный анализ экспериментальных спектров поглощения азота и углерода с привлечением метода TDDFT показывает, что преобладающий вклад в НСМО вносят АО атомов азота N β и периферийных атомов углерода C γ, δ . Граничная НСМО характеризуется переходами на атомы азота N β ($2b_{2u} \rightarrow 6b_{3g}$) и на атомы углерода C α ($10b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$). Эти теоретические резуль-

таты идентичны тем, что получены ранее для H_2Pc другими авторами, выполненные также методом TDDFT в функционалах VWN и LB94 [21, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано электронное строение НСМО молекулы H_2Pc с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических расчетов, выполненных в стационарной и нестационарной теориях функционала плотности. Расчет НСМО H_2Pc методом TDDFT с функционалами LB94, SAOP, B3LYP показал, что преобладающий вклад в НСМО вносят АО атомов азота $N\beta$ и периферийных атомов углерода $C\gamma, \delta$. Сопоставление относительного энергетического положения и интенсивности основных максимумов экспериментальных и соответствующих теоретических РСП спектров азота и углерода демонстрирует удовлетворительное согласие по энергетическому положению и существенное несоответствие по интенсивности пиков (в 2—8 раз). С этой точки зрения расчет методом ТФП в модели $Z+1$ является более корректным для моделирования РСП спектров, так как обеспечивает высокую степень совпадения интенсивностей и относительных энергетических положений расчетных спектральных особенностей с экспериментальными особенностями РСП спектров азота и углерода H_2Pc . Комплексный экспериментальный и теоретический (ТФП в модели $Z+1$) анализ тонкой структуры спектров поглощения показал, что преобладающий вклад в НСМО вносят $2p_\pi$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$ и $S\alpha$. Граничная НСМО находится при энергии $-2,3$ эВ, которая характеризуется $2p_\pi$ -АО атомов $N\alpha_{(1,2)}$.

Авторы работы выражают благодарность администрации синхротрона BESSY II, принадлежащего HZB-Berlin, а также координаторам Российско-Германской лаборатории синхротрона BESSY и А.В. Окоутрубу, Ю.В. Федосеевой за помощь в получении спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hiramoto M., Kubo M., Shinmura Y., Ishiyama N., Kaji T., Sakai K., Ohno T., Izaki M. // *Electronics*. – 2014. – 3. – P. 351 – 380.
2. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. // *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2010. – 14. – P. 759 – 792.
3. Yuto Tomita. *Alternative transparent electrodes for organic light emitting diodes*. – Dresden, 2008.
4. Kanno H. *High-efficiency organic electroluminescent devices*. – Tokyo: The university of Tokyo, 2006.
5. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. *Handbook of porphyrin science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine (Volume 6)*. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2010.
6. Мазалов Л.Н. *Рентгеновские спектры*. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
7. Zeller R. // *Z. Phys. B: Condens. Matter*. – 1988. – 72. – P. 79 – 85.
8. Дороган И.В. // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. – 2007. – 51, № 5. – С. 91 – 98.
9. Чижев Ю.В. *Молекулярная фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом теории функционала плотности π -комплексов хрома и железа*. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – УФА: НФМК УНЦ РАН, 2009.
10. Крауклис И.В., Чижев Ю.В. // *Оптика и спектроскопия*. – 2004. – 96(1). – С. 55 – 64.
11. Крауклис И.В., Чижев Ю.В. // *Оптика и спектроскопия*. – 2005. – 98(3). – С. 379 – 385.
12. Крауклис И.В. *Фотоэлектронная спектроскопия и квантово-химические расчеты в приближении теории функционала плотности железотрикарбонильных комплексов*. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2006.
13. Gaiduk A.P. *Theory of Model Kohn-Sham Potentials and its Applications*. Electronic Thesis and Dissertation Repository, 2013.
14. van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Baerends E.J. // *Computer Phys. Commun.* – 1999. – 118. – P. 119 – 138.
15. Casida M.E. In: *Recent Advances in Density functional methods, Part I* / Ed. D.P. Chong. – Singapore: World Scientific, 1995.
16. Krasnikov S.A., Preobrajenski A.B., Sergeeva N.N. et al. // *Chem. Phys.* – 2007. – 332. – P. 318 – 324.
17. Cook P., Liu X., Yang W., Himpsel F. // *J. Chem. Phys.* – 2009. – 131. – P. 194701 (1—10).
18. Evangelista F., Carravetta V., Stefani G. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – 126. – P. 124709 (1—10).

19. Müller K., Richter M., Friedrich D., Paloumpa I., Kramm U.I., Schmeißer D. // *Solid State Ionics*. – 2012. – **216**. – P. 78 – 82.
20. Семушкина Г.И. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование электронной структуры фталоцианинов переходных металлов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск: ИНХ, 2014.
21. De Francesco R., Stener M., Fronzoni G. // *J. Phys. Chem. A*. – 2012. – **116**. – P. 2885 – 2894.
22. Nardi M.V., Detto F., Aversa L., Verucchi R. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – **15**. – P. 12864 – 12881.
23. Shariati M.N. Electronic and geometric structure of phthalocyanines on Metals. *Acta Universitatis Upsalensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, 2012.
24. Zhang Y., Wang S., Demasi A. et al. // *J. Mater. Chem.* – 2008. – **18**. – P. 1792 – 1798.
25. Junko Yano, Vittal K. Yachandra // *Photosynth. Res.* – 2009. – **102**. – P. 241 – 254.
26. Семушкина Г.И., Мазалов Л.Н., Лаврухина С.А., Басова Т.В., Гуляев Р.В. // *Журн. структур. химии*. – 2015. – **56**, № 3. – С. 556 – 564.