KREMNIY FTALOSIYANIN PIGMENTINING KVANT-KIMYOVIY VA YARIMO‘TKAZUVCHANLIK XUSUSIYATLARI TAHLILI

D.X. Shukurov
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti, t.f.f.d., dots
X.X.Turayev
Termiz davlat universiteti, k.f.d., prof
M.U.Karimov
Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti, t.f.d. prof
E-mail: dkhursanovich@mail.ru

Annatatsiya. Ushbu tadqiqotda yarimo‘tkazgich xususiyatga ega bo‘lgan tarkibida kremniy saqlagan ftalosiyanin pigmentining sintezi amalga oshirildi. Hamda ushbu kremniy ftalosianin kompleksidagi ligand molekulasining kvant-kimyoviy xususiyatlari Gauss dasturi (UB3LYP/6-311++G(d,2p) yordamida tahlil qilindi. Hisob-kitoblar UB3LYP funksionali va zichlik funksional nazariyasi (ZNF) asosidagi 6-311++ G (d,2p) asos to‘plami yordamida amalga oshirildi. Shuningdek, elektron zichligi taqsimoti, ligand molekulasining HOMO–LUMO energiya oralig‘i, dipol momenti, elektrostatik potensial sirtlari va reaktivlik indekslari aniqlandi va ularning kompleksning umumiy barqarorligiga ta’siri tahlil qilindi.

Kalit so‘zlar: kremniy, ftalosianin, tandem, kvant-kimyoviy tahlil, Gaussian dastur, HOMO–LUMO, yarimo‘tkazgich birikma.

Аннотация. В данной работе синтезирован кремнийсодержащий фталоцианиновый пигмент с полупроводниковыми свойствами. Квантово-химические свойства молекулы лиганда в этом комплексе кремния с фталоцианином были проанализированы с помощью программы Gaussian (UB3LYP/6-311++G(d,2p). Расчеты проводились с использованием функционала UB3LYP и базисного набора 6-311++G(d,2p) на основе теории функционала плотности (ZNF). Также были определены распределение электронной плотности, ширина энергетической щели HOMO–LUMO, дипольный момент, электростатические потенциальные поверхности и индексы реакционной способности молекулы лиганда, а также проанализировано их влияние на общую стабильность комплекса.

Ключевые слова: кремний, фталоцианин, тандем, квантово-химический анализ, программа Gaussian, HOMO–LUMO, полупроводниковое соединение.

Abstract. In this work, a silicon-containing phthalocyanine pigment with semiconductor properties was synthesized. Quantum-chemical properties of the ligand molecule in this silicon-phthalocyanine complex were analyzed using the Gaussian program (UB3LYP/6-311++G(d,2p). Calculations were performed using the UB3LYP functional and the 6-311++G(d,2p) basis set based on the density

ISSN 3030-3907

functional theory (ZNF). In addition, the electron density distribution, HOMO–LUMO energy gap width, dipole moment, electrostatic potential surfaces, and reactivity indices of the ligand molecule were determined, and their effect on the overall stability of the complex was analyzed.

Keywords: silicon, phthalocyanine, tandem, quantum-chemical analysis, Gaussian program, HOMO–LUMO, semiconductor compound.

Kirish.

Markaziy atom sifatidagi metall va metalsiz ftalosianinlar qolaversa, ligandlar sifatidagi qatnashadigan ftalangidrid bilan bog‘ hosil qilib geterosiklik birikmalar saqlagan metall ftalosianinlar sintezi va tadqiqoti ko‘plab yangi turdagi yarimo‘tkazgich va fotoanod materiallar ishlab chiqarish kabi ilmiy tadqiqot yo‘nalishlarini ochilishida juda katta ahamiyatga ega bo‘lib bormoda. Ftalosianinlar kuchli kislotalar va ishqorlar bilan o‘zaro ta’sir qilmaydi, shuningdek, spektrlarning infraqizil va ko‘rinadigan qismida ahamiyatli optik yutilishga ega [1]. Hozirgi kunda Fayziyev J.B., Beknazarov X.S., Djalilov A.T.,Tillayev A.T. kabi olimlar ftalosianin xosilalariga asoslangan murakkab molekulyar komplekslar sintezi va tadqiqoti, shuningdek, metall tutgan ftalosianin molekulasi tarkibidagi ligandlar bilan bog‘lanadigan funksional guruhlarni kiritish orqali makrosikllar sonining ko‘paytirish natijasida ftalosianin komplekslarining modifikatsiyasi bo‘yicha juda ko‘plab ilmiy tadqiqotlar olib bormoqdalar [2]. Biroq, metall hamda metalsiz ftalosianinlarning yarimo‘tkazuvchanlik va optik xususiyatlari qanday o‘zgarishi bo‘yicha, qolaversa, murakkab organik yarimo‘tkazgichlarda sodir bo‘ladigan optik, fotodinamik va elektrofizik jarayonlarni tavsiflash kabi yo‘nalishlarda ilmiy tadqiqotlar olib boorish muhim ahamiyat kasb etadi [3]. Shuningdek, ftalosiyanin komplekslariga asoslangan organik yarimo‘tkazgichli materiallarning amaliy qo‘llanilishi bo‘yicha yetarlicha tadqiqotlar olib borilmaganligi bu boradi tadqiqot ishlarining dolzarbligini yanada oshiradi. Ftalosiyanin komplekslariga asoslangan materiallarning harorat va kimyoviy ta’sirlarga chidamliligi ularni gaz sensorlari [4–5] va yorug‘lik chiqaradigan qurilmalarda [6] ishlatishga imkon beradi. Kremniy ftalosiyanin ko‘pincha amaliy ishlanmalarda qo‘llaniladi, chunki u ko‘proq o‘rganilgan va p-tipidagi yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatni namoyon qiladi [7].

Ftalosiyanin komplekslari odatda p-tipli yarimo‘tkazgichlar hisoblangani uchun ularning gazlarga sezgirligi yuqori. Darhaqiqat, gaz molekulasi aniqlash jarayonida tekis elektron tashish vazifasini bajaradi va keyinchalik kamaytirilgan kompleks hosil qiladi. Qolgan musbat zaryad ikkita ftalosiyanin makrosikllari orqali delokalizatsiya qilinadi, bu esa qarshilikning keskin pasayishiga olib keladi, bu esa o‘z navbatida organik yarimo‘tkazgichni zaryadlash uchun zarur bo‘lgan vaqtni qisqartiradi. Ba’zi tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, ftalosiyanin komplekslari

ISSN 3030-3907

samarali fotosensibilizator sifatida ham ishlatilishi mumkin [8] va turli tuzilmalarga ega ftalosiyanin komplekslariga asoslangan ko‘p komponentli yarimo‘tkazgichli tuzilmani yaratish orqali spektrning yaqin-IR mintaqasida fototok signalini sezilarli darajada oshirish mumkin [9-10].

Ftalosiyaninlarning bu oxirgi xususiyati keyingi avlod tandem asosidagi quyosh batareyalarini yaratish, shuningdek, ftalosiyanin asosidagi gaz sensorlarining sezgirligini oshirish uchun ishlatilishi mumkin [11]. Ftalosiyanin komplekslarining yaqin-IR diapazonida elektromagnit nurlanishni faol ravishda yutish qobiliyati organik va noorganik yarimo‘tkazgichlarning xususiyatlarini birlashtirgan murakkab yarimo‘tkazgichli tuzilmalarni yaratish uchun ishlatilmoqda [12]. Organosilikon polimer va mis ftalosiyanin ITO/P(Si)/CuPc tuzilmalarida fotosensitivlik yetti maksimal ko'rinishda nozik tuzilishga ega va 1 dan 3 eV gacha bo‘lgan diapazonda ishlashi kuzatiladi [13-14].

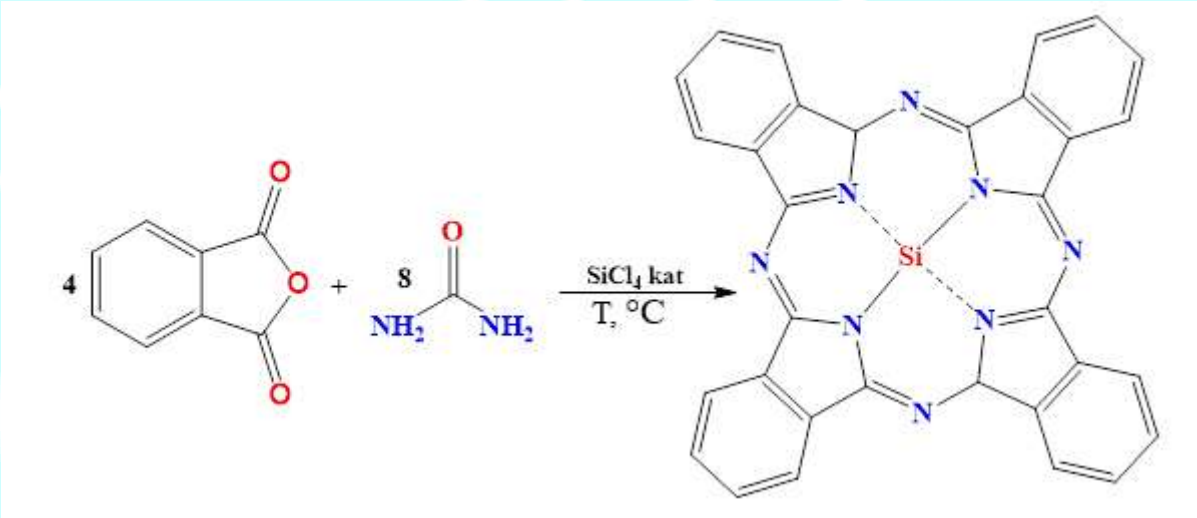
Magnit atomlar metall ftalosiyaninlar sintezida kompleks hosil qiluvchi agentlar sifatida ishlatilishi mumkin. Natijada, hosil bo'lgan tuzilmalar qiziqarli magnit xususiyatlarga ega. Xususan, FePc ning α-fazasining magnit xususiyatlarini zanjirlar orasidagi antiferromagnit o‘zaro ta’sir bilan ferromagnit zanjir modeli doirasida ishlashini aytishimiz mumkin [15-16].

TAJRIBAVIY QISM

Tarkibida kremniy saqlagan ftalosianin bo‘yoq moddasining sintezi

Kremniy IV-xlorid, karbamid va ftall angidrid hamda katalizator asosida tarkibida kremniy saqlovchi ftalosianin bo‘yoq moddasini sintez qilish uchun 6,8 gr (0,04 mol) kremniy IV-xlorid, 23,68 gr (0,16 mol) ftal angidrid, 19,2 gr (0,32 mol) karbamid va umumiy massaga nisbatan 0.01% miqdorda katalizator sifatida natriy borgidrid qo‘shib yaxshilab aralashtirildi. Oldindan yoqib tayyorlab qo‘yilgan qizdirish pechidagi harorat 290°C ga yetganda stakandagi reaksion aralashmani pechga 2,5 soat davomida qo‘yildi. Jarayonning oxirida, qo‘shimcha tozalash, eritish va neytrallash jarayonidan so‘ng ko‘k, och yashil kristallar paydo bo‘lib stakan tagiga cho‘ka boshlaydi. Olingan cho‘kmani ammiak eritmasi bilan neytrallab so‘ngra Byuxner voronkasida filtrlab, bir necha marotaba distillangan suv bilan yuvib olinadi. Yuvib olingan mahsulotni quritish pechida 50 °C haroratda 12 soat qo‘yib quritiladi. Quyida kremniy ftalosianin yarimo‘tkazgich pigmentining xosil bo‘lish reaksiyasining tahminiy reaksiya formulasi tasvirlangan 1-rasm.

ISSN 3030-3907



1-rasm. Kremniy ftalosianin yarimo‘tkazgich pigmentining xosil bo‘lish reaksiya tenglamasi.

Sintez qilingan yangi, tarkibida kremniy saqlagan ftalosianin bo‘yoq modda ekanligi adabiyotlardagi ma’lumotlarga solishtirib va fizik-kimyoviy analizlarni amalga oshirib aniqlandi. Sintez qilingan yangi fotokonduktiv bo‘yoq modda turli xossalari bilan ajralib turadi. Masalan, termik jihatdan barqarorligi, quyosh nuriga sezgirligi, hamda eritmada turg‘un ekanligi uning qo‘llanilish sohalarini kengaytiradi. Hozirgi kunda tarkibida kremniy saqlovchi ftalosianin bo‘yoq moddasining siztezi uni muqobil energiya manbalaridan biri bo‘lgan tandem asosida quyosh elementlariga qo‘llash bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar ishlari olib borilmoqda.

TADQIQOT NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

Ftalosiyanin asosidagi birikmalarni zichlik funksional nazariyasi (DFT) metodikasi bo‘yicha tahlil qilish

Ftalosiyanin va uning metall komplekslari o‘zining keng π-elektron tizimi, barqarorligi va turli funksional qo‘llanishlari bilan ajralib turadi. Ammo ularning elektron tuzilishi murakkab bo‘lgani sababli oddiy tajriba natijalari ularni to‘liq tushuntira olmaydi. Shu sababli kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan, xususan zichlik funksional nazariyasi (DFT) dan keng foydalaniladi.

DFT molekulalarning elektron zichligi asosida ularning energiyasi va boshqa xossalarini hisoblashga imkon beradi. Ushbu ishda B3LYP funksionali tanlandi. B3LYP (Becke’s three-parameter hybrid functional with Lee-Yang-Parr correlation) almashinish va korrelyatsiyani samarali tarzda hisobga oladi va organik hamda metall-organik tizimlarda keng qo‘llanadi.

Hisoblashlar 6-311++G(d,2p) bazis to‘plamida bajarildi. Ushbu bazis to‘plam ko‘p qatlamli bo‘lib, tashqi valent elektronlarini aniqroq tasvirlaydi. “++” belgisi diffuz funksiyalarni, “d,2p” belgisi esa qutblanish funksiyalarini bildiradi. Bu funksiyalar aromatik tizimlarda va metall komplekslarida elektron taqsimotini yanada ishonchli beradi. Shunday qilib, tanlangan metodika Si- va Mn-

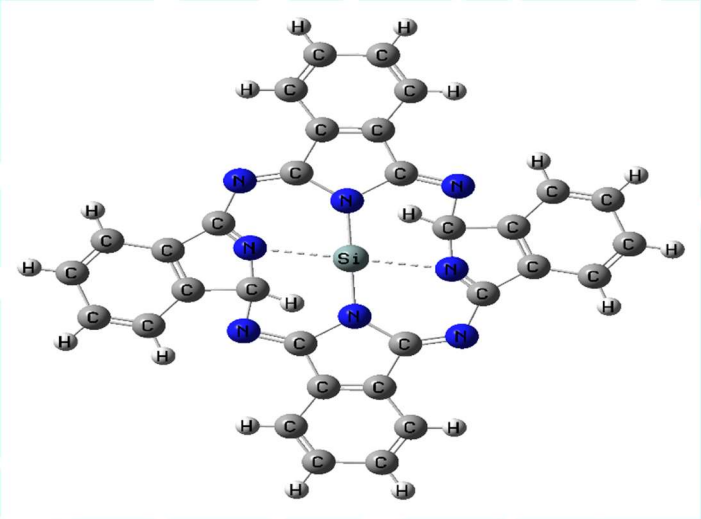
ISSN 3030-3907

ftalosiyaninlarning geometriya, frontier orbitallar, zaryad taqsimoti va yarim o‘tkazuvchanlik xususiyatlarini chuqur o‘rganishga imkon berdi.

Si-ftalosiyaninning hisoblash natijalari

Geometriya va barqarorlik

Si-ftalosiyanin molekulasi planar aromatik makrotsikl shaklida optimallashtirildi. Markaziy Si atomi ftalosiyanin halqasining 4 ta azoti bilan koordinatsiyalangan va axial ligandlar bilan bog‘lanishi natijasida kvaziioktaedrik koordinatsiya hosil qildi. Tebranish chastotalari natijasida tasavvuriy chastotalar aniqlanmadi, bu esa molekula energiya minimumida joylashganini ko‘rsatadi.



2-rasm. Si-ftalosiyaninning optimallashtirilgan geometriyasi. Si-ftalosiyaninning pigmentining frontier orbital energiyalarini hisoblash

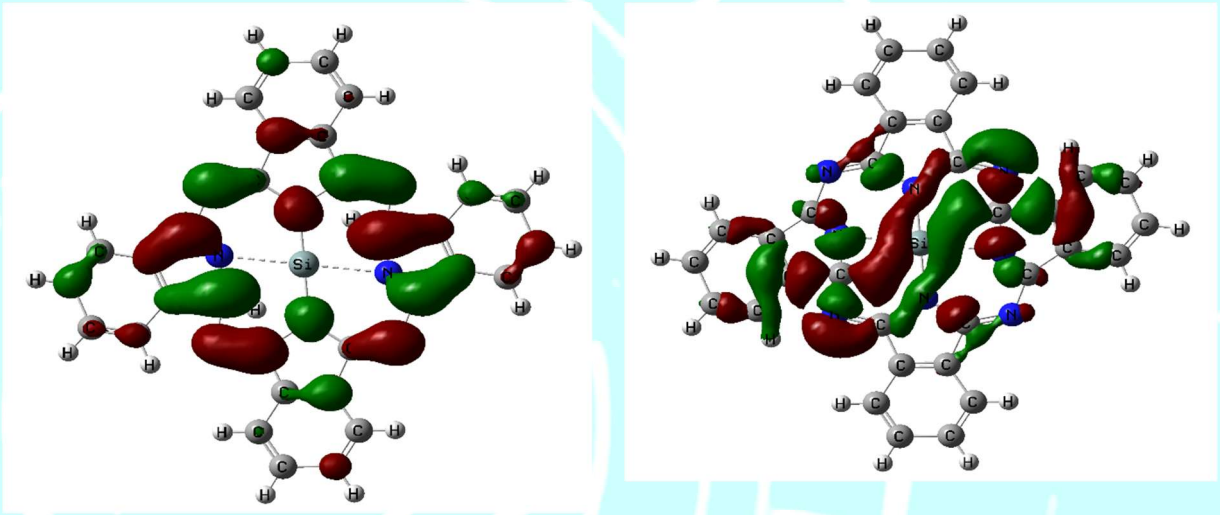
HOMO va LUMO energiyalari mos ravishda –4.52 eV va –3.98 eV bo‘lib, ularning farqi (Eg) 0.54 eV ni tashkil etdi. Bu qiymat juda kichik bo‘lib, elektronning valent zonadan o‘tkazuvchanlik zonasiga o‘tishi oson amalga oshadi. Shunday qilib, Si-ftalosiyanin p-tip organik yarimo‘tkazgich sifatida qaraladi.

1-jadval.

Si-ftalosiyaninning frontier orbital energiyalari.

Orbital	Energiyasi (a.u.)	Energiyasi (eV)
HOMO	–0.16614	–4.52
LUMO	–0.14622	–3.98
ΔE (Eg)	0.01992	0.54

ISSN 3030-3907

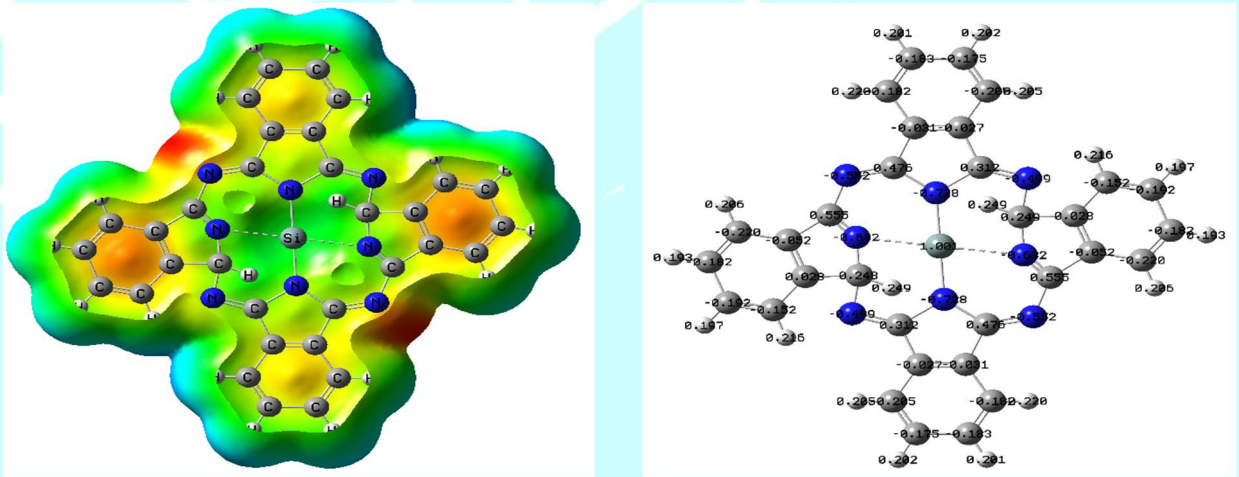


HOMO **LUMO**

3-rasm. Si-ftalosiyanin pigmentining HOMO va LUMO orbitalari.

Si-ftalosiyanin pigmentining MESP va Mulliken tahlili

MESP xaritasi aromatik uzuklarda elektron zichlik yuqori ekanini, markazdagi Si atomida esa elektron yetishmovchiligi mavjudligini ko‘rsatdi. Bu esa molekulada donor–akseptor markazlari mavjudligini bildiradi. Mulliken zaryad tahliliga ko‘ra, Si musbat qisman zaryad yig‘gan, azot va halqa uglerodlari esa manfiy zaryadlar to‘plagan. Bu intramolekulyar zaryad transferi (ICT) jarayonlarining faol ekanini tasdiqlaydi.



MESP xaritasi **LUMO**

4-rasm. Si-ftalosiyanin pigmentining MESP xaritasi va Mulliken zaryad taqsimoti.

Kompleks birikmalarning yarim o‘tkazuvchanlik xossalari ularning elektron tuzilishiga, molekulyar orbitallarning energiya darajalariga, zaryad zichligining fazoda taqsimlanishiga, shuningdek, elektrostatik potensial maydonlarining xarakteristikalariga chambarchas bog‘liqdir. Ushbu parametrlar yarimo‘tkazuvchi sifatida ularning samaradorligini belgilovchi asosiy mezonlar hisoblanadi. Ayniqsa, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) va LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orasidagi energetik tafovut (ΔE) ushbu

ISSN 3030-3907

tizimlarning elektron o‘tishi va o‘zgaruvchan tashuvchanlik (conductivity) salohiyatini baholashda asosiy rol o‘ynaydi. Shunday qilib, Mulliken tahlili komplekslarning yarimo‘tkazuvchanlik xossalarini aniqlashda qo‘llanilishi mumkin bo‘lgan ishonchli elektron-struktura ko‘rsatkichlarini taqdim etadi.

Olib borilgan kvant-kimyoviy tahlillar asosida kremniy kompleksining yarimo‘tkazuvchanlik xossalari mis kompleksiga nisbatan yuqoriligi aniqlandi. Bu ustunlik elektronlararo energiya tafovutining kichikligi, molekulyar orbitalarning fazoviy yaqinligi, donor markazlarining aniq lokalizatsiyasi hamda elektrostatik potensial maydonlardagi barqaror elektron zichlik zonalari bilan izohlanadi. Mazkur xususiyatlar kremniy kompleksini funksional yarimo‘tkazuvchi material sifatida qo‘llash imkoniyatini kengaytiradi. Ftalosianinlarda MESP xaritasi bu Molecular Electrostatic Potential (MESP) xaritasi bo‘lib, molekula yuzasida elektrostatik potensialning taqsimlanishini rangli gradient orqali ko‘rsatadigan kvant-kimyoviy tahlil usulidir. MESP xaritasi tahlili orqali molekuladagi elektron zichligi qayerda ko‘p yoki kamligini, musbat va manfiy potentsial sohalarini, reaktivlik markazlari (nukleofil/elektrofil joylar) borligini ko‘rsatadi. Shuningdek, komplekslarda qayerga ligandlar kelib bog‘lanishi, qaysi joylarning oksidlanish yoki qaytarilishga sezgirligi hamda fotofizik va fotodinamik xususiyatlarni belgilovchi elektron zichlik zonalarni aniqlanadi.

Kremniy asosidagi kompleksda esa MESP xaritalarida manfiy zaryad zonalari nisbatan kengroq, diffuz va asta-sekin o‘zgaruvchi gradientga ega bo‘lib, bu molekulaning elektron zichligi fazoda nisbatan tarqoq taqsimlanganini anglatadi. Bu holat ligandlarning metallmas markaz bilan bog‘lanishida geometrik moslashuvchanlik mavjudligini ko‘rsatadi. Kuzatilgan manfiy MESP zonalari, xususan, bir nechta azot atomlari atrofida konsentratsiyalashgan bo‘lib, bu atomlarning asosiy koordinatsion markazlar sifatida faol ishtirokini isbotlaydi. Ligandning kremniyga nisbatan ko‘p nuqtali va moslashuvchan tarzda yaqinlashuvi ushbu kompleksning yuqori kimyoviy faollik va yaxshi yarimo‘tkazuvchanlik salohiyatiga ega ekanligini ko‘rsatadi.

XULOSA

Olingan kremniy ftalosianin pigmentini turli fizik kimyoviy xossalarini adabiyotlardagi ma’lumotlar bilan solishtirib tahlil qilindi hamda sintez jarayonining optimal sharoitlari aniqlandi. Kremniy ftalosianin pigmentining molekulyar tuzilish, kvant-kimyoviy va elektron xossalarini aniqlashda kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan, xususan zichlik funksional nazariyasi (DFT) dan keng foydalanilgan holda amalga oshirildi. Jarayonlar 6-311++G(d,2p) bazis to‘plamida bajarildi. Tanlangan metodika Si-ftalosiyaninning geometriya, frontier orbitallar, zaryad taqsimoti va yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlarini chuqur o‘rganishga imkon berdi. HOMO va LUMO energiyalari mos ravishda –4.52 eV

ISSN 3030-3907

va –3.98 eV bo‘lib, ularning farqi (Eg) 0.54 eV ni tashkil etdi. Bu qiymat juda kichik bo‘lib, elektronning valent zonadan o‘tkazuvchanlik zonasiga o‘tishi oson amalga oshadi hamda Si-ftalosiyanin p-tip organik yarimo‘tkazgich pigment sifatida tasdiqlaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Jiang J., Rintoul L., Arnold D.P., Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine and phthalocyanine in sandwichtype (na)phthalocyanine and porphyrinato rare earth complexes. Polyhedron, 19 (2000) 1381–1394.
2. A. Stendal, U. Beckers, S. Wilbrandt, O. Stenzel and C. V. Borczyskowski, The linear optical constants of thin phthalocyanine and fullerite films from the near-infrared up to the UV spectral regions: Estimation of electronic oscillator strength values. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 29 (1996) 2589-2595.
3. Diacon A, Rusen E, Boscornea C, Pandele AM, Cincu C. New phthalocyanine-fullerene dyads sensitizers for solar cells. UPB Sci Bull, Ser B, 73(3) (2011) 87−98.
4. Ragoussi M.-E., Malig J., Katsukis G., Butz B., Spiecker E., de la Torre G., Torres T., Guldi D. M. Linking photo- and redoxactive phthalocyanines covalently to graphene. Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012) 6421-6425.
5. Kumar C.V., Sfyri G., Raptis D., Stathatos E., Lianos P. Perovskite solar cell with low-cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material. RSC Adv., 5(5) (2015) 3786–3791. DOI: 10.1039/C4RA14321C
6. Turaev Kh.Kh., Shukurov D.Kh., Djalilov A.T., Karimov M.U. Synthesis of Graphene Oxide and its Physicochemical Study. International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT), 2024. № 72 (4). pp.137-144. https:doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V72I4P114.
7. Shukurov D.Kh at all Synthesis of Zinc phthalocyanine pigment and its application to new generation solar cells. International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT). 2023.https:doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V71I4P238.
8. Wöhrle D., Schnurpfei G., Makarov S., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices. Macroheterocycles, 5(3) (2012) 191-202. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w
9. Lozzi L., Santucci S., La Rosa S., Delley B., Picozzi S. Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine. J. Chem. Phys., 121(4) (2004) 1883-1889.
10. Uchida S., Xue J., Rand B.P., Forrest S.R. Organic small-molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C60 active layer. Appl. Phys. Lett., 84(21) (2004) 4218–4220. DOI: 10.1063/1.1755833.

ISSN 3030-3907

11. Yutaka Matsuo, Keisuke Ogumi, Huan Wang, Takafumi Nakagawa. Recent progress in porphyrin- and phthalocyaninecontaining perovskite solar cells. The Royal Society of Chemistry, (2020) 66-69. DOI: 10.1039/d0ra03234d
12. Nazeeruddin M.K., Baranoff E., Grдtzel M., Dye-sensitized solar cells" A brief overview. Solar Energy, 85 (2011) 1172-1178.
13. Zhang Y., Wang L., Liu B., Zhai J., Fan H., Wang D, Lin Y., Xie T. Synthesis Zn-doped TiO2 microspheres with enhanced photovoltaic performance and application for dye-sensitized solar cell. Electrochim. Acta, 56 (2011) 6517-6523.
14. Kraus M., Richler S., Opitz A., Brutting W. High-mobility copperphthalocyanine field-effect transistors with tetratetracontane passivation layer and organic metal contacts. Journal of applied physics, 58 (2015) 17-21. DOI: org/ 10.1063/1.3354086
15. D.Kh. Shukurov., Kh.Kh.Turaev., Sh.A.Kasimov., Z.E.Jumaeva., G.J.Muqumova., B.Kh.Alimnazarov.,S.Sh. Ismatov. The Current State of Research in the Field of Obtaining Semiconductor Materials and Prospects for Development. E3S Web of Conferences 529, 01044. ICSMEE'24. 2024.https://doi.org/10.1051/e3sconf/202452901044
16. Kulmatov K.A., Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A., Shukurov D.Kh. Obtaining Hydrogel on the Basis of Rice Starch and Carboxymethylcellulose and its Role in Agricultural Plants. International Journal of Engineering Trends and Technology Vol. 71 Issue 11, PP.100-108. 2023. https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V71I11P210.

ISSN 3030-3907