MARGANES FTALOSIYANIN PIGMENTINING GEOMETRIYASI VA SPIN XUSUSIYATLARINI HISOBLASH NATIJALARI

D.X. Shukurov
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti
A.X.Shukurov
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti
Sh.Y.Eshmurodov
Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti
E-mail: dkhursanovich@mail.ru

Annatatsiya. Ushbu tadqiqotda yarimo‘tkazgich xususiyatga ega bo‘lgan tarkibida marganes saqlagan ftalosiyanin pigmentining sintezi amalga oshirildi. Hamda ushbu marganes 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. Tanlangan metodika marganes ftalosiyaninning geometriya, frontier orbitallar, zaryad taqsimoti va yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlarini chuqur o‘rganishga imkon berdi.

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

Аннотация. В данной работе проведен синтез марганецсодержащего фталоцианинового пигмента с полупроводниковыми свойствами. Квантово-химические свойства молекулы лиганда в данном комплексе фталоцианина марганца были также 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. Выбранная методология позволила углубленно изучить геометрию, граничные орбитали, распределение заряда и полупроводниковые свойства фталоцианина марганца.

ISSN 3030-3907

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

Abstract. This study synthesized a manganese-containing phthalocyanine pigment with semiconductor properties. The quantum chemical properties of the ligand molecule in this manganese phthalocyanine complex were also analyzed using the Gaussian program (UB3LYP/6-311++G(d,2p). The calculations were performed using the UB3LYP functional and the 6-311++ G(d,2p) basis set based on density functional theory (ZNF). Also, the electron density distribution, HOMO–LUMO energy gap, 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. The chosen methodology allowed for an in-depth study of the geometry, frontier orbitals, charge distribution, and semiconducting properties of manganese phthalocyanine.

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

Kirish.

Ko‘plab kichik yarimo‘tkazgich materiallar va polimer organik yarimo‘tkazgich materiallarda kuzatiladigan holatlarga o‘xshash tarzda, ftalosiyanin birikmalaridan tashkil topgan materiallarning aksariyati elektrotexnika qurilmalari uchun p-turdagi yarimo‘tkazgichlar sifatida ishlatiladi [1]. Ftalosianin asosidagi yarimo‘tkazgich materiallarda n-turdagi ftalosiyanin materiallari juda kam uchraydi. p-turdagi tetrapirrol asosidagi yarimo‘tkazgichlar orasida monomer ftalosiyanin birikmalari eng yaxshi xossalarga ega bo‘lib, ularga nisbatan ikki yoki uch yadrolik ftalosiyanin komplekslari, shuningdek ayrim porfirin hosilalari bo‘yicha tadqiqotlar kam olib borilgan [2]. 1-rasmda p-turdagi tandem asosida ishlaydigan quyosh elementlarining faol qatlami sifatida qo‘llaniladigan marganes ftalosiyanin molekulasi tuzilishi, 2-jadvalda esa ushbu ftalosiyanin asosidagi yarimo‘tkazgich pigment materiallarning geometriya, frontier orbitallar, zaryad taqsimoti va yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlari tasvirlangan. Ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, ftalosianin pigmentlari tandem asosidagi quyosh elementlari uchun p-turdagi yarimo‘tkazgich sifatida samarali ishlashi mumkin. Adabiyotlarda ftalosiyanin hosilalaridan tashkil topgan yarimo‘tkazgich materiallarning aksariyati odatda vakuumda gaz fazada kimyoviy cho‘ktirish usuli orqali tayyorlanadi [3]. Metallofalosianinlarning yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlari birinchi bor 1948-yilda kuzatilgan bo‘lib, ular prototip organik yarimo‘tkazgichlardan oldin ham ilmiy qiziqish uyg‘otgan [4]. Biroq ushbu birikmalarning yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlari, ehtimol, ularning nisbatan past

ISSN 3030-3907

zaryad tashuvchilar harakatchanligi sababli dastlab yetarlicha e'tibor berilmagan [5].

Yarimo'tkazgich ftalosianin materiallar sifatida Guillaud va hamkasblari tomonidan faol qatlam sifatida turli qalinlikdagi NiPc yupqa plyonkalari, izolyator sifatida esa SiO_2 qo'llangan holda gaz fazada kimyoviy cho'ktirilgan metal ftalsianinlar sintez qilingan [6]. Monomer ftalosiyanin asosidagi yarimo'tkazgich pigmentlarga oid dastlabki tadqiqotlardan biri sifatida, turli qalinlikdagi NiPc plyonkalarida p-tipli harakatchanligi $(1.5–7.0)\times10^{-4}$ $sm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ diapazonida, 3 dan 10 V gacha bo'lgan qiymatlarda qayd etilgan [7].

Bugungi kunda butun dunyoda ko'plab tadqiqot guruhlari tomonidan turli hil yarimo'tkazgich noorganik va organik materiallar aosidagi tandem quyosh elementlari o'rganilmoqda [8]. Sababi, nazariy jihatdan faqat bir qatlamli quyosh elementlari quyosh nurini to'liq singdira olmagani uchun samaradorlik cheklovlariga duch kelishmoqda. Shuning uchun, tadqiqotchilar har doim mavjud texnologiyani yoki biron bir jarayonni takomillashtirishning yanada samarali usullarini izlayotganligi hamda muqobil energiya manbalari asosida olingan quyosh elementlarining foydali ish koeffitsiyentini oshir borasidagi tadqiqotlar buning natijasidir [8-9]. 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 [10].

TADQIQOT NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

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.

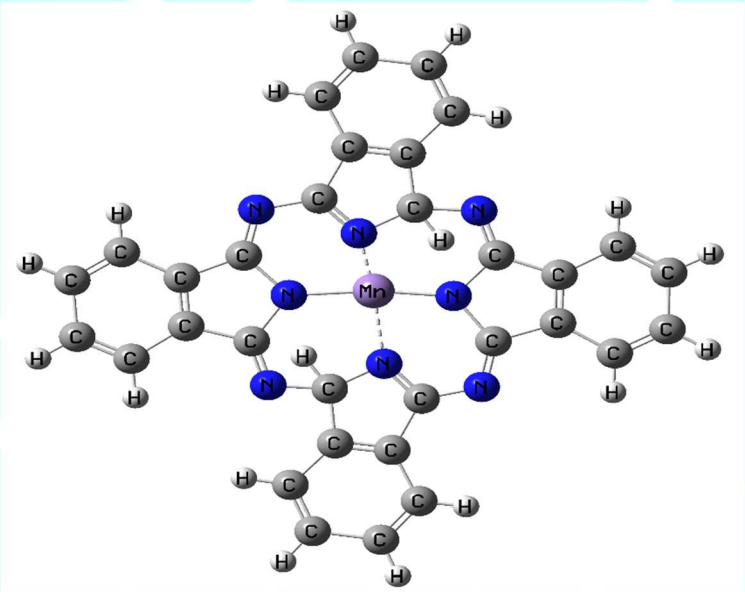
DFT molekulalarning elektron zichligi asosida ularning energiyasi va boshqa xossalarini hisoblashga imkon beradi. Ushbu tadqiqot ishida B3LYP funksionali tanlandi. B3LYP (Becke's three-parameter hybrid functional with Lee-Yang-Parr correlation) almashinish va korrelyatsiyani samarali tarzda hisobga oladi 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 marganes

ISSN 3030-3907

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

Marganes ftalosiyanin UB3LYP/6-311++G(d,2p) darajasida optimallashtirildi. Markaziy Mn (II) atomi ftalosiyanin halqasining 4 ta azoti bilan koordinatsiyalangan. Spin multiplekslik dublet holatda hisoblandi, $<S^2>$ qiymati 0.9445 chiqdi, bu esa hisoblash natijasining fizik ma’noga yaqinligini bildiradi.



1-rasm. Marganes ftalosiyanin molekulasining optimallashtirilgan geometriyasi.

Marganes ftalosiyanin molekulasining energetik xususiyatlari.

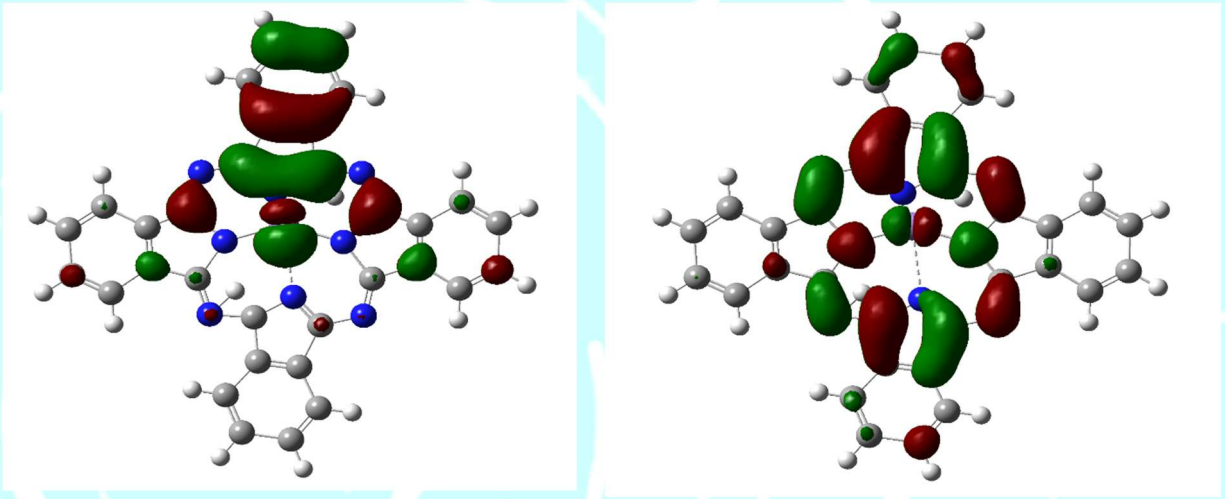
Umumiy energiya: –2818.424391 a.u. HOMO va LUMO energiyalari mos ravishda –5.13 eV va –3.45 eV, band gap esa 1.68 eV ni tashkil etdi. Bu qiymat Si-ftalosiyaninnikidan kattaroq bo‘lib, Mn-ftalosiyaninni yanada barqaror yarim o‘tkazgich sifatida ko‘rsatadi.

1-jadval

Marganes ftalosiyanin molekulasining frontier orbital energiyalari.

Orbital	Energiyasi (a.u.)	Energiyasi (eV)
HOMO	–0.18854	–5.13
LUMO	–0.12670	–3.45
ΔE (Eg)	0.06184	1,68

ISSN 3030-3907

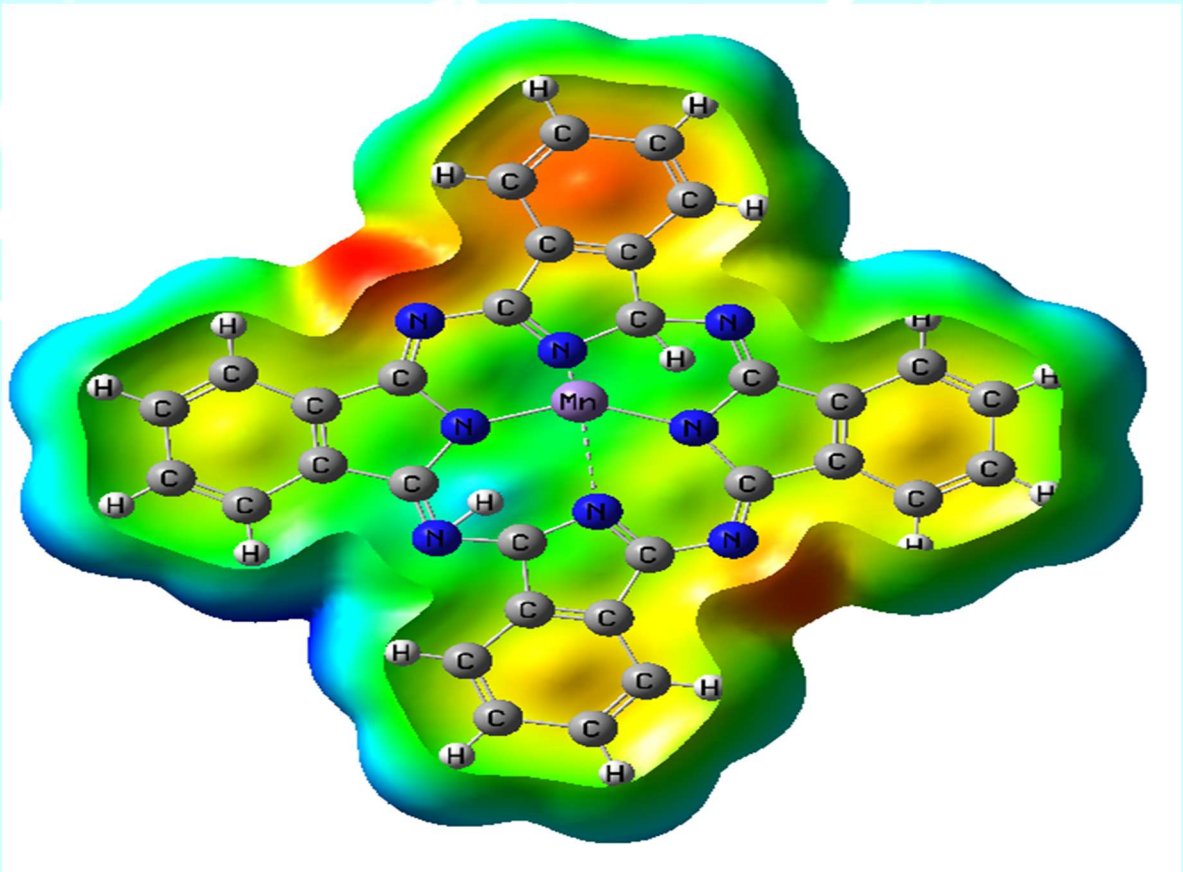


HOMO **LUMO**

2-rasm. Marganes ftalosiyanin molekulasining HOMO va LUMO orbitalari.

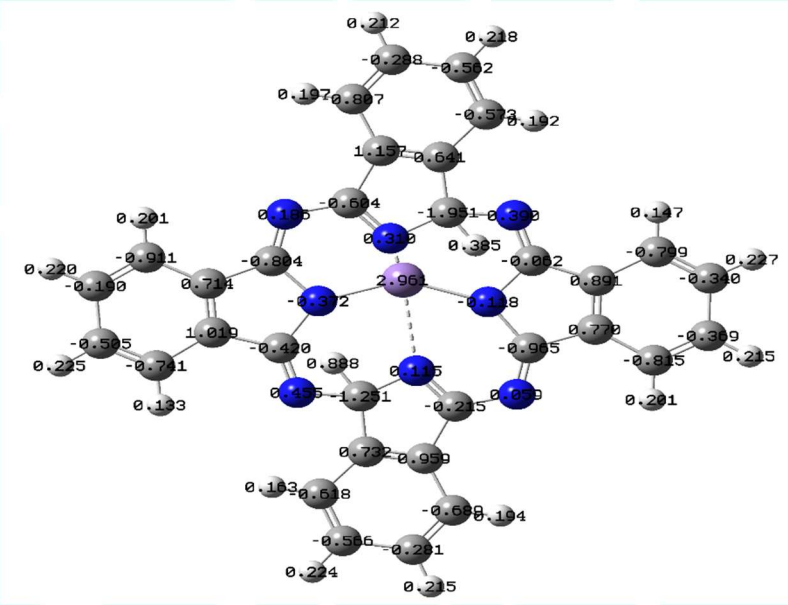
Marganes ftalosiyanin molekulasining MESP va Mulliken tahlili.

MESP xaritasi aromatik halqada elektron zichlik yuqoriligini, markaziy Mn atomi esa elektrofil markaz sifatida ajralib turishini ko‘rsatdi. Mulliken tahlili Mn atomida musbat zaryad, azot va halqa uglerodlarida manfiy zaryad yig‘ilganini ko‘rsatdi. Bu ham ICT mexanizmlarini tasdiqlaydi.



3-rasm. Marganes ftalosiyanin molekulasining MESP xaritasi.

ISSN 3030-3907



4-rasm. Marganes ftalosiyanin molekulasining Mulliken zaryad taqsimoti.

Marganes ftalosiyanin band gapining kattaligi uni barqaror yarim o‘tkazgichga aylantiradi. Shu bilan birga, Mn (II) ionining d-orbital faoliyati uni katalizator va gaz sensorlarida ishlatish imkonini beradi.

2-jadval

Si- va Mn-ftalosiyaninlarning asosiy parametrlarining taqqoslanishi.

Parametr	Si-ftalosiyanin	Mn-ftalosiyanin
Umumiy energiya	–	–2818.42 a.u.
HOMO (eV)	–4.52	–5.13
LUMO (eV)	–3.98	–3.45
Eg (eV)	0.54	1.68
Tuzilma	Kvaziioktaedrik	Kvaziioktaedrik
ICT	Kuchli	Kuchli
Qo‘llanish	OPV, OLED, PDT	Sensor, kataliz

Si-ftalosiyanin kichik band gap tufayli optoelektronika uchun qulayroq bo‘lsa, Mn-ftalosiyanin kattaroq band gap va d-orbital ishtiroki sababli kataliz va sensorika uchun istiqbollidir. Adabiyotlarda Zn-ftalosiyanin uchun Eg ≈ 1.3–1.5 eV, Cu-ftalosiyanin uchun ≈ 1.2–1.4 eV qiymatlar keltirilgan. Bizning hisoblar: SiPc (0.54 eV), MnPc (1.68 eV). Bu natijalar adabiyotga mos keladi va olingan qiymatlarning ishonchliligini tasdiqlaydi.

DFT hisoblari asosida quyidagi xulosalar qilindi:

Marganes ftalosiyanin barqaror aromatik tuzilmaga ega. Mn-ftalosiyaninning kichik band gap (0.54 eV) uni kuchli p-tip organik yarim o‘tkazgich sifatida ko‘rsatadi. Mn-ftalosiyaninning band gap (1.68 eV) uni barqaror yarimo‘tkazgich va sensor materiali sifatida tasdiqlaydi. MESP va

ISSN 3030-3907

Mulliken tahlillari donor–akseptor markazlari mavjudligini ko‘rsatadi. Natijalar adabiyot bilan mos keladi va hisoblarning ishonchliligini isbotlaydi.

XULOSA

Marganes 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 Shuningdek, marganes ftalosiyaninning geometriya, frontier orbitallar, zaryad taqsimoti va yarimo‘tkazuvchanlik xususiyatlarini chuqur o‘rganishga imkon berdi. Umumiy energiya: –2818.424391 a.u. HOMO va LUMO energiyalari mos ravishda –5.13 eV va –3.45 eV, band gap esa 1.68 eV ni tashkil etdi. Bu qiymatlar marganes ftalosiyaninni yanada barqaror yarimo‘tkazgich pigment sifatida ko‘rsatadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Gundlach DJ, Kuo CCS, Sheraw CD, Nichols JA, Jackson TN. Organic field effect transistors. In: Fichou D, Bao Z (eds) Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) 4466:54–64. 2001.

2. Mizuno E, Taniguchi M, Kawai T. Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds. Appl Phys Lett, 2005.

3. 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

4. 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.

5. Yuexing Zhang., Yongzhong Bian., Jianzhuang Jiang. Organic Semiconductors of Phthalocyanine Compounds for Field Effect Transistors (FETs). Chapter in Structure and Bonding. 2010 doi: 10.1007/978-3-642-04752-7_9.

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. Lever ABP, Leznoff CC Phthalocyanine: properties and applications. VCH, New York, 1989, 1077.

8. D.Kh.Shukurov, Kh.Kh.Turaev, O.A.Ruziyev, A.Kh.Rakhimov, G.S.Ruziboyeva. Synthesis and Investigation of Cobalt-Containing Phthalocyanine Pigment. International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT), 2025. №10, pp.151-160, https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V73I10P112.

ISSN 3030-3907

9. Jiang J, Kasuga K, Arnold DP (2001) Sandwich-type phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes. In: Nalwa HS (ed) Supramolecular photo-sensitive and electroactive materials. Academic, New York, pp 113–210.
10. Kadish KM, Smith KM, Guilard R The porphyrin handbook, Vols. 1–20. Academic, San, Diego, pp.2000–2003.

ISSN 3030-3907