

Расчет потенциала ионизации фталоцианинатов цинка и графена на поверхности диэлектриков*

Д. Ю. Куранов, Т. А. Андреева, М. Е. Бедрина

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Куранов Д. Ю., Андреева Т. А., Бедрина М. Е. Расчет потенциала ионизации фталоцианинатов цинка и графена на поверхности диэлектриков // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2022. Т. 18. Вып. 1. С. 52–62. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2022.104>

Предложена математическая модель расчета потенциалов ионизации молекул на поверхности диэлектриков с целью количественной оценки изменения электронных характеристик материалов на подложке. Полупроводниковые и фотоэлектронные свойства наносистем на базе производных фталоцианина обусловлены электронной структурой молекул. На основе молекулы фталоцианината цинка $ZnC_{32}N_8H_{16}$ построены модельные структуры, которые увеличивают эту молекулу за счет присоединения бензольных колец $ZnC_{48}N_8H_{24}$, $ZnC_{64}N_8H_{32}$, и модель, имитирующая пленочную структуру $Zn_4C_{120}N_{32}H_{48}$. Графен рассматривался как наноструктура, моделирующая фрагмент мономерной пленки. Рассчитаны потенциалы ионизации этих соединений на поверхности оксида магния, хлорида натрия и кремния. В присутствии подложки потенциалы ионизации всех наноструктур понижаются, при этом значения поверхностных потенциалов ионизации остаются принципиально разными для всех соединений. Соединение $ZnC_{64}N_8H_{32}$, напыленное на поверхность, проявляет лучшие фотоэлектронные свойства, его поверхностный потенциал ионизации сравним с потенциалом графена.

Ключевые слова: фталоцианинат цинка, графен, структура, диэлектрик, поверхность, потенциал ионизации.

1. Введение. В работе предложена квантово-механическая математическая модель расчета взаимодействия многоцентрковой многозарядной системы с диэлектриками и металлом с целью количественной оценки изменения электронных характеристик органических и неорганических материалов на подложке. Она позволяет прогнозировать фотохимические и фотоэлектронные свойства веществ, электрофизические свойства полупроводников, а также изменения этих свойств при взаимодействии с поверхностью. Данная методика применима к сложным наноструктурам, состоящим из различных атомов. Разработка подобной модели актуальна в связи с развитием инновационных технологий в микроэлектронике и энергетике [1]. Фталоцианины — красители, безопасные с точки зрения экологии, имеют многочисленные оптические и электрические применения в органической электронике, они успешны при создании различных оптоэлектронных устройств [2]. В последние годы фталоцианины используются также в записывающих устройствах (CD/R), газовых сенсорах, жидкокристаллических дисплеях и как поглотители излучения в органических солнечных ячейках [3–5]. Ряд производных фталоцианина служат сенсбилизаторами в препаратах для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [6]. Макроциклические

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-01086).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2022

фталоцианиновые лиганды способны координировать ионы большинства элементов периодической таблицы, образуя металлфталоцианинаты, перспективность применения которых обусловлена следующим: технология изготовления приборов на их основе значительно проще и экономичнее, чем на неорганических полупроводниках; подложками при производстве слоев металлофталоцианинатов могут быть дешевые, гибкие материалы; нет ограничений по площади при создании солнечных элементов. Новые материалы, обладающие фотопроводимостью, возбуждаемой в видимой области спектра, открывают широкие возможности их применения в солнечной энергетике [7]. В работе [8] обобщены последние достижения в использовании порфиринов, фталоцианинов и родственных соединений как компонентов солнечных элементов, включая органические молекулярные солнечные элементы. Изучены оптические свойства тонких пленок фталоцианината цинка, полученных методом осаждения из газовой фазы, они сильно поглощают свет в видимой области спектра и имеют характерные максимумы полос поглощения [9]. Наноструктуры фталоцианината цинка синтезированы на однослойных кремниевых подложках с графеновым покрытием в широком диапазоне условий и исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Показано, что условия испарения и температура подложки позволяют контролировать структуру пленки [10]. Несмотря на то что молекулы и пленки фталоцианината цинка изучены достаточно хорошо, структурные особенности и функциональные свойства пленок структурно модифицированных фталоцианинатов к настоящему времени рассмотрены мало.

2. Математическая модель. При исследовании механизма взаимодействия тонких пленок с поверхностью с учетом их плоской структуры, опираясь на метод электростатических отображений, было получено выражение, описывающее энергию взаимодействия U системы с плоской поверхностью однородной среды с диэлектрической проницаемостью ξ [11, 12]:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_A \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_A^2 \right) / r - \sum_{A < B} 2 \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_A q_B \right) / \sqrt{R_{AB}^2 + 4r^2}.$$

Здесь ξ — диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина (равна 1 для вакуума, лежит в диапазоне от 2 до 10 для диэлектриков и может быть приравнена бесконечности для металлов), R_{AB} — расстояние между зарядами атомов A и B :

$$R_{AB} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2},$$

r — расстояние между зарядом и поверхностью. Суммирование проводится по всем атомам системы. Заряды на соответствующих атомах q_A , q_B определяются так:

$$q_A = Z_A - \sum_{a \in A} P_{aa},$$

где Z_A — заряд ядра, а P_{aa} — диагональные элементы матрицы плотности, характеризующие заселенность атомных орбиталей [13]. В то же время заряды на атомах для плоской молекулы могут быть получены дифференцированием дипольного момента $\mu_{Z(\text{mol})}$ по координате оси Z , перпендикулярной плоскости молекулы:

$$q_A = \frac{\partial \mu_{Z(\text{mol})}}{\partial z}.$$

Для оценки фотоэлектронных свойств молекулы на поверхности необходимо рассчитать поверхностный потенциал ионизации I_S , который представляет собой сумму

ранее вычисленного в рамках квантовой механики потенциала ионизации I молекулы в вакууме [14] и поправки ΔI :

$$I_S = I + \Delta I.$$

Здесь ΔI является поправкой, определенной в рамках предложенной модели взаимодействия молекулы с поверхностью:

$$\Delta I = U_K - U_H.$$

Расчеты энергий и матриц заселенностей проводились методом функционала плотности с гибридным потенциалом B3LYP в базе гауссовых орбиталей 6-31G** [15–17]. Для решения поставленных задач использовался программный пакет Gaussian 09 [18] на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета прикладной математики — процессов управления СПбГУ.

3. Постановка задачи. Уникальные полупроводниковые и фотоэлектронные свойства наносистем, построенных на основе производных фталоцианина, обусловлены электронной структурой молекул. Структура фталоцианината цинка представлена на рис. 1.

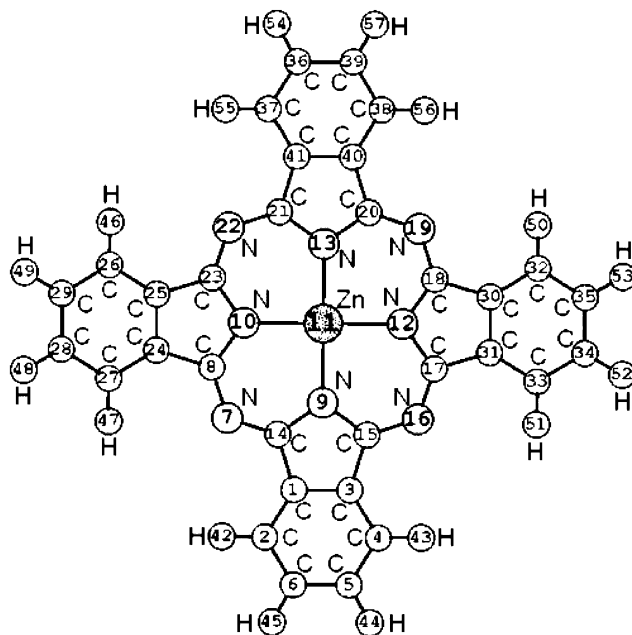


Рис. 1. Молекулярная структура фталоцианината цинка $ZnC_{32}N_8H_{16}$

На основе молекулы фталоцианината цинка $ZnC_{32}N_8H_{16}$ (рис. 1) и для более детального изучения взаимодействия наноструктур с подложкой были построены модельные структуры, которые увеличивают эту молекулу за счет присоединения бензольных колец, и модель, имитирующая пленочную структуру (рис. 2). На рис. 2, *a* изображена молекула замещенного фталоцианината цинка с добавлением четырех бензольных колец (модель 1), на рис. 2, *б* к этой структуре были добавлены еще 4 бензольных кольца (модель 2). Данные структуры плоские и имеют групповую

симметрию D_{4h} . Помимо этого, была рассмотрена модель 3 — циклическая молекула с симметрией D_{4h} (рис. 2, в). На свойства таких соединений влияет их молекулярное строение: природа центрального иона металла, введение периферийных заместителей различной природы, способность к полимеризации.

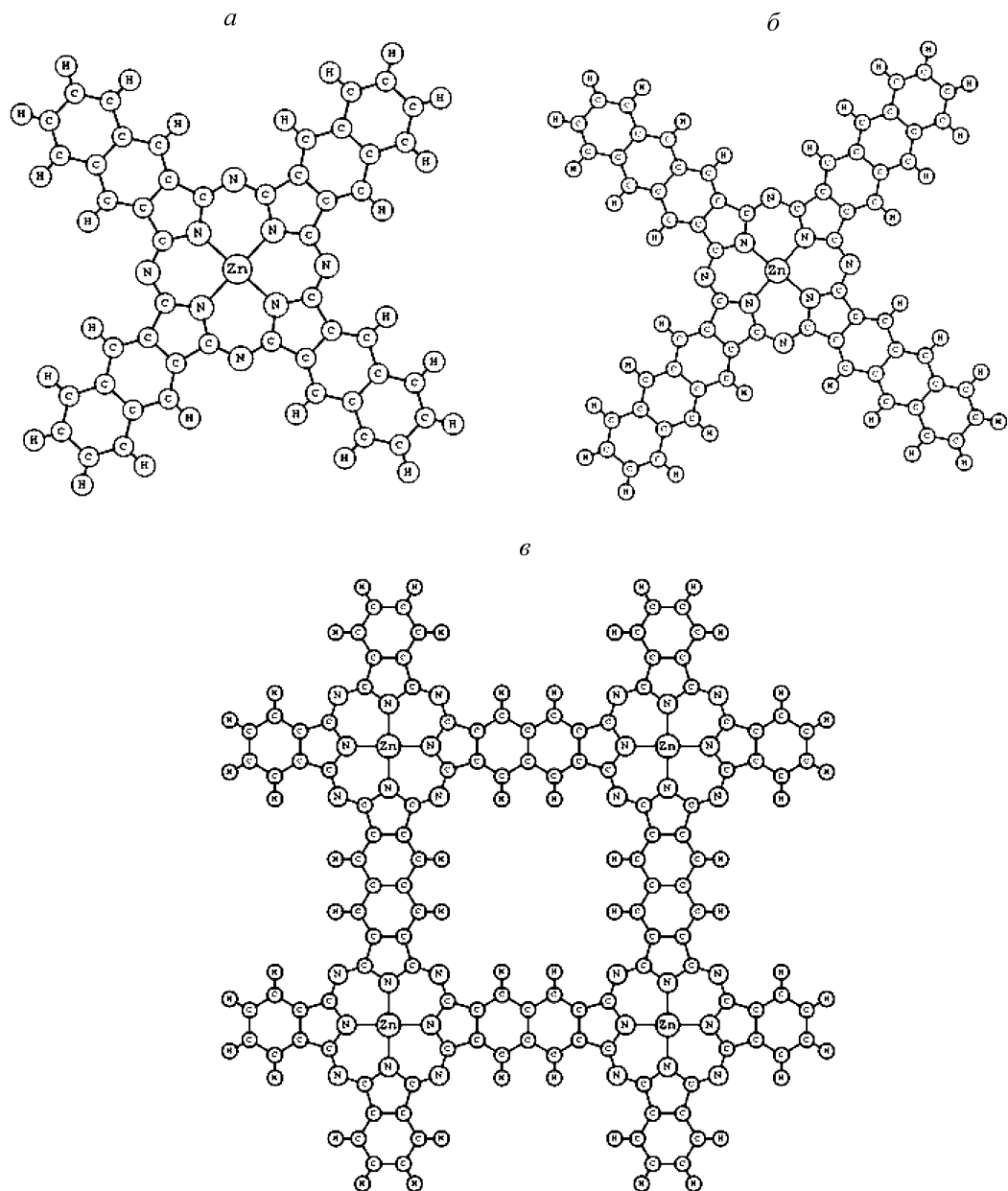


Рис. 2. Модельные структуры

а — модель 1: $ZnC_{48}N_8H_{24}$; б — модель 2: $ZnC_{64}N_8H_{32}$; в — модель 3: $Zn_4C_{120}N_{32}H_{48}$

Кроме данных соединений, исследовали низкоразмерную структуру графена [19], который в настоящее время обещает стать одним из перспективных элементов наноэлектроники. Графен — это лист графита атомарной толщины с уникальными квантовыми свойствами, он широко изучается последнее время методами теоретической и экспериментальной физики [20] (рис. 3).

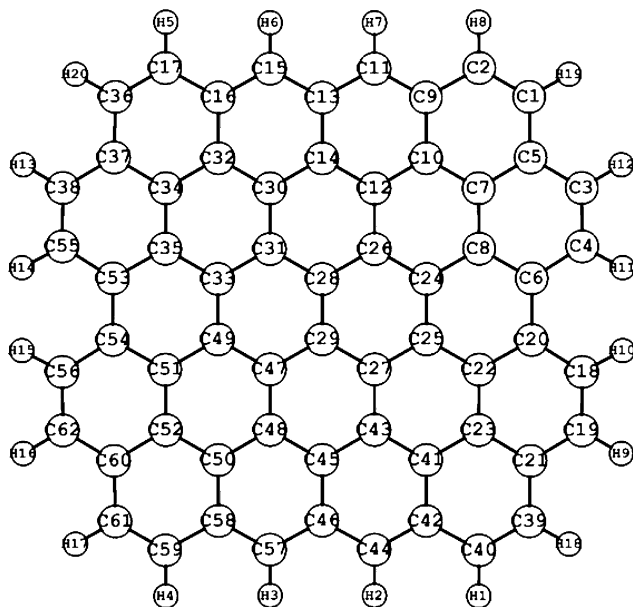


Рис. 3. Молекулярная структура графена C₆₂H₂₀

Было интересно проверить, как скажется увеличение размеров молекулы фталоцианина на ее физико-химические характеристики, в первую очередь на поверхностные потенциалы ионизации, и сравнить их со значениями поверхностного потенциала ионизации для графена. Для всех систем был произведен расчет нейтральной молекулы и соответствующих катион-радикалов, получены равновесные геометрии, межатомные расстояния и заряды на атомах систем.

4. Результаты и их обсуждение. Чтобы оценить влияние поверхности подложки на потенциал ионизации, необходимо определить значения межатомных расстояний и зарядов на атомах для всех структур квантовохимическим методом с помощью программы Gaussian 09. Для всех предложенных к рассмотрению наноструктур, а именно, молекулы фталоцианината цинка и трех ее производных, межатомные расстояния и заряды на атомах заимствованы из опубликованной ранее работы [14]. Были рассчитаны заряды на атомах фрагмента графена, для которого концевые атомы углерода с ненасыщенными валентностями закрыты атомами водорода с образованием молекулы C₆₂H₂₀. В табл. 1 приведены значения зарядов на атомах как для нейтральной молекулы (суммарный заряд равен нулю), так и для катион-радикала с зарядом +1. Расстояния между атомами углерода составляют 1.39–1.45 Å.

Для конкретных диэлектрических материалов, которые используются в технологиях микроэлектроники и при производстве солнечных батарей, были определены по предлагаемой методике изменения электронных свойств напыленных молекул. Были рассчитаны значения энергии взаимодействия нейтральной молекулы и ее катион-

Таблица 1. Атомные заряды графена (а. е.)

№	Атом	$C_{62}H_{20}$	$C_{62}H_{20}^{(+)}$
12	C	-0.022039	-0.022315
14	C	-0.038080	-0.025047
24	C	-0.031765	-0.025824
25	C	-0.031765	-0.025824
26	C	0.032895	0.042497
27	C	0.032895	0.042497
28	C	-0.034752	-0.030418
29	C	-0.034752	-0.030418
30	C	-0.022039	-0.022315
31	C	0.032895	0.042497
33	C	-0.031765	-0.025824
43	C	-0.022039	-0.022315
45	C	-0.038080	-0.025047
47	C	0.032895	0.042497
48	C	-0.022039	-0.022315
49	C	-0.031765	-0.025824

радикала с поверхностью для фиксированного расстояния $r = 3.213$ а. е., которое соответствует вандерваальсовым радиусам атомов (1.7 Å для атома С).

В табл. 2–4 представлены значения энергии взаимодействия с поверхностью нейтральной молекулы и катиона, приведены потенциалы ионизации на поверхности с учетом влияния поправки к энергии взаимодействия для различных материалов подложки, таких как оксид магния (MgO), хлорид натрия (NaCl) и кремний (Si).

Таблица 2. Потенциалы ионизации на поверхности NaCl ($\xi = 5.90$)

Соединение	U , а. е.		ΔI , эВ	I_S , эВ
	U_H	U_K		
<i>Металлфталоцианины цинка</i>				
ZnC ₃₂ N ₈ H ₁₆	-0.0135	-0.0501	-0.9919	5.1781
ZnC ₄₈ N ₈ H ₂₄	-0.0160	-0.0475	-0.8553	4.6747
ZnC ₆₄ N ₈ H ₃₂	-0.0185	-0.0459	-0.7393	4.4107
Zn ₄ C ₁₂₀ N ₃₂ H ₄₈	-0.0454	-0.0627	-0.4656	4.7944
<i>Графен</i>				
C ₆₂ H ₂₀	-0.0095	-0.0445	-0.9537	4.3563

Таблица 3. Потенциалы ионизации на поверхности MgO ($\xi = 9.65$)

Соединение	U , а. е.		ΔI , эВ	I_S , эВ
	U_H	U_K		
<i>Металлфталоцианины цинка</i>				
ZnC ₃₂ N ₈ H ₁₆	-0.0154	-0.0573	-1.1362	5.0338
ZnC ₄₈ N ₈ H ₂₄	-0.0183	-0.0544	-0.9805	4.5495
ZnC ₆₄ N ₈ H ₃₂	-0.0212	-0.0525	-0.8454	4.3046
Zn ₄ C ₁₂₀ N ₃₂ H ₄₈	-0.0520	-0.0717	-0.5309	4.7291
<i>Графен</i>				
C ₆₂ H ₂₀	-0.0109	-0.0510	-1.0924	4.2176

Таблица 4. Потенциалы ионизации на поверхности Si ($\xi = 11.7$)

Соединение	U , а. е.		ΔI , эВ	I_S , эВ
	U_H	U_K		
<i>Металлфталоцианины цинка</i>				
$ZnC_{32}N_8H_{16}$	-0.0160	-0.0595	0.1834	4.9903
$ZnC_{48}N_8H_{24}$	-0.0190	-0.0564	0.1659	4.5141
$ZnC_{64}N_8H_{32}$	-0.0220	-0.0545	0.1570	4.2720
$Zn_4C_{120}N_{32}H_{48}$	-0.0539	-0.0743	0.1731	4.7101
<i>Графен</i>				
$C_{62}H_{20}$	-0.0113	-0.0528	0.1536	4.1795

При исследовании фотоэлектронных спектров пленок фталоцианина [21] получили следующие потенциалы ионизации на поверхности: для фталоцианина меди — 5.0 эВ, для фталоцианина магния — 4.75 эВ (4.96 эВ в работе Pore Martin), для фталоцианинов никеля и железа — 4.85 эВ (4.95 эВ в работе Pore Martin). Определенные с помощью предложенной методики значения потенциала ионизации фталоцианина цинка на поверхности материалов с диэлектрической проницаемостью от 11.9 (Si) до 5.9 (NaCl) лежат в диапазоне 4.99–5.18 эВ и составляют 4.77 эВ для поверхности металлов. Таким образом, предлагаемая математическая модель с очень хорошей точностью описывает наблюдаемые на поверхности эффекты, а именно понижение поверхностного потенциала ионизации на конкретную величину. Анализ результатов свидетельствует о том, что на потенциал ионизации молекулы, напыленной на поверхность, а, следовательно на ее электронные и оптические свойства, влияют следующие факторы:

- диэлектрическая проницаемость материала, из которого изготовлена подложка;
- поверхностный потенциал ионизации зависит от того, каким образом производилось напыление, т. е. от расстояния молекул до подложки.

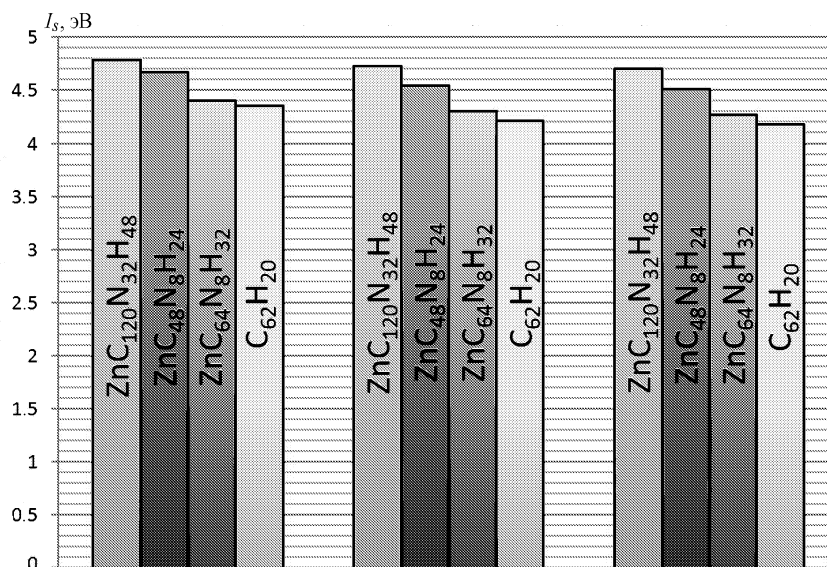


Рис. 4. Диаграмма потенциалов ионизации на поверхности

На основании полученных данных и рис. 4 можно сделать вывод, что в присутствии подложки потенциалы ионизации всех исследованных молекул и наноструктур понижаются. При этом поверхностные потенциалы ионизации остаются принципиально разными по своей величине для всех соединений. Тем не менее гипотетическое соединение $ZnC_{64}N_8H_{32}$ (модель 2), нанесенное на поверхность, будет демонстрировать самые лучшие фотоэлектронные свойства, так как оно имеет наименьший, практически сравнимый с графеном, поверхностный потенциал ионизации. В предложенной методике графен рассматривался как наноструктура, моделирующая фрагмент мономерной пленки, и в этом случае его поверхностный потенциал ионизации приближается к значению гипотетической модели 2.

5. Заключение. Предложена модель в формализме матрицы плотности, описывающая изменение фотохимических и фотоэлектронных свойств органических полупроводников, определяемых потенциалом ионизации с учетом взаимодействия с поверхностью. Разработано программное обеспечение, реализующее эту модель, позволяющее проводить численные эксперименты по моделированию свойств материала в поле подложки. На основе компьютерного моделирования создана модельная наноструктура $(ZnC_{64}N_8H_{32})_n$ с оптимальными фотоэлектронными свойствами. Учет изменения электронных свойств при построении периодической структуры (пленки, кристалла) приведет к еще большему понижению потенциала ионизации для гипотетического соединения $ZnC_{64}N_8H_{32}$ (структуры с тремя соединенными бензольными кольцами).

Таким образом, использование $ZnC_{64}N_8H_{32}$ как элемента солнечных батарей, по нашему мнению, более эффективно, чем известного фталоцианината цинка $ZnC_{32}N_8H_{16}$, который широко применяется в настоящее время, и чем графена.

Литература

1. Egorov N. V., Vinogradova E. M. Mathematical modeling of triode system on the basis of field emitter with ellipsoid shape // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2021. Т. 17. Вып. 2. С. 131–136. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2021.203>
2. Симо́н Ж., Андре Ж. Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы М.: Мир, 1988. 342 с. (Simon J., Andre J.-J. Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells).
3. Xie D., Pan W., Jiang Y. D., Li Y. R. Erbium bis[phthalocyaninato] complex LB film gas sensor // Materials Letters. 2003. Vol. 57. Iss. 16–17. P. 2395–2398.
4. Dini D., Hanack M. Physical properties of phthalocyanine-based materials // The porphyrin handbook / eds. by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Netherlands: Elsevier Science, 2003. Vol. 17. Ch. 107. P. 1–36.
5. Dini D., Calvete M. J. F., Hanack M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. Iss. 22. P. 13043–13233.
6. Mroz P., Tegos G., Gali H. Photodynamic therapy with fullerenes // Photochemical & Photobiological Sciences. 2007. Vol. 6. Iss. 11. P. 1139–1149.
7. Yourre T. A., Rudaya L. I., Klimova N. V. Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries. Boca Raton: CRC Press, 2002. 504 p.
8. Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G., Kazarin A., Suworova O. N. Practical applications of phthalocyanines — from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices // Macroheterocycles. 2012. Vol. 5. Iss. 3. P. 191–202.
9. Кручинин В. Н., Клямер Д. Д., Спесивцев Е. В., Рыжлицкий С. В., Басова Т. В. Оптические свойства тонких пленок фталоцианинов цинка по данным спектральной эллипсомеррии // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 6. С. 825–829.
10. Mirabito T., Huet B., Briseno A. L., Snyder D. W. Physical vapor deposition of zinc phthalocyanine nanostructures on oxidized silicon and graphene substrates // J. of Crystal Growth. 2020. Vol. 533. P. 2–6.

11. Семенов С. Г. Квантово-химическая модель молекулы в поляризующей среде // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 582–586.
12. Куранов Д. Ю., Бедрина М. Е. Моделирование взаимодействия наноструктур с поверхностью // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 2. С. 83–88.
13. Koch W., Holthausen M. A Chemist's guide to density functional theory. Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 293 p.
14. Бедрина М. Е., Егоров Н. В., Куранов Д. Ю., Семенов С. Г. Расчет фталоцианинатов цинка на высокопроизводительном вычислительном комплексе // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2011. Т. 10. Вып. 3. С. 13–21.
15. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange // Thin Solid Films. 1993. Vol. 98. Iss. 7. P. 5648–5652.
16. Васильев А. А., Бедрина М. Е., Андреева Т. А. Зависимость результатов расчета по методу функционала электронной плотности от способа представления волновой функции // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2018. Т. 14. Вып. 1. С. 51–58. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2018.106>
17. Андреева Т. А., Бедрина М. Е., Овсянников Д. А. Сравнительный анализ расчетных методов электронной спектроскопии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2019. Т. 15. Вып. 4. С. 518–528. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2019.408>
18. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. GAUSSIAN-09. Rev. C.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2010.
19. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. Iss. 5696. P. 666–669.
20. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. Vol. 438. Iss. 7065. P. 197–200.
21. Вилесов Ф. И., Загребский А. А., Гарбузов Д. Е. Внешний фотоэффект с поверхности органических полупроводников // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 7. С. 2000–2006.

Статья поступила в редакцию 6 ноября 2021 г.
Статья принята к печати 1 февраля 2022 г.

Контактная информация:

Куранов Дмитрий Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, доц.; d.kuranov@spbu.ru

Андреева Татьяна Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, доц.; t.a.andreeva@spbu.ru

Бедрина Марина Евгеньевна — д-р физ.-мат. наук, проф.; m.bedrina@spbu.ru

Calculation of the ionization potential of zinc and graphene phthalocyaninates on the surface of dielectrics*

D. Yu. Kuranov, T. A. Andreeva, M. E. Bedrina

St Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Kuranov D. Yu., Andreeva T. A., Bedrina M. E. Calculation of the ionization potential of zinc and graphene phthalocyaninates on the surface of dielectrics. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2022, vol. 18, iss. 1, pp. 52–62. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2022.104> (In Russian)

A mathematical model is proposed for calculating the ionization potentials of molecules on the surface of dielectrics in order to quantify changes in the electronic characteristics of materials on a substrate. The semiconductor and photoelectronic properties of nanosystems based on phthalocyanine derivatives are determined by the electronic structure of molecules. Based

* This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project N 20-07-01086).

on the zinc phthalocyaninate molecule $ZnC_{32}N_8H_{16}$, model structures are constructed that increase this molecule by attaching benzene rings $ZnC_{48}N_8H_{24}$, $ZnC_{64}N_8H_{32}$ and a model simulating the film structure of $Zn_4C_{120}N_{32}H_{48}$. Graphene was considered as a nanostructure modeling a fragment of a monomer lm. The ionization potentials of these compounds on the surface of magnesium oxide, sodium chloride and silicon are calculated. In the presence of a substrate, the ionization potentials of all nanostructures decrease, while the values of the surface ionization potentials remain fundamentally different in their magnitude for all compounds. The compound $ZnC_{64}N_8H_{32}$ sprayed onto the surface exhibits the best photoelectronic properties, its surface ionization potential is comparable to graphene.

Keywords: phthalocyanine zinc, graphene, structure, dielectric surface, ionization potential.

References

- Egorov N. V., Vinogradova E. M. Mathematical modeling of triode system on the basis of field emitter with ellipsoid shape. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2021, vol. 17, iss. 2, pp. 131–136.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2021.203>
- Simon J., Andre J.-J. *Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and solar cells*. Eds. by J. M. Lehn, C. W. Rees. Reprint of the original 1st ed. 1985. Springer Publ., 2011, 306 p. (Rus. ed.: Simon Zh., Andre Zh. Zh. *Molekuliarnye poluprovodniki. Fotoelektricheskie svoystva i solnechnye elementy*. Moscow, Mir Publ., 1988, 342 p.).
- Xie D., Pan W., Jiang Y. D., Li Y. R. Erbium bis[phthalocyaninato] complex LB film gas sensor. *Materials Letters*, 2003, vol. 57, iss. 16–17, pp. 2395–2398.
- Dini D., Hanack M. *Physical properties of phthalocyanine-based materials*. The porphyrin handbook. Eds. by K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Netherlands, Elsevier Science Publ., 2003, vol. 17, ch. 107, pp. 1–36.
- Dini D., Calvete M. J. F., Hanack M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, iss. 22, pp. 13043–13233.
- Mroz P., Tegos G., Gali H. Photodynamic therapy with fullerenes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2007, vol. 6, iss. 11, pp. 1139–1149.
- Yourre T. A., Rudaya L. I., Klimova N. V. *Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries*. Boca Raton, CRC Press, 2002, 504 p.
- Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G., Kazarin A., Suvorova O. N. Practical applications of phthalocyanines — from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices. *Macroheterocycles*, 2012, vol. 5, iss. 3, pp. 191–202.
- Kruchinin V. N., Klyamer D. D., Spesivcev E. V., Ryhlickij S. V., Basova T. V. Opticheskie svoystva tonkih plenok ftalocianinov cinka po dannym spektralnoj ellipsometrii [Optical properties of thin films of zinc phthalocyanines according to spectral ellipsometry]. *Optika i spektroskopija [Optics and spectroscopy]*, 2018, vol. 125, iss. 6, pp. 825–829. (In Russian)
- Mirabito T., Huet B., Briseno A. L., Snyder D. W. Physical vapor deposition of zinc phthalocyanine nanostructures on oxidized silicon and graphene substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2020, vol. 533, pp. 2–6.
- Semenov S. G. Kvantovo-himicheskaya model molekuly v polarizuyushchej srede [Quantum-chemical model of a molecule in a polarizing medium]. *Zhurnal strukturnoj himii [Journal of Structural Chemistry]*, 2001, vol. 42, iss. 3, pp. 582–586. (In Russian)
- Kuranov D. Yu., Bedrina M. E. Modelirovanie vzaimodejstviya nanostruktur s poverhnostyu [Modeling the interaction of nanostructures with a surface]. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika [Nano- and microsystems technology]*, 2019, vol. 21, iss. 2, pp. 83–88. (In Russian)
- Koch W., Holthausen M. *A chemist's guide to density functional theory*. Ed. 2. Weinheim, Wiley-VCH Press, 2002, 293 p.
- Bedrina M. E., Egorov N. V., Kuranov D. Yu., Semenov S. G. Raschet ftalocianinatom cinka na vysokoproizvoditelnom vychislitelnom komplekse [Calculation metalphthalocyaninatozinc on the high-efficiency computer complex]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 10. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2011, iss. 3, pp. 13–21. (In Russian)
- Becke A. D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. *Thin Solid Films*, 1993, vol. 98, iss. 7, pp. 5648–5652.
- Vasiliev A. A., Bedrina M. E., Andreeva T. A. Zavisimost' rezul'tatov rascheta po metodu funktsionala elektronnoi plotnosti ot sposoba predstavleniia volnovoi funktsii [The dependence of

calculation results on the density functional theory from the means of presenting the wave function]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2018, vol. 14, iss. 1, pp. 51–58. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2018.106> (In Russian)

17. Andreeva T. A., Bedrina M. E., Ovsyannikov D. A. Sravnitel'nyi analiz raschetnykh metodov elektronnoi spektroskopii [Comparative analysis of calculation methods in electron spectroscopy]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2019, vol. 15, iss. 4, pp. 518–528. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2019.408> (In Russian)

18. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *GAUSSIAN-09, Rev. C.01*. Wallingford, CT, Gaussian Inc. Press, 2010.

19. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, iss. 5696, pp. 666–669.

20. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, vol. 438, iss. 7065, pp. 197–200.

21. Vilesov F. I., Zagrubskij A. A., Garbuzov D. E. Vneshnij fotoeffekt s poverhnosti organicheskikh poluprovodnikov [External photoelectric effect from the surface of organic semiconductors]. *Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]*, 1963, vol. 5, iss. 7, pp. 2000–2006. (In Russian)

Received: November 06, 2021.

Accepted: February 01, 2022.

A u t h o r s ' i n f o r m a t i o n :

Dmitry Yu. Kuranov — PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor; d.kuranov@spbu.ru

Tatiana A. Andreeva — PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor; t.a.andreeva@spbu.ru

Marina E. Bedrina — Dr. Sci. in Physics and Mathematics, Professor; m.bedrina@spbu.ru