

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Посредством квантово-химического моделирования методом DFT B3LYP-D3/def2-SVP в программном пакете ORCA и топологического анализа полученных функций распределения электронной плотности, осуществлённого в рамках теории QТАИМ, была исследована природа химического связывания молекулы NH_3 с тетра-фторзамещенными и тетра-хлорзамещенными фталоцианинами цинка через периферийные и непериферийные атомы водорода и галогенов. Показано, что основой данного взаимодействия является образование водородных и ван-дер-ваальсовых связей. При этом прочность связывания возрастает в ряду соединений $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$, $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$, что должно определять и увеличение в данном ряду сенсорного отклика соответствующих пленок на аммиак.

2. Тема работы

Квантово-химическое исследование влияния фторирования и хлорирования тетра-замещенных фталоцианинов цинка на прочность и природу связи с ними молекулы аммиака.

3. Состав коллектива

1. Басова Тамара Валерьевна, доктор химических наук, профессор РАН, заведующая лабораторией, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
2. Бонегардт Дмитрий Владимирович, аспирант, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
3. Клямер Дарья Дмитриевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
4. Краснов Павел Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Сибирский федеральный университет.
5. Сухих Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

4. Информация о гранте

РНФ №20-73-00080 «Пленки галогензамещенных фталоцианинов металлов как активные слои адсорбционно-резистивных сенсоров для определения аммиака в выдыхаемом воздухе», руководитель – Сухих Александр Сергеевич. Срок выполнения: 2020-2021 годы.

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

В рамках реализации проекта посредством проведения квантово-химических вычислений планируется определить различия в природе химического связывания молекулы NH_3 тетра-фторзамещенными и тетра-хлорзамещенными фталоцианинами цинка через периферийные и непериферийные атомы водорода и галогенов и, как результат, в сенсорном отклике данных фталоцианинов на аммиак.

5.2. Современное состояние проблемы

Проблема обнаружения аммиака актуальна для различных отраслей сельского хозяйства и промышленности, связанных, например, с производством и применением удобрений и холодильных установок [1]. Помимо этого последние 10 лет внимание исследователей и врачей привлекает диагностика различных заболеваний путем определения концентрации газов-биомаркеров в выдыхаемом воздухе [2-4]. При этом аммиак является одним из биомаркеров, и его концентрация >1 ppm указывает на почечную недостаточность при нефрите, атеросклерозе

почечных артерий, токсических поражениях почек и других заболеваниях [5]. Существует множество методов обнаружения NH_3 , среди которых оптические [6-8], электрохимические [9], поверхностно-акустические [10,11], полевые транзисторы [12-14] и химико-резистивные датчики [15]. Среди них последние привлекают значительное внимание специалистов в области сенсорных технологий благодаря таким их преимуществам, как простота и низкая стоимость изготовления, возможность миниатюризации [4,16]. В этом направлении в качестве активных слоев химико-резистивных сенсоров для обнаружения аммиака используются оксиды металлов, углеродные наноматериалы, проводящие полимеры и их гибридные материалы [17]. Заметный интерес для сенсорных приложений также вызывают фталоцианины металлов (MPC) [18-20] из-за высокой чувствительности к различным анализатам, исключительной стабильности, универсальности химической системы и превосходной технологичности, позволяющей производить тонкие пленки. При этом свойства фталоцианинов можно регулировать посредством введения соответствующих заместителей в их ароматические кольца.

В предыдущих работах было показано, что введение электроноакцепторных заместителей (например, фтора) приводит к увеличению отклика датчика из MPC на восстановительные газы, такие как аммиак и водород [21,22]. Пленки гексадекафторзамещенных (MPCF_{16}) и тетрафторзамещенных (MPCF_{4-p}) металлофталоцианинов, нанесенные методом вакуумного испарения, изучались в качестве активных слоев химико-резистивных сенсоров для обнаружения аммиака [22,23]. В нашей предыдущей работе было показано, что чувствительность фталоцианиновых пленок к аммиаку возрастает в ряду $\text{MPC} < \text{MPCF}_{16} < \text{MPCF}_{4-p}$ (где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$) [23]. Также установлено, что пленки MPCF_{4-p} можно использовать в качестве активных слоев сенсоров на аммиак с пределом обнаружения до 0,1 ppm. Кроме того, они позволяют обнаруживать NH_3 в присутствии углекислого газа, некоторых летучих органических соединений и при повышенной влажности. Эти свойства делают фторзамещенные фталоцианины металлов весьма перспективными для обнаружения низких концентраций аммиака в газовых смесях.

Хлорирование также является распространенным методом, используемым для модификации свойств π -сопряженных молекулярных полупроводников [24]. Хотя хлор менее электроотрицателен, чем фтор, его пустая $3d$ -оболочка может принимать π -электроны, что приводит к более сильной способности хлорирования по сравнению с фторированием понижать электронные энергетические уровни. В связи с этим хлорзамещенные фталоцианины металлов также широко исследуются, и подобно MPCF_x пленки MPCCl_x также могут наноситься посредством термического испарения [25-29]. При этом, например, показано, что пленки CuPcCl_x демонстрируют полупроводниковые свойства с более низкими энергетическими уровнями НОМО и ЛУМО, если сравнивать с незамещенными пленками фталоцианина меди [32,33]. Также установлено, что подвижность носителей заряда пленок CuPcCl_{16} составляет около $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [34], а проводимость гранул CuPcCl_4 на четыре порядка выше, чем в случае незамещенного CuPc [35]. Однако, не смотря на это, химико-резистивные свойства хлорзамещенных фталоцианинов металлов до сих пор не были исследованы.

В связи с этим возникает вопрос о том, что выбрать между фторированием и хлорированием фталоцианинов металлов при разработке материалов для химико-резистивных сенсоров с хорошими характеристиками по отношению к аммиаку. И для ответа на него в работе проводилось квантово-химическое моделирование природы химической связи молекул NH_3 с галогензамещенными фталоцианинами цинка, целью которого явилось выявление зависимости прочности данной связи и, как результат, величины сенсорного отклика от природы атомов галогенов и их расположения в ароматических макроциклах.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Природа связи молекулы аммиака с фталоцианинами цинка ZnPcHal_4 ($\text{Hal} = \text{F}$ или Cl), в которых атомы галогенов замещали атомы водорода, соответственно, в периферийных (ZnPcHal_{4-p}) и непериферийных положениях (ZnPcHal_{4-np}), оценивалась посредством проведения топологического анализа функции распределения электронной плотности в данных соединениях в рамках квантовой теории «атомы в молекулах» (QTAIM) [36-38]. Указанные функции были получены в результате квантово-химических вычислений, проведённых в программном пакете

ORCA [39,40] с использованием метода теории функционала плотности DFT B3LYP/def2-SVP [41-45], полуэмпирического дисперсионного потенциала *Grimme* [46,47], RI приближения [48-53] и соответствующего вспомогательного базисного набора Def2/J [54].

В процессе поиска равновесного геометрического строения всех рассматриваемых соединений какие-либо ограничения по симметрии не использовались (точечная группа симметрии C_1), а спиновая мультиплетность была равна единице, что соответствовало энергетически более выгодным электронным состояниям. Дополнительно в случае каждой отдельной структуры проводился расчёт её колебательного спектра. Здесь критерием достижения равновесного геометрического строения помимо минимума полной энергии соединения являлось отсутствие в его спектре отрицательных частот. При этом энергия связи (E_b) фталоцианинов цинка с молекулой NH_3 далее рассчитывалась по разности полных энергий соответствующей структуры и её составляющих:

$$E_b = E_{\text{NH}_3} + E_{\text{ZnPcHal}_4} - E_{\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3} - \Delta E_{\text{BSSE}}, \quad (1)$$

где ΔE_{BSSE} – поправка к энергии связи, учитывающая ошибку суперпозиции базисного набора, которая в свою очередь оценивалась следующим образом:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = \left(E_{\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3}^{\text{ZnPcHal}_4} + E_{\text{NH}_3}^{\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3} \right) - \left(E_{\text{ZnPcHal}_4^*}^{\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3} + E_{\text{NH}_3^*}^{\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3} \right). \quad (2)$$

Здесь верхний индекс $\text{ZnPcHal}_4 \cdots \text{NH}_3$ указывает на то, что геометрии, соответственно, ZnPcHal_4 и NH_3 были взяты из оптимизированного соединения молекул фталоцианина и аммиака, при этом оптимизация их геометрического строения не проводилась, а осуществлялся только лишь расчёт электронного строения. Звёздочка в нижнем индексе означает, что рассматривался указанный фрагмент целого соединения в случае, когда атомы второго фрагмента были фиктивными. В данном случае подразумевается, что атомов, как таковых, не было, они представляли собой точки, описываемые соответствующими базисными наборами атомных орбиталей.

5.4. Полученные результаты

В процессе вычислений рассматривалось взаимодействие аммиака с фталоцианинами через периферийные и непериферийные атомы водорода и галогенов (Рисунок 1). Установлено, что абсолютное значение E_b уменьшается в ряду соединений $\text{ZnPcCl}_4\text{-}p \cdots \text{NH}_3$, $\text{ZnPcF}_4\text{-}p \cdots \text{NH}_3$, $\text{ZnPcF}_4\text{-}np \cdots \text{NH}_3$, $\text{ZnPcCl}_4\text{-}np \cdots \text{NH}_3$ (Таблица 1).

Таблица 1 – Топологические параметры функции $\rho(\mathbf{r})$ в критических точках связи между атомами молекулы аммиака и фталоцианинов цинка

Structure	BCP	$\rho(\mathbf{r}), e/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}), e/\text{\AA}^5$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$h_e(\mathbf{r}), \text{au}$	E_b, eV
$\text{ZnPcCl}_4\text{-}np \cdots \text{NH}_3$	1	0.045	0.674	0.137	$1.21 \cdot 10^{-3}$	-0.041
	2	0.045	0.672	0.138	$1.18 \cdot 10^{-3}$	
	3	0.069	0.628	0.180	$3.50 \cdot 10^{-4}$	
$\text{ZnPcCl}_4\text{-}p \cdots \text{NH}_3$	1	0.059	0.579	0.199	$2.16 \cdot 10^{-4}$	-0.150
	2	0.113	0.972	0.238	$-6.60 \cdot 10^{-5}$	
	3	0.006	0.075	0.140	$2.74 \cdot 10^{-4}$	
$\text{ZnPcF}_4\text{-}np \cdots \text{NH}_3$	1	0.077	1.003	0.194	$2.38 \cdot 10^{-4}$	-0.067
	2	0.075	0.665	0.187	$2.34 \cdot 10^{-4}$	
$\text{ZnPcF}_4\text{-}p \cdots \text{NH}_3$	1	0.065	0.845	0.196	$3.99 \cdot 10^{-4}$	-0.136
	2	0.110	0.967	0.235	$-4.00 \cdot 10^{-6}$	

В результате топологического анализа функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в данных соединениях были установлены критические точки связи (*bond critical point*, BCP) (3,-1), характеризующие рассматриваемые взаимодействия, и значения $\rho(\mathbf{r})$ и её лапласиана

$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в этих точках. Показано, что в случае $\text{ZnPcCl}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$ таких точек три – две между атомами водорода молекулы аммиака и атомом хлора фталоцианина (BCP1 и BCP2) и одна между атомом азота NH_3 и непериферийным атомом водорода $\text{ZnPcCl}_4\text{-}p$ (BCP3) (Рисунок 1).

Аналогично три критические точки связи, характеризующие взаимодействие молекулы аммиака с фталоцианинами, наблюдаются и для $\text{ZnPcCl}_4\text{-}np\cdots\text{NH}_3$, но, в отличие от предыдущего случая, BCP2 находится между атомом азота NH_3 и непериферийным атомом водорода бензольного кольца, с которым связан атом хлора, участвующий в образовании BCP1.

Для фталоцианинов с атомами фтора характерно наличие двух критических точек связи (BCP1 и BCP2), обуславливающих взаимодействие с данными макроциклами молекулы аммиака (Рисунок 1). При этом BCP1 наблюдается между одним из атомов водорода NH_3 и атомом фтора, а BCP2 – между атомом азота аммиака и непериферийным атомом водорода. Отличие между $\text{ZnPcF}_4\text{-}np\cdots\text{NH}_3$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$ в том, что в случае второй критической точки (3,-1) атомы водорода находятся на разных бензольных кольцах.

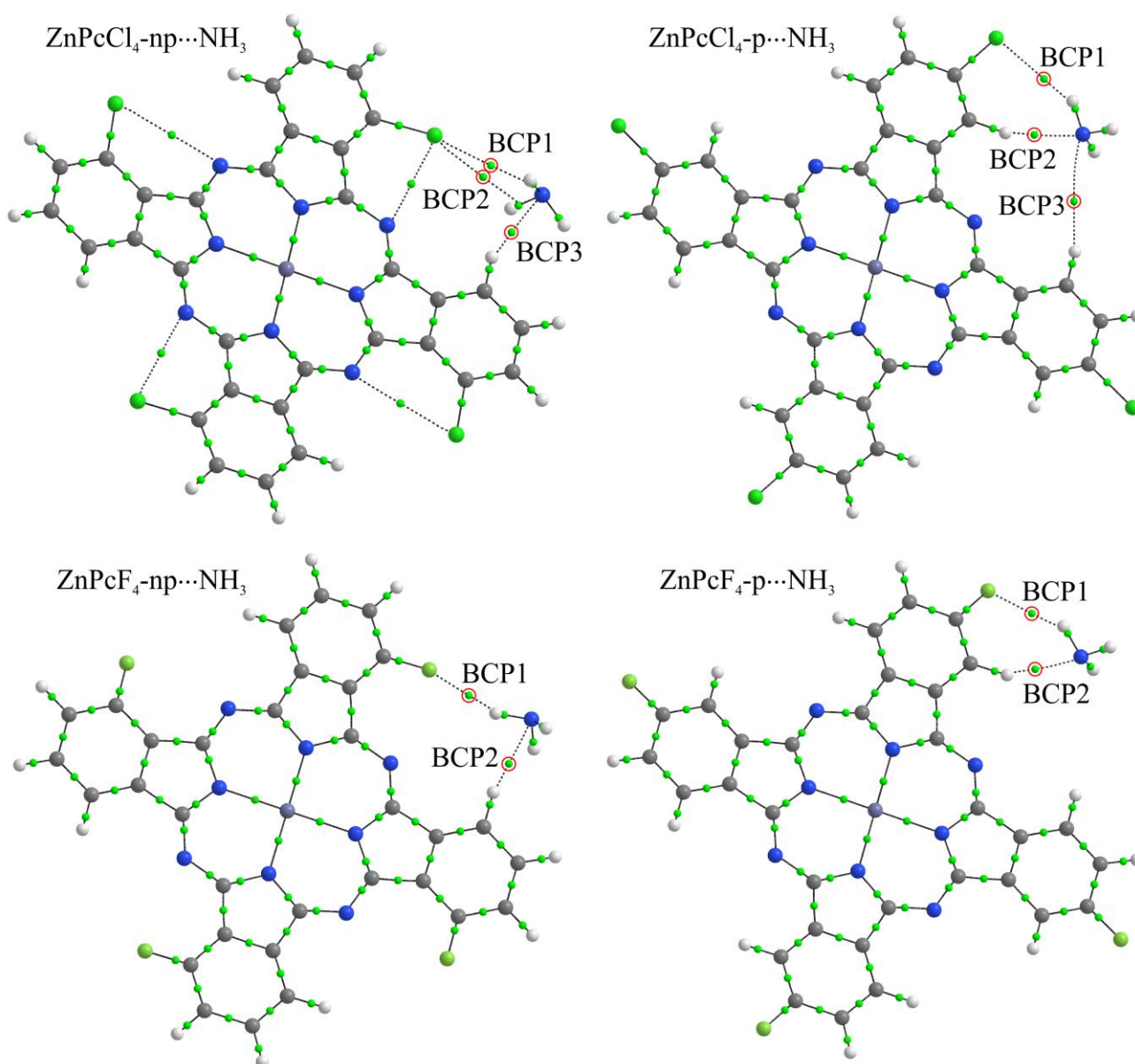


Рисунок 1 – Геометрическое строение соединений $\text{ZnPcHal}_4\cdots\text{NH}_3$. Маленькими зелёными шариками обозначены критические точки связей (3,-1). Те из них, что отвечают за взаимодействие молекулы аммиака с фталоцианинами, обведены красными кружочками

Параметры практически всех обозначенных BCP указывают на образование водородных связей между указанными парами атомов. Это следует из того, что значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ почти

во всех случаях находятся в соответствующих диапазонах ($0.013-0.236 e/\text{\AA}^3$ и $0.578-3.350 e/\text{\AA}^5$, соответственно), характерных для данного типа связи [55,56]. Исключением является ВСПЗ в $\text{ZnPcCl}_4-p\cdots\text{NH}_3$, в которой значения электронной плотности и её лапласиана значительно ниже нижней границы указанных диапазонов. В этом случае можно отнести взаимодействие соответствующей пары атомов (атома азота аммиака и периферийного атома водорода фталоцианина) к Ван-дер-ваальсовому типу [36,57].

Как правило, для водородных связей характерно так называемое «взаимодействие закрытых оболочек» (*closed-shell interaction*) между двумя рассматриваемыми атомами [36-38,55,56]. Данное взаимодействие характеризуется маленькими значениями $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в соответствующей критической точке (3,-1), при этом значения последнего также являются положительными. Помимо этого, отношение собственных значений ($|\lambda_1|/\lambda_3$) матрицы гессиана электронной плотности в этой точке в случае «взаимодействия закрытых оболочек» меньше единицы, что также наблюдается во всех рассматриваемых здесь ВСП (Таблица 1). Однако отрицательные значения локальной электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ в ВСП2 в случае $\text{ZnPcCl}_4-p\cdots\text{NH}_3$ и $\text{ZnPcF}_4-p\cdots\text{NH}_3$ указывают на другой тип взаимодействия между соответствующими парами атомов – так называемое «взаимодействие промежуточного типа» (*intermediate interaction*) [55], которое характерно и для ковалентных связей. Конечно, значения $\rho(\mathbf{r})$ в этих точках достаточно низки, чтобы можно было предположить образование ковалентных связей, но при этом они значительно превышают значений электронной плотности во всех остальных, рассматриваемых здесь критических точках связи. Именно данный факт обуславливает более прочное связывание молекулы аммиака с фталоцианинами цинка, имеющими атомы хлора и фтора в периферийных положениях, – более высокая электронная концентрация в межмолекулярном пространстве.

5.5. Литература

1. Timmer, B.; Olthuis, W.; Van Den Berg, A. Ammonia sensors and their applications—A review. *Sens. Actuators B Chem.* 2005, 107, 666-677.
2. Saasa, V.; Malwela, T.; Beukes, M.; Mokgotho, M.; Liu, C.-P.; Mwakikunga, B. Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring. *Diagnostics* 2018, 8, 12.
3. Marzorati, D.; Mainardi, L.; Sedda, G.; Gasparri, R.; Spaggiari, L.; Cerveri, P. A Review of Exhaled Breath Key Role in Lung Cancer Diagnosis. *J. Breath Res.* 2017, 13, 034001.
4. Yoon, J.W.; Lee, J.H. Toward breath analysis on a chip for disease diagnosis using semiconductor-based chemiresistors: Recent progress and future perspectives. *Lab Chip* 2017, 17, 3537-3557.
5. Righettoni, M.; Amann, A.; Pratsinis, S.E. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. *Mater. Today* 2015, 18, 163-171.
6. Hodgkinson, J.; Tatam, R.P. Optical gas sensing: A review. *Meas. Sci. Technol.* 2013, 24, 012004.
7. Claps, R.; Englich, F.V.; Leleux, D.P.; Richter, D.; Tittel, F.K.; Curl, R.F. Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy. *Appl. Opt.* 2001, 40, 4387.
8. Miller, D.J.; Sun, K.; Tao, L.; Khan, M.A.; Zondlo, M.A. Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 2014, 7, 81-93.
9. Sekhar, P.K.; Kysar, J.S. An Electrochemical Ammonia Sensor on Paper Substrate. *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, B113-B117.
10. Shen, C.Y.; Huang, C.P.; Huang, W.T. Gas-detecting properties of surface acoustic wave ammonia sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2004, 101, 1-7.
11. Chen, X.; Li, D.M.; Liang, S.F.; Zhan, S.; Liu, M. Gas sensing properties of surface acoustic wave NH_3 gas sensor based on Pt doped polypyrrole sensitive film. *Sens. Actuators B Chem.* 2013, 177, 364-369.

12. Han, S.; Zhuang, X.; Jiang, Y.; Yang, X.; Li, L.; Yu, J. Poly(vinyl alcohol) as a gas accumulation layer for an organic field-effect transistor ammonia sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 243, 1248-1254.
13. Han, S.; Zhuang, X.; Shi, W.; Yang, X.; Li, L.; Yu, J. Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 2016, 225, 10-15.
14. Besar, K.; Yang, S.; Guo, X.; Huang, W.; Rule, A.M.; Breysse, P.N.; Kymissis, I.J.; Katz, H.E. Printable ammonia sensor based on organic field effect transistor. *Org. Electron.* 2014, 15, 3221-3230.
15. Zhao, Y.M.; Zhu, Y.Q. Room temperature ammonia sensing properties of W18O49 nanowires. *Sens. Actuators B Chem.* 2009, 137, 27-31.
16. Kwak, D.; Lei, Y.; Maric, R. Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta* 2019, 204, 713-730.
17. Aarya, S.; Kumar, Y.; Chahota, R.K. Recent Advances in Materials, Parameters, Performance and Technology in Ammonia Sensors: A Review. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020, 30, 269-290.
18. Rydosz, A.; Maciak, E.; Wincza, K.; Gruszczynski, S. Microwave-based sensors with phthalocyanine films for acetone, ethanol and methanol detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2016, 237, 876-886.
19. Chani, M.T.S.; Karimov, K.S.; Ahmad Khalid, F.; Raza, K.; Umer Farooq, M.; Zafar, Q. Humidity sensors based on aluminum phthalocyanine chloride thin films. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 2012, 45, 77-81.
20. Zhihua, L.; Xucheng, Z.; Jiyong, S.; Xiaobo, Z.; Xiaowei, H.; Tahir, H.E.; Holmes, M. Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites. *Sens. Actuators B Chem.* 2016, 226, 553-562.
21. Parkhomenko, R.G.; Sukhikh, A.S.; Klyamer, D.D.; Krasnov, P.O.; Gromilov, S.; Kadem, B.; Hassan, A.K.; Basova, T.V. Thin Films of Unsubstituted and Fluorinated Palladium Phthalocyanines: Structure and Sensor Response toward Ammonia and Hydrogen. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 1200-1209.
22. Klyamer, D.D.; Sukhikh, A.S.; Krasnov, P.O.; Gromilov, S.A.; Morozova, N.B.; Basova, T.V. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 372, 79-86.
23. Klyamer, D.; Sukhikh, A.; Gromilov, S.; Krasnov, P.; Basova, T. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties. *Sensors* 2018, 18, 2141.
24. Tang, M.L.; Bao, Z. Halogenated Materials as Organic Semiconductors. *Chem. Mater.* 2010, 23, 446-455.
25. Pakhomov, L.G.; Pakhomov, G.L. NO₂ interaction with thin film of phthalocyanine derivatives {1}. *Synth. Met.* 1995, 71, 2299-2300.
26. Irie, S.; Hoshino, A.; Kuwamoto, K.; Isoda, S.; Miles, M.J.; Kobayashi, T. Point-on-line coincidence in epitaxial growth of CuPcCl₁₆ on graphite. *Appl. Surf. Sci.* 1997, 113-114, 310-315.
27. Mittelberger, A.; Kramberger, C.; Meyer, J.C. Insights into radiation damage from atomic resolution scanning transmission electron microscopy imaging of mono-layer CuPcCl₁₆ films on graphene. *Sci. Rep.* 2018, 8, 4813.
28. Yoshida, K.; Biskupek, J.; Kurata, H.; Kaiser, U. Critical conditions for atomic resolution imaging of molecular crystals by aberration-corrected HRTEM. *Ultramicroscopy* 2015, 159, 73-80.
29. Bobaru, S.C.; Salomon, E.; Layet, J.-M.; Angot, T. Structural Properties of Iron Phtalocyanines on Ag(111): From the Submonolayer to Monolayer Range. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5875-5879.

30. Fryer, J.R. Electron Crystallography of Phthalocyanines. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 1999, 3, 672-678.
31. Sukhikh, A.; Bonegardt, D.; Klyamer, D.; Krasnov, P.; Basova, T. Chlorosubstituted copper phthalocyanines: Spectral study and structure of thin films. *Molecules* 2020, 25, 1620.
32. Selvaraj, T.; Rajalingam, R. Theoretical Studies of the Zeolite-Y Encapsulated Chlorine-Substituted Copper(II)phthalocyanine Complex on the Formation Glycidol from Allyl Alcohol. *ACS Omega* 2018, 3, 9613-9619.
33. Sahoo, S.R.; Sahu, S.; Sharma, S. Charge transport and prototypical optical absorptions in functionalized zinc phthalocyanine compounds: A density functional study. *J. Phys. Org. Chem.* 2018, 31, e3785.
34. Ling, M.-M.; Bao, Z.; Erk, P. Air-stable n-channel copper hexachlorophthalocyanine for field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 163516.
35. Achar, B.N.; Jayasree, P.K. "Molecular Metals" Based on Copper(II) 2,9,16,23-tetrahalo Substituted Phthalocyanine Derivatives. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 2000, 30, 719-733.
36. Bader, R.F.W.; Essén, H. The characterization of atomic interactions. *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 1943-1960.
37. Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 1991, 91, 893-928.
38. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, USA: Oxford University Press, 1994.
39. Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012, 2, 73-78.
40. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2017, 8, e1327.
41. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871.
42. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
43. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
44. Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200-1211.
45. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297-3305.
46. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 1456-1465.
47. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.
48. Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure. *Chem. Phys.* 1973, 2, 41-51.
49. Dunlap, B.I.; Connolly, J.W.D.; Sabin, J.R. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 3396-3402.
50. Van Alsenoy, C. Ab initio calculations on large molecules: The multiplicative integral approximation. *J. Comp. Chem.* 1988, 9, 620-626.
51. Kendall, R.A.; Früchtl, H.A. The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development. *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 158-163.
52. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 240, 283-290.
53. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 119-124.

54. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057-1065.
55. Bushmarinov, I.S.; Lyssenko, K.A.; Antipin, M.Y. Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems. *Russ. Chem. Rev.* 2009, 78, 283-302.
56. Koch, U.; Popelier, P.L.A. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the basis of the charge density. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 9747-9754.
57. Shyam Vinod Kumar, P.; Raghavendra, V.; Subramanian, V. Bader's theory of Atoms in Molecules (AIM) and its applications to chemical bonding. *J. Chem. Sci.* 2016, 128, 1527-1536.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью всей работы, поскольку, во-первых, позволяет интерпретировать экспериментальные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью. Строго говоря, осуществление квантово-химических расчетов, результаты которых представлены выше, на персональных компьютерах фактически является невозможным.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Bonegardt D., Klyamer D., Sukhikh A., Krasnov P., Popovetskiy P., Basova T. Fluorination vs. chlorination: Effect on the sensor response of tetrasubstituted zinc phthalocyanine films to ammonia // *Chemosensors*. 2021. V. 9. Article 137 (Импакт-фактор: 3,82).
2. Bonegardt D., Klyamer D., Krasnov P., Sukhikh A., Basova T. Effect of the position of fluorine substituents in tetrasubstituted metal phthalocyanines on their vibrational spectra // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021. V. 246. Article 109780 (Импакт-фактор: 2,019).