

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Клиско Юрій Володимирович**

УДК 621.315.5/.6

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЕЛЕКТРОННІ, ОПТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ  
МЕТАЛОРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ  
МАТЕРІАЛІВ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА НАНОСПІНТРОНІКИ**

153 — Мікро- та наносистемна техніка  
Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня  
доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Ю. В. Клиско

Науковий керівник: **Сиротюк Степан Васильович**,  
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Львів — 2021

**Анотація.** Кліско Ю. В. Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроніки. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 "Мікро- та наносистемна техніка". - Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, Львів, 2021.

Дисертація присвячена вивченню електронної структури металорганічних комплексів, їх оптичних та магнітних властивостей з метою отримання характеристик, що можуть бути використані при розробленні елементів наноелектроніки та спінотроніки на базі даних матеріалів.

В першому розділі дисертації описано квантово-механічні методи дослідження електронних, оптичних та магнітних властивостей матеріалів. Проаналізовано одностаничникові підходи, наближення обмінно-кореляційного функціоналу, а також гібридні функціонали. Описані фізичні основи та математичний апарат даних методів, а також вказані на переваги та недоліки кожного з підходів. Проведено аналіз квазічастинкових методів, що базуються на використанні функції Гріна - метод GWA та рівняння Бете-Солпітера. В даному розділі також описано методи дослідження магнітних властивостей, а саме, розрахунок основного стану спіноляризованих систем та модель Гейзенберга. Описано особливості реалізації методів та апроксимації у програмному пакеті ABINIT.

Другий розділ містить чотири підрозділи, що присвячені дослідженню чотирьох груп металорганічних сполук - фталоціаніни перехідних металів, двовимірні структури на основі гексаамінобензену та гексаамінтрифенилену нікелю та міді, координаційних полімерів на основі піразиндитіолату міді та нікелю, металорганічного комплексу MOF-74. В кожному підрозділі подано короткий літературний огляд характеристик металорганічних комплексів та їх дослідження в якості матеріалів електроніки. Вказано методи та послідовність проведення розрахунків, вхідні параметри, що ви-

значають точність розрахунку. Досліджено магнітні властивості фталоціанінів перехідних металів. Отримано електронну енергетичну структуру та діелектричну функцію з урахуванням поведінки сильноскорельованих d-електронів та екситонних ефектів. Для фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту електронні та оптичні властивості отримано для пара- та феромагнітного станів. Розраховано та проаналізовано електронний енергетичний спектр та парціальну густину станів у двовимірних металорганічних наноструктурах на основі гексаамінобензену та гексаамінотрифенилену нікелю та міді. Подано електронні властивості пористих комплексів на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Проаналізовано вплив сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів. Визначено, що дані сполуки є виродженими напівпровідниками p-типу. Приведено частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції. Проведено аналіз пара-, феро- та антиферомагнітних магнітних станів у металорганічному комплексі MOF-74 із вмістом марганцю, заліза, кобальту та нікелю. Отримано температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості. Для даних магнітних станів проведено розрахунок електронного енергетичного спектру з урахуванням сильних кореляції d-електронів. Отримані частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

**Ключові слова:** металорганічний комплекс, наноструктура, фталоціанін, піразиндитіолат, гексаамінобензен, гексаамінотрифенилен, MOF-74, планарний напівпровідник, *ab initio*, теорія функціоналу густини, гібридний функціонал, електронні властивості, електронний енергетичний спектр, магнітні властивості, оптичні властивості, діелектрична функція, екситонні ефекти.

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Syrotyuk S. V., Klysko Y. V. Excitonic properties of perylene diimide based dyes // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2019. - Vol. 11, no. 2. - P. 02028. - [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02028](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02028).

2. Klysko Yu. V., Syrotyuk S. V. Excited state properties of polycyclic hydrocarbons based dyes // Condensed Matter Physics. - 2019. - Vol. 22, no. 1. - P. 14701. - <https://arxiv.org/abs/1903.11509>.

3. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Heteroatom-doped derivatives of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. Quasiparticle study // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 674, no. 1. - P. 31-39. - <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578509>.

4. Syrotyuk S. V., Klysko Y. V. Hybrid functional analysis of porous coordination polymers  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  and  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  // Condensed Matter Physics. - 2020. - Vol. 23, no. 3. - P. 33703. - <https://arxiv.org/abs/2009.14693>.

5. Syrotyuk S. V. Klysko Y. V. Electronic properties of transition-metal phthalocyanines obtained within a hybrid functional and bethe-salpeter approach // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2020. - Vol. 12, no. 5. - P. 05018. - [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05018.92](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05018.92)

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Hybrid functional analysis of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Ukrainian Journal of Physics. - 2021. - Jan. - Vol. 66, no. 1. - P. 55. - <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2019493>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Klysko Yu., Syrotyuk S. Quasiparticle study of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole -based polymers // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) : international research and practice conference, 27–30 August 2018, Kyiv, Ukraine : book of abstracts. – 2018. – С. 626.

2. Syrotyuk S., Klysko Y. Quasiparticle study of the polymer PCPDT-BT // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 44.

3. Syrotyuk S., Klysko Y. Electronic properties of low gap benththiadiazole and difluorobenzothiadiazole polymers // Релаксаційно, нелінійно, аку-

стооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 42–43.

4. Klysko Yuriy, Syrotyuk Stepan. Quasiparticle study of excitonic properties of polyaromatic hydrocarbons // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали III Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2019 року, присвячено пам'яті Анатолія Вадимовича Свідзинського. – 2019. – С. 58–59.

5. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Hybrid functional study of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – С. 598.

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Porosity evaluation of the series of metal organic frameworks MOF-74 within the Hartree potential // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) : abstract book International research and particle conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – С. 511.

**Abstract.** Klysko Yu. V. Electronic, optical and magnetic properties of metal-organic frameworks as promising materials of nanoelectronics and nanospintronics. The thesis is submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the field of study 153 Micro- and nanosystem technology. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the investigation of the electronic structure of metal-organic frameworks, their optical and magnetic properties in order to obtain characteristics that can be used in the development of elements of nanoelectronics and spinotronics.

In the first section of the thesis ab initio quantum methods of evaluating electronic, optical and magnetic properties of materials are described. Single-particle approximations of the exchange-correlation potential are presented. Physical and mathematical feature of these methods are described, as well as

the advantages and disadvantages of each of the approaches are indicated. The analysis of the Green's function based quasiparticle methods (the GWA method and the Bethe-Salpeter equation) is performed.

This section also describes methods of studying of magnetic properties - ground-state calculations of spin polarized systems and the Heisenberg model. The implementation features of these methods and approximations in the ABINIT code are presented.

The second section contains four subsections devoted to the electronic structure investigation of metal-organic nano-objects, namely transition metal phthalocyanines, hexaminobenzene- and hexaaminotriphenylene-based two-dimensional complexes, pyrazinedithiolate-based coordination polymers, metal-organic framework MOF-74. A brief literature review of materials properties and their application in electronics is presented in each subsection. The features of calculations (methods and approximations, input parameters) are described.

Magnetic properties of transition metal phthalocyanines have been studied. The electronic energy structure and the imaginary part of the dielectric function are obtained taking into account strongly correlated d-electrons and exciton effects. Electronic and optical properties of para- and ferromagnetic manganese, iron and cobalt phthalocyanines are obtained. The electronic energy spectrum and partial density of states in hexaaminobenzene- and hexaaminotriphenylene-based two-dimensional metal-organic nano-objects are calculated. The electronic properties of pyrazinedithiolate-based coordination polymers are presented. The impact of strongly correlated d-electrons of transition elements is taken into account. These compounds were determined to be degenerate p-type semiconductors. The frequency dependence of the real and imaginary part of the dielectric function is calculated. The study of para-, ferro- and antiferromagnetic states in the transition metal containing metal-organic framework MOF-74 has been performed. Temperature dependences of magnetization and magnetic

susceptibility are obtained. The electronic energy spectrum was calculated, taking into account the strong correlations of d-electrons, for each magnetic state. The frequency dependences of the real and imaginary part of the dielectric function are obtained.

**Keywords:** metal-organic framework, nanostructure, phthalocyanine, pyrazinedithiolate, hexaminobenzene, hexaminotriphenylene, MOF-74, planar semiconductors, ab initio, density functional theory, hybrid functional, electronic properties, electronic energy spectrum, magnetic properties, optical properties, dielectric function, excitonic effects.

Papers with research results of the thesis:

1. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Excitonic properties of perylene diimide based dyes // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2019. - Vol. 11, no. 2. - P. 02028. - [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02028](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02028).

2. Klysko Yu. V. S. S. V. Excited state properties of polycyclic hydrocarbons based dyes // Condensed Matter Physics. - 2019. - Vol. 22, no. 1. - P. 14701. - <https://arxiv.org/abs/1903.11509>.

3. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Heteroatom-doped derivatives of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. Quasiparticle study // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 674, no. 1. - P. 31-39. - <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578509>.

4. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Hybrid functional analysis of porous coordination polymers  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  and  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  // Condensed Matter Physics. - 2020. - Vol. 23, no. 3. - P. 33703. - <https://arxiv.org/abs/2009.14693>.

5. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Electronic properties of transition-metal phthalocyanines obtained within a hybrid functional and bethe-salpeter approach // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2020. - Vol. 12, no. 5. - P. 05018. - [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05018.92](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05018.92)

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Hybrid functional analysis of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Ukraini-

an Journal of Physics. - 2021. - Jan. - Vol. 66, no. 1. - P. 55. - <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2019493>.

Proceedings that certify the approvement of thesis materials:

1. Klysko Yu., Syrotyuk S. Quasiparticle study of cyclopentadithiophene–benzothiadiazole -based polymers // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) : international research and practice conference, 27–30 August 2018, Kyiv, Ukraine : book of abstracts. – 2018. – С. 626.

2. Syrotyuk S., Klysko Y. Quasiparticle study of the polymer PCPDT-BT // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 44.

3. Syrotyuk S., Klysko Y. Electronic properties of low gap benththiadiazole and difluorobenzothiadiazole polymers // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 42–43.

4. Klysko Yuriy, Syrotyuk Stepan. Quasiparticle study of excitonic properties of polyaromatic hydrocarbons // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали III Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2019 року, присвячено пам'яті Анатолія Вадимовича Свідзинського. – 2019. – С. 58–59.

5. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Hybrid functional study of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – С. 598.

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Porosity evaluation of the series of metal organic frameworks MOF-74 within the Hartree potential // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) : abstract book International research and partice conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – С. 511.



## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних позначень</b>	<b>11</b>
<b>Вступ</b>	<b>12</b>
<b>Розділ 1. Квантово-механічні методи досліджень матеріалів</b>	<b>21</b>
1.1. Рівняння Шредінгера для багаточастинкових систем . . . . .	21
1.2. Метод Хатрі-Фока . . . . .	21
1.3. Теорія функціоналу густини . . . . .	23
1.4. Обмінно-кореляційний потенціал . . . . .	25
1.5. Метод проєкційних приєднаних хвиль . . . . .	26
1.6. Гібридний функціонал . . . . .	28
1.7. Квазічастинкові наближення на основі функції Гріна . . . . .	30
1.8. Рівняння Бете-Солпітера . . . . .	33
1.9. Геометрія та Теорема Блоха . . . . .	35
1.10. Спін-поляризовані системи . . . . .	37
1.11. Програмний пакет ABINIT . . . . .	37
1.12. Метод функцій Ваньє. Програма Wannier90 . . . . .	40
1.13. Модель Гейзенберга. Програми T2VJ та Multibinit . . . . .	42
1.14. Висновки до розділу 1 . . . . .	43
<b>Розділ 2. Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів</b>	<b>45</b>
2.1. Фталоціанінові комплекси з перехідними металами . . . . .	45
2.1.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування . . . . .	45
2.1.2. Методи дослідження . . . . .	46
2.1.3. Результати дослідження . . . . .	47
2.2. Двовимірні металорганічні комплекси . . . . .	63

	10
2.2.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування . . .	63
2.2.2. Методи дослідження . . . . .	64
2.2.3. Гексаамінобензен нікелю. Результати та обговорення .	65
2.2.4. Гексаамінобензен міді. Результати та обговорення . .	70
2.2.5. Гексаміотрифенилен нікелю. Результати та обговоре- ння . . . . .	71
2.2.6. Гексаміотрифенилен міді. Результати та обговорення	74
2.2.7. Аналіз отриманих властивостей . . . . .	74
2.3. Пористі структури на основі піразиндитіолату міді та нікелю	76
2.3.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування . . .	76
2.3.2. Методи дослідження . . . . .	77
2.3.3. Електронні та оптичні властивості $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ та $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ . . . . .	79
2.3.4. Аналіз отриманих властивостей . . . . .	82
2.4. Металорганічний комплекс MOF-74 . . . . .	85
2.4.1. Опис матеріалу. Фізичні властивості та застосування	85
2.4.2. Методи дослідження . . . . .	86
2.4.3. Результати . . . . .	87
2.4.4. Аналіз отриманих властивостей металорганічної нано- структури MOF-74 . . . . .	103
2.5. Висновки до розділу 2 . . . . .	105
<b>Висновки</b>	<b>107</b>
<b>Список використаних джерел</b>	<b>110</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- DFT - Density Functional Theory, теорія функціоналу густини.
- LDA - Local-density approximation, наближення локальної густини.
- GGA - Generalized Gradient Approximation, узагальнене градієнтне наближення.
- GWA - квазічастинкове наближення на основі функції Гріна (статичне екранування).
- BSE - рівняння Бете-Солпітера.
- PAW - Projector Augmented Wave method, метод проекційно приєднаних хвиль
- PDT - піразиндитіолат.
- НІВ - гексаамінобензен.
- НІТР - гексаміотрифенилен.
- MOF - Metal-Organic Framework, металорганічний комплекс.
- ІЧ - інфрачервоний.
- УФ - ультрафіолетовий.
- БЕТ - метод Брунера, Еммета та Теллера.
- МДН - метал-діелектрик-напівпровідник.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Металорганічні сполуки - клас пористих координаційних полімерів, що складаються із атомів металів та органічних молекул. В твердій фазі, структура даних матеріалів виглядає наступним чином: атоми металів розташовані у вершинах, центрах ребер чи граней багатогранників, з'єднані між собою органічною молекулою (Рис. 1). Даний тип матеріалів являє собою клас самозбірних наноструктур.

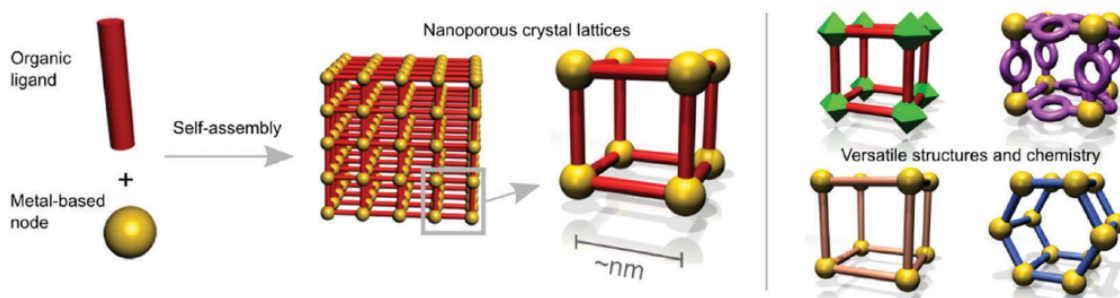


Рис. 1: Схематичне зображення періодичної структури металорганічних комплексів [1]. Жовті кульки - атоми металів; червоні, рожеві, сині палички, фіолетові кільця - органічні молекули.

Металорганічні комплекси активно досліджуються в галузі хімії, фармацевтики та біології. Останню декаду дані сполуки вивчаються і в галузях функціональної електроні, наноелектроніки та наноспінтроніки. Характерним показником інтенсивності вивчення матеріалів є зростання кількості наукових праць та кристалографічних даних. Станом на 2013 рік кількість металорганічних комплексів занесених у Кристалографічну базу університету Кембриджа була 13 тисяч [2], в 2016 році - більше 60 тисяч (близько 7% від загального обсягу) (Рис. 2, б). На сьогоднішній день кількість представників даного класу наближається до 100 тисяч. За 2010 рік було опубліковано близько 2-х тисяч наукових статей по дослідженню металор-

ганічних комплексів, а за 2017-й - вже близько 8-ми тисяч [3].

Аналіз наукометричної бази Scopus показує, що за останню декаду щорічний приріст наукових праць, присвячених металорганічним комплексам, збільшився вдесятеро: від 607 статей в 2010 році, до 6109 у 2020-му (Рис. 2, а).

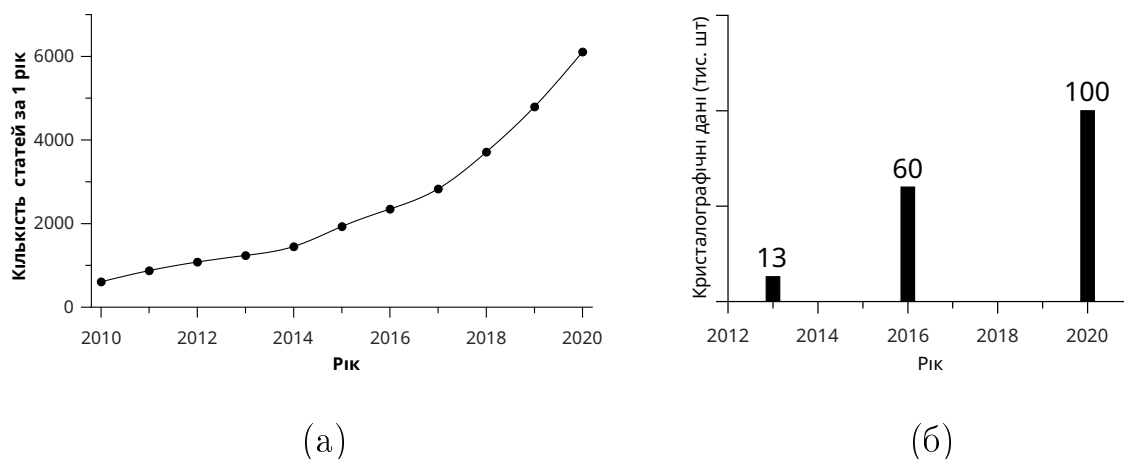


Рис. 2: Графік кількості наукових праць, присвячених дослідженню металорганічних комплексів, опублікованих за відповідний рік у виданнях, що занесені до наукометричної бази Scopus, (а) та кількість кристаллографічних даних металорганічних комплексів у базі Cambridge Crystallographic Data Centre (б).

Обраними об'єктами для дослідження є чотири групи металорганічних сполук. Першою групою є фталоціаніни перехідних металів. Дані молекулярні напівпровідники активно досліджуються якості матеріалів фотовольтаїки, а саме матеріали-донори, транспортні шари, шари-інтерфейси органіки-неорганіка. Також фталоціаніни є перспективними матеріалами для органічних світлодіодів, польових транзисторів, магнітних комірок, сенсорів біологічних речовин. Двовимірні металорганічні комплекси володіють високою електронною провідністю. Активно досліджують в галузях термоелектроніки, сенсорів газів, струмопровідних частин електронних компонентів. Об'єктами дослідження також є тривимірні пористі коорди-

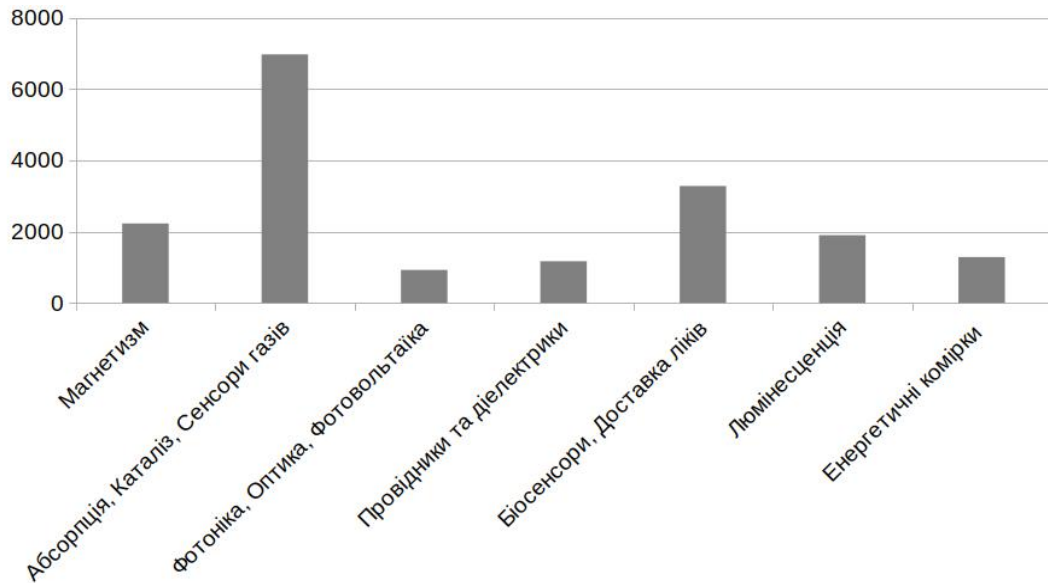


Рис. 3: Діаграма розподілу статей за тематиками. Аналіз проведено по наукометричній базі SCOPUS за ключовими словами.

наційні полімери на основі піразиндитіолату міді і нікелю та металорганічний комплекс MOF-74, які вже досліджуються як матеріали електроніки, а саме, як активні середовища для детекторів газу, колекторів іонів та супер-конденсаторів.

Враховуючи перспективність та високий інтерес до даних матеріалів, тема дисертації актуальна.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертацію виконано на кафедрі напівпровідникової електроніки "Національного університету Львівська політехніка". Тема відповідає науковому напрямку кафедри "Сенсори та перетворювальні прилади на основі напівпровідникових та діелектричних матеріалів і гетероструктур". Дисертаційні дослідження були виконані в рамках науково-дослідної роботи, що виконуються за кошти державного бюджету, "Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації" (Керівник - д.ф.-м.н. Шпотюк М.В.) та кафедральної науково-дослідної роботи "Електронна будова та кінетичні коефі-

цієнти напівметалів, напівпровідників і діелектриків” (Керівник - Сиротюк С.В.).

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертації є дослідження елеронних, оптичних та магнітних властивостей чотирьох типів металорганічних сполук (фталоціаніни перехідних металів; двовимірні структури на основі гаксаамінобензену та гексамінотрифенилену нікелю та мід; металорганічного комплексу на основі піразиндитіолату міді та нікелю; металорганічного комплексу MOF-74), аналіз отриманих результатів та формулювання перспективи використання даних матеріалів в галузях функціональної електроніки, наноелектроніки, оптики та спітроніки.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

1. Провести генерування псевдопотенціалів для атомів з яких складаються об’єкти дослідження.
2. Провести тести збіжності з метою отримання оптимальних вхідних параметрів, що визначають точність розрахунків.
3. Провести структурну оптимізацію досліджуваних металорганічних комплексів.
4. Виконати розрахунок електронної структури металорганічних комплексів. Використати гібридні функціонали з метою урахування особливостей сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів.
5. Розрахувати оптичні властивості матеріалів на основі результатів одночастинкових наближень.
6. Отримати параметри електронної структури та оптичні властивості у квазічастинкових наближеннях. Встановити вплив екситонних ефектів.
7. Розрахувати електронну структуру металорганічних комплексів для ферромагнітних та антиферромагнітних станів. Провести розрахунок у формалізмі Гейзенберга, визначити величину обмінного інтегралу, обчислити

температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості.

Об'єкт дослідження - фталоціаніни перехідних металів; двовимірні наноструктури на основі гаксаамінобензену і гексамінотрифенилену нікелю та міді; періодичні координаційні полімери на основі піразиндитіолату міді та нікелю; металорганічний комплекс MOF-74.

Предмет дослідження - електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів.

Методи дослідження - теорія функціоналу густини, гібридні функціонали PBE0 та HSE06, метод проєкційно приєднаних хвиль, квазічастинкові наближення на основі функції Гріна - метод GWA та рівняння Бете-Солпітера, наближення випадкової фази, метод функцій Ваньє, модель Гейзенберга.

**Наукова новизна отриманих результатів.** На основі проведеного дослідження отримані наступні нові результати:

1. Розширено наукові уявлення про електронну будову металорганічних комплексів із перехідними металами. Отримано електронні властивості досліджуваних об'єктів у одночастинкових наближеннях та з використанням гібридних функціоналів. Визначено вплив сильноскорельованих електронів на електронні властивості даних матеріалів.

2. Проведено дослідження металорганічних комплексів квазічастинковими методами. Проаналізовано екситонні ефекти у даних матеріалах.

3. Досліджено електронну будову фталоціанінів перехідних металів. Проаналізовано вплив легування перехідними елементами та поведінку сильноскорельованих d-електронів. Отримано спектр поглинання у інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому частинах спектра електромагнітного випромінювання. Встановлено оптичні властивості даних об'єктів із урахуванням екситонних ефектів. Отримано електронну структуру ферромагнітних фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту.



4. Проведено розрахунок електронних властивостей двовимірних металорганічних структур на основі гексаамінобензену та гексаамінотрифенилену нікелю та міді. Проаналізовано вплив сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів. Визначено, що гексаамінобензени нікелю та міді є металом, а гексаамінотрифенилени нікелю та міді - вироджені напівпровідники р-типу. Отримано частотозалежні дійсна та уявна частини діелектричної функції.

5. Проведено розрахунок електронних властивостей пористих структур на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Проаналізовано вплив сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів. Визначено, що дані сполуки є виродженими напівпровідниками р-типу. Отримано частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

6. Отримано властивості пара-, феро- та антиферромагнітних магнітних станів у металорганічному комплексі MOF-74 із вмістом марганцю, заліза, кобальту та нікелю. Приведено температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості. Для даних магнітних станів отримано електронний енергетичний спектр з урахування сильних кореляції d-електронів. Визначено частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані результати досліджень можуть бути використанні при виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема приладів функціональної електроніки, наноелектроніки, наноспінтроніки.

Отримані електронні та оптичні властивості фталоціанінів перехідних елементів, а саме енергетична структура електронних рівнів, уявна частина діелектричної функції та екситонні характеристики є першочерговими параметрами, які необхідні при розробленні елементів органічної фотовольтаїки та органічних світлодіодів на основі даних молекулярних напівпро-

відників. Параметри електронної структури можуть бути використані при дослідженні даних об'єктів як активного середовища опто-електронних перетворювачів, так і функціональних плівок (колектор електронів/дірок, проміжний електропровідний шар і тд.) у донор-акцепторних гетероструктурах, а також при розробці польових транзисторів, сенсорів газу та біосенсорів. Оскільки фталоціаніни активно досліджуються для біометричних потреб, зокрема фотодинамічної терапії, отримані електронні, оптичні, а також магнітні характеристики можуть бути враховані у даній галузі. Результати дослідження магнетизму фталоціанінів, очевидно, є цікавими для розроблення двовимірних магнітних наноструктур - комірок, а також нанооб'єктів, чиї електронні та оптичні властивості залежать від магнітного поля.

На базі встановлених параметрів електронної структури двовимірних наноструктур на основі гексаамінобензену та гесаамінотрифенилену можна розрахувати кінетичні параметри, що необхідні при дослідженні даних комплексів в якості електродів, каналів транзисторів, термоелементів.

Дослідження діелектричних властивостей тривимірних металорганічних комплексів показали, що дані матеріали є так званими low-k діелектриками, що робить їх перспективними до використання в мікроелектроніці.

Отримані електронні властивості пористих координаційних полімерів на основі гексаамінобензену та гесаамінотрифенилену, піразиндитіолату міді та нікелю, металорганічного комплексу MOF-74 можуть бути використані у подальшому вивченні взаємодії даних матеріалів і з органічними та неорганічними газами та рідинами. У випадку MOF-74 можливий варіант вивчення впливу магнітного поля на перебіг даних процесів.

Металорганічний комплекс MOF-74 містить у собі метал-оксидні ланцюжки. Такі структури можна розглядати одновимірні магнітні нанооб'єкти. Отримані результати дослідження магнетизму можуть бути ви-

користані у подальшому вивченню в галузі спінтроники.

Описані особливості моделювання електронних властивостей можуть бути використані при дослідженні металорганічних комплексів *ab initio* методами.

**Особистий внесок здобувача.** Вибір теми, мети, об'єктів та предмету досліджень було проведено автором із науковим керівником. Автор провів літературний огляд джерел за темою роботи. Розрахунок електронних оптичних та магнітних властивостей, а також їх аналіз були проведені автором особисто. У наукових публікаціях [4, 5, 6, 7, 8, ?], виконаних у співавторстві, автору дисертації належить: вибір об'єктів та методів дослідження, проведення генерації псевдопотенціалів та тестових розрахунків, розрахунок електронної структури, дослідження електронних оптичних та магнітних властивостей, проведення аналіз отриманих фізичних параметрів матеріалів.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації були представлені та обговорені на наступних міжнародних конференціях: 9-та Міжнародна наукова конференція "Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали РНАОПМ-2018 (Луцьк); 6-та міжнародна конференція "Нанотехнології та Наноматеріали НАНО-2018 (Київ); 3-тя Міжнародна наукова конференція "Актуальні проблеми фундаментальних наук АПФН-2019 (Луцьк); 7-та міжнародна конференція "Нанотехнології та Наноматеріали НАНО-2019 (Львів); 8-ма Міжнародна конференція "Нанотехнології та Наноматеріали НАНО-2020 (Львів); 4-та Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук», АПФН-2021 (Луцьк).

**Публікації.** Основні результати досліджень опубліковані у 12 наукових працях, зокрема у 6 статтях у наукових періодичних виданнях України та інших держав, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, у 6 матеріалах та тезах доповідей на міжнародних

конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, двох розділів, висновків, списку використаних джерел (119 найменувань) та двох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 126 сторінок, з яких 98 сторінок основного тексту та містить 57 рисунків і 9 таблиць. Анотація, зміст, перелік умовних позначень, список використаних джерел та додатки викладено в роботі на 29 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1. Рівняння Шредінгера для багаточастинкових систем

В основі досліджень електронної структури матеріалів лежить стаціонарне рівняння Шредінгера з оператором Гамільтона для нерухомих ядер (1.1). Оскільки маса ядер є великою, в порівнянні з масою електрона, вклад кінетичної енергії від коливань атомів буде незначним. Такий підхід поданий у наближенні Борна-Оппенгеймера

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{ij} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.1)$$

де перший доданок описує кінетичну енергію електронів, другий - кулонівську взаємодію електронів з ядрами, третій - кулонівське відштовхування між електронами.

### 1.2. Метод Хартрі-Фока

Розглянемо для початку теорію Хартрі на прикладі двохелектронного атома гідрогену. Якщо припустити, що два електрони не взаємодіють між собою (кулонівське відштовхування рівне нулю), то хвильову функцію цих частинок  $\Psi(r_1, r_2)$  можна записати як добуток двох хвильових функцій,  $\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$ . Узагальнюючи для системи з  $n$  електронів, отримаємо:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (1.2)$$

Використовуючи такий підхід, ми отримаємо рівняння Шредінгера в

наступному вигляді:

$$\left( \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{ij} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{i \neq j} \int dr^3 \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} \right) \psi_i(r) = E\psi_i(r) \quad (1.3)$$

або інакше:

$$\left( \hat{T} + V_{ext} + V_H \right) \psi_i(r) = E\psi_i(r) \quad (1.4)$$

де  $\hat{T}$  - оператор кінетичної енергії,  $V_{ext}$  - зовнішній потенціал, що відповідає за притягування ядрами атомів,  $V_H$  - потенціал Хартрі, що описує кулонівське відштовхування між електронами.

Припущення, що електрони не взаємодіють між собою, є грубим, однак, окрім цього, в підході Хартрі хвильова функція електрона не є антисиметричною, що є необхідним при описі ферміонів, згідно принципу Паулі. Вирішити дану проблему можна, подавши повну хвильову функцію електронів  $\Psi(r)$  у вигляді детермінанта Слетера:

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

Окрім задоволення принципу Паулі (антисиметрія хвильової функції), з детермінанту Слетера випливає і інший принцип - принцип нерозрізнюваності частинок.

Введення асиметричного добутку (детермінант Слетера), додає обмінну взаємодію  $V_x$  у рівняння Шредінгера (1.4):

$$\left( \hat{T} + V_{ext} + V_H + V_x \right) \psi_i(r) = E\psi_i(r) \quad (1.6)$$

де  $V_x$  має наступний вигляд:

$$V_x = - \sum_{i \neq j} \int dr_j^3 \frac{\psi_j^*(r_j) \psi_i(r_j)}{|r_i - r_j|} \quad (1.7)$$

Значення  $V_x$  є від'ємним, оскільки введення обмінної взаємодії зменшує значення повної енергії системи електронів.

Для комп'ютерного моделювання використовують так зване матричне рівняння Хартрі-Фока-Рутана, що має вигляд:

$$FC = SC\epsilon \quad (1.8)$$

де  $\epsilon$  - діагональна матриця енергій орбіталей  $\epsilon_i$ ,  $C$  - коефіцієнти розкладу хвильової функції на парціальні (орбітальні) складові:

$$\psi_j = \sum_i C_{ji} \phi_i \quad (1.9)$$

$S$  - матриця перекривання:

$$S_{ij} = \int dr_1 \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) \quad (1.10)$$

$F$  - матриця оператора Фока (фокіан):

$$F_{ij} = \int dr_1 \phi_i^*(r_1) f(r_1) \phi_j(r_1) \quad (1.11)$$

де  $f(r)$  - оператор Фока:

$$f(r) = \hat{T} + V_{ext} + \sum_j V_{Hj}(r) - V_{xj}(r) \quad (1.12)$$

Рівняння 1.8 розв'язується шляхом процедури взаємоузгодженого поля.

В даному підході одноелектронні хвильові функції подаються як лінійна комбінація атомних орбіталей (метод ЛКАО).

### 1.3. Теорія функціоналу густини

В основі теорії функціоналу густини (Density functional theory, DFT) лежить твердження, що всі важливі електронні властивості можуть бути виражені через функціонал електронної густини  $n(r)$ . Таке твердження ґрунтується на двох теоремах Хоненберга-Кона [9]:

1. Будь-яка система електронів, що перебуває під дією зовнішнього потенціалу  $v_{ext}(r)$ , потенціал  $v_{ext}(r)$  визначається з точністю до константи електронною густиною  $n(r)$ .

2. Існує універсальний функціонал  $E[n]$ , що справедливий для будь-якого значення  $v_{ext}(r)$ . Для визначеного  $v_{ext}(r)$ , екстремум  $E[n]$  відповідає електронній густині  $n(r)$  основного стану.

Ідея підходу у тому, що для визначеної системи електронів, функціонал густини можна подати у явному вигляді [10].

Функціонал Кона-Шема має вигляд:

$$E[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] \quad (1.13)$$

Перший додано описує кінетичну енергію вільних електронів, другий - описує кулонівську взаємодію та називається потенціалом Хартрі:

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)}{r - r'} \quad (1.14)$$

Останній доданок у (1.13) - це обмінно-кореляційна складова:

$$V_{xc}[n] = (T - T_S) + (U - V_H) \quad (1.15)$$

Ця формула являє собою суму різниці кінетичної енергії взаємодіючих  $T$  та вільних частинок  $T_S$  та різниці точної електрон-електронної взаємодії  $U$  та потенціалу Хартрі  $V_H$ .

Підхід Кона-Шема базується на двох припущеннях:

1. Точна електронна густина основного стану може бути замінена на густину вільних частинок допоміжної системи.

2. Допоміжний гамільтоніан повинен включати кінетичну енергію та ефективний потенціал, що відповідає за кулонівську взаємодію, обмін та кореляцію.

В роботах Фермі та Томаса описано, що кінетичну енергію електронів у зовнішньому полі можна апроксимувати виразом для вільних носіїв заряду [11].



Провівши варіювання рівняння 1.13 з умовою нормування на множнику Лагранжа  $\epsilon_i$ , отримуємо рівняння Кона-Шема:

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \quad (1.16)$$

Послідовність розв'язку (1.16) наступна:

1. Задається початкова електронна густина  $n_0(r)$ .
2. Розраховується потенціал  $v_{KS}(r)$ .
3. Знаходиться хвильова функція  $\psi_{i\sigma}(r)$  та значення енергії  $\epsilon_i$ .
4. З отриманої хвильової функції розраховуємо  $\psi_{i\sigma}(r)$  нову електронну густина  $n_1(r)$ .

Цей цикл повторюється доки не задовольняться встановлені умови збіжності.

#### 1.4. Обмінно-кореляційний потенціал

Оскільки кореляційна енергія не має явного представлення, її доводиться апроксимувати. Найбільш проста апроксимація — локальна апроксимація густини (Local Density Approximation, LDA):

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr v_{xc}[n]n(r) \quad (1.17)$$

Існує безліч доопрацювань та вдосконалень методу LDA. Основні з них: 1. Введення обмінно-кореляційної дірки — введення парних кореляційних функцій 2. Врахування неоднорідності розподілу електронної густини — узагальнене градієнтне наближення (generalized gradient approximation, GGA). В даному методі вводяться поправки до енергії з LDA:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{LDA} + \int dr f[n, \nabla n]n(r) \quad (1.18)$$

Розглянемо детальніше варіант градієнтного наближення, запропонований [12].

### 1.5. Метод проєкційних приєднаних хвиль

Метод DFT дозволяє перетворити багаточастинкове рівняння Шредингера в одночастинкове. Але дане спрощення все одно залишає багато складних проблем: поблизу атомного ядра (атомний остов) електрон має велику кінетичну енергію і, як результат, сильно осцилюючу хвильову функцію, обчислення якої вимагає збільшення точок обрахунку та великого базису елементарних функцій. З іншого боку, вигляд хвильової функції в даній області мало впливає на характер хімічних зв'язків, що визначаються валентними електронами. У міжатомному просторі все навпаки: кінетична енергія мала, а хвильова функція гладка – її розрахунок вимагає меншої кількості плоских хвиль. Для зменшення базису плоских хвиль використовують псевдопотенціали – введення псевдохвильової функції, яка відповідатиме справжній для валентних електронів, а для електронів остова вона буде гладкою, але задовольнятиме встановлені умови: збереження норми (Norm-Conserving PseudoPotential, NCPP), симетрії і тд. Це дозволить зменшити кількість плоских хвиль, а псевдопотенціали для атома одного елемента можуть бути пораховані один раз, так як в подальших розрахунках беруть участь валентні електрони.

Одним із методів введення псевдопотенціалу є метод проєкційних приєднаних хвиль (Projector Augmented Wave, PAW), в основі якого лежить ідея поділу атома на дві області: атомний остов з радіусом  $r_c$  та міжатомний простір з валентними електронами). Метод PAW [13] поєднує якості псевдопотенціала і методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова  $\psi_n(r)$  та псевдохвильова  $\tilde{\psi}_n(r)$  функції зв'язані так:

$$|\psi_n(r)\rangle = |\tilde{\psi}_n(r)\rangle + \sum_a \sum_i \left( |\phi_n^a(r)\rangle - |\tilde{\phi}_n^a(r)\rangle \right) \langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (1.19)$$

де  $\psi_n(r)$  – атомна хвильова функція,  $\tilde{\psi}_n(r)$  – псевдохвильова функція,

$\tilde{p}_a(r)$  — функція проектор,  $\tilde{\phi}_a(r)$  — парціальна функція. Сумування по  $a$  в відбувається по сферам приєднання, а індекс відповідає квантовим числам — головному, орбітальному і магнітному, відповідно. З даного рівняння слідує наступне:

$$|\psi_n(r)\rangle = \tau \left| \tilde{\psi}_n(r) \right\rangle, |r - R^a| < r_c \quad (1.20)$$

де  $\tau$  - оператор трансформації  $\psi_n(r)$  в  $\tilde{\psi}_n(r)$ . Виходячи (1.19) та (1.20), оператор  $\tau$  має вигляд:

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i \left( |\phi_n^a(r)\rangle - \left| \tilde{\phi}_n^a(r) \right\rangle \right) \langle \tilde{p}_n^a | \quad (1.21)$$

Так як поза атомним остовом виконується умова:

$$\phi_n(r) = \tilde{\phi}_n(r), |r - R^a| > r_c \quad (1.22)$$

функція проектора є локальною, тобто  $\tilde{p}_n^a = 0$  при  $|r - R^a| > r_c$ , а в середині сфери вона є ортонормованою до парціальної функції  $\tilde{\phi}_n$ :

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{i,j}, |r - R^a| < r_c \quad (1.23)$$

Зі стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$\hat{H} |\psi_n(r)\rangle = \epsilon_n |\psi_n(r)\rangle \quad (1.24)$$

можна отримати змінене :

$$\tau \hat{H} \tau^+ |\psi_n(r)\rangle = \epsilon_n \tau^+ \tau |\psi_n(r)\rangle \quad (1.25)$$

Оскільки хвильові функції в оригінальному рівнянні Кона-Шема є ортогональними,  $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m}$ , тоді в зміненому вигляді:

$$\langle \psi_n | \tau^+ \tau | \psi_m \rangle = \delta_{n,m} \quad (1.26)$$

гладкі функції станів є ортогональними відповідно значенню  $\tau^+ \tau$ .

## 1.6. Гібридний функціонал

У реальних багатоелектронних структурах поведінка електронів із різними значеннями головного квантового числа  $n$  є різною. Якщо  $s$ - і  $p$ -електрони гібридизуються та є делокалізовані як в просторі, так і на шкалі енергії (утворюють широкі енергетичні зони), то  $d$ - та  $f$ -електрони є локалізовані навколо атомного ядра, а у енергетичному спектрі їм відповідають вузькі зони. Тому, локальна (LDA) та напівлокальна (GGA) теорії, що добре описують  $s$ - та  $p$ -стани, є неточними в описі  $d$ - і  $f$ -електронів. Рішенням цієї проблеми є часткове залучення точної обмінної взаємодії [14, 15]. Загальний підхід можна описати наступним рівнянням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0  $E_{xc}^{PBE0}$ :

$$E_{xc}^{PBE0} = E_c^{GGA} + (1 - \alpha)E_x^{GGA} + \alpha E_x^{HF} \quad (1.27)$$

де  $E_c^{GGA}$  і  $E_x^{GGA}$  - кореляційна та обмінна складові функціоналу GGA,  $E_x^{HF}$  - обмінна взаємодія Хартрі-Фока,  $\alpha$  - параметр змішування, що визначає величину залучення  $E_x^{HF}$ .

Залучення точної обмінної взаємодії  $E_x^{HF}$  суттєво ускладнює комп'ютерне моделювання властивостей електронних систем. Окрім нелінійного масштабування масивів для обчислень від кількості електронів, розрахунок далекодієвої взаємодії Хартрі-Фока може мати нефізичні результати. Тому, зазвичай, точний обмін залучають з деякими обмеженнями. Розглянемо два гібридні функціонали, що відрізняються способом додавання взаємодії Хартрі-Фока.

Перший випадок - це PBE0 функціонал на основі формалізму PAW. Як відомо, у підході PAW, кожен атом характеризується радіусом  $r_c$ , що умовно відділяє електрони атомного остова від валентних. оскільки, як зазначалось, що  $d$ -електрони є локалізовані в просторі, то можна застосувати функціонал Хартрі-Фока тільки до  $d$ -станів і тільки у сфері, обмеженій ра-

діусом  $r_c$ :

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho(r)] = E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] + \alpha(E_x^{HF}(\Psi_{3d}(r)) - E_x^{GGA}[\rho_{3d}(r)]) \quad (1.28)$$

де  $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$  - GGA-PBE функціонал [12],  $\Psi_{3d}$  та  $\rho_{3d}$  - хвильова функція та електронна густина сильноскорельованих 3d-станів.

Наступним варіантом залучення обмінної взаємодії Хартрі-Фока є функціонал HSE06. Суть даного підходу полягає у використанні тільки близькодійного  $E_x^{HF}$  [16]. Це досягається розкладанням кулонівської складової оператора Хартрі-Фока на суму близькодійної (Short Range, SR) та далекодійної (Long Range, LR) складових:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} \quad (1.29)$$

де перший доданок - близькодійна складова, другий - далекодійна. Рівняння функціоналу HSE06 має вигляд:

$$E_{xc}^{HSE06}[\rho(r), \omega] = \alpha E_x^{HF,SR}[\Psi, \omega] + (1-\alpha) E_x^{PBE,SR}[\rho, \omega] + E_x^{PBE,LR}[\rho, \omega] + E_c^{PBE}[\rho] \quad (1.30)$$

На противагу функціоналу PBE0 на основі формалізму PAW, що залу-чає взаємодію Хартрі-Фока в певній локалізованій області, даний функціо-нал використовує її у всьому досліджуваному об'ємі, обмежуючи дальність взаємодії.

Стандартним значенням  $\alpha$  в обох функціоналах вважається 1/4 [17, 18, 16], однак, ця величина, як і параметр  $\omega$  в функціоналі HSE06, має бути підібрана шляхом тестування для кожного матеріалу окремо.

### 1.7. Квазічастинкові наближення на основі функції Гріна

В квантовій механіці функція Гріна відноситься до пропагаторів (функції поширення) — функція, що задає амплітуду ймовірності переходу переходу квантової частинки, яка перебувала в певний момент часу в одній точці простору, в іншу в інший момент часу. Якщо для системи, що складається з  $N$  частинок задати оператори народження та знищення —  $\varphi(r, t)$  та  $\varphi^+(r, t)$ , то функцію Гріна можна знайти з виразу:

$$G(r, r', t, t') = -i \langle N, 0 | T [\varphi(r, t) \varphi^+(r', t')] | N, 0 \rangle \quad (1.31)$$

де  $T$  - оператор часової залежності, а  $0$  показує основний стан. Зв'язок між хвильовою функцією  $\psi_n(r)$  та функцією Гріна поданий в представлені Лемана:

$$G(r, r', \omega) = \sum_n \frac{\psi_n(r) \psi_n^*(r')}{\omega - \epsilon_n \pm i\eta} \quad (1.32)$$

де  $\psi_n$  та  $\epsilon_n$  — власні функції та власні значення отримані в одному з формалізмів функціоналу густини,  $\eta$  — додатна (від'ємна) безмежно мала величина для зайнятих (незайнятих) одночастинкових станів.

Розглянемо квазічастинкові енергії на прикладі утворення та анігіляції електронно-діркової пари:

$$\epsilon_i = \begin{cases} E(N+1, i) - E(N, 0) \\ E(N, 0) - E(N-1, i) \end{cases} \quad (1.33)$$

1. Перехід електрона в збуджений стан  $i$ . Енергетична характеристика цього процесу виглядатиме так:

$$h\nu + E(N, 0) = E_{kin} + E(N-1, i)$$

Зліва подана енергія фотона та енергія основного стану з  $N$  частинок, а справа — кінетична енергія іонізованого електрона та системи з втраченим електроном, що перейшов в стан  $i$ . Тоді квазічастинкова енергія матиме значення:

$$\epsilon_i = E(N, 0) - E(N - 1, i) = E_{kin} - h\nu$$

2. З анігіляцією подібна ситуація:

$$E_{kin} + E(N, 0) = h\nu + E(N + 1, i)$$

Квазічастинкова енергія для цього випадку:

$$\epsilon_i = E(N + 1, i) - E(N, 0) = E_{kin} - h\nu$$

Основна ідея даного квазічастинкового методу (GW Approximation) — апроксимувати оператор власної енергії  $\Sigma$  за допомогою інтегрального перетворення

$$\Sigma(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' W(r, r', \omega) G(r, r', \omega + \omega') e^{i\omega\delta} \quad (1.34)$$

де  $W$  - це екранована кулонівська взаємодія:

$$W(r, r', \omega) = \int dr'' v(r - r'') \varepsilon^{-1}(r'', r', \omega) \quad (1.35)$$

де

$$v(r - r'') = \frac{1}{|r - r''|}$$

- оператор кулонівської взаємодії,  $\varepsilon^{-1}(r'', r', \omega)$  - діелектрична матриця, що знаходиться з наближення хаотичної фази фази (Random Phase Approximation, RPA):

$$\varepsilon^{RPA}(r, r', \omega) = \delta(r - r') - \int dr'' v(r - r'') P^0(r'', r', \omega) \quad (1.36)$$

Оператор поляризації  $P^0$  визначається за формулою:

$$P^0(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(r, r', \omega) G(r, r', \omega - \omega') \quad (1.37)$$

В реальному просторі та уявному часі функція Гріна матиме вигляд [19]:

$$G(r, r', i\tau) = \begin{cases} i \sum_n^{occ} \psi_n(r) \psi_n^*(r') e(\epsilon_n \tau), \tau > 0 \\ i \sum_n^{unocc} \psi_n(r) \psi_n^*(r') e(\epsilon_n \tau), \tau < 0 \end{cases} \quad (1.38)$$

Враховуючи це, перепишемо рівняння поляризації:

$$P^0(r, r', i\tau) = -iG(r, r', i\tau)G(r', r, -i\tau) \quad (1.39)$$

Використовуючи перетворення Фур'є для  $P^0$  у оберненому просторі та для уявної енергії, будемо симетричну діелектричну матрицю в оберненому просторі:

$$\tilde{\epsilon}(k, G, G', i\omega) = \delta_{GG'} - \frac{4\pi}{|k + G||k + G'|} P^0(k, G, G', i\omega) \quad (1.40)$$

де  $k$  - квазіімпульс,  $G$  - вектор оберненої ґратки.

Екранована кулонівська взаємодія в такому разі визначається за наступною формулою:

$$W(k, G, G', i\omega) = \frac{4\pi}{|k + G||k + G'|} \tilde{\epsilon}^{-1}(k, G, G', i\omega) \quad (1.41)$$

Виконавши зворотнє перетворення Фур'є для  $W$ , отримаємо:

$$\Sigma(r, r', i\tau) = iG(r, r', i\tau)W(r, r', i\tau) \quad (1.42)$$

Квазічастинкові енергії формально є розв'язками рівняння:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \right) \psi_n^{qp}(r) + \int dr' \Sigma(r, r', \epsilon_{nk}^{qp}) \psi_n^{qp}(r') = \epsilon_{nk}^{qp} \psi_n^{qp}(r) \quad (1.43)$$

Для енергій отримаємо поправки в першому наближенні теорії збурень: Квазічастинкові енергії формально є розв'язками рівняння:

$$\epsilon_{nk}^{qp} = \epsilon_{nk}^{GGA} + \langle \psi_{nk} | \Sigma(\epsilon_{nk}^{qp}) - V_{xc} | \psi_{nk} \rangle \quad (1.44)$$



Застосувавши розклад Тейлора для  $\Sigma(\omega)$  відносно  $\omega = \epsilon_{nk}^{GGA}$ , отримаємо:

$$\epsilon_{nk}^{qp} = \epsilon_{nk}^{GGA} + \frac{1}{Z_{nk}} \langle \psi_{nk} | \Sigma(\epsilon_{nk}^{qp}) - V_{xc} | \psi_{nk} \rangle \quad (1.45)$$

де стала нормування:

$$Z_{nk} = 1 - \frac{d}{d\omega} \langle \psi_{nk} | \Sigma(\omega) | \psi_{nk} \rangle_{\omega=\epsilon_{nk}^{GGA}} \quad (1.46)$$

Самоузгоджені власні енергії  $\epsilon_{nk}$  та функції стану  $\psi_{nk}$  у наближенні LDA або GGA використовуються як нульове наближення для подальшого розрахунку квазічастинкових енергій  $\epsilon_{nk}^{qp}$  у формалізмі GWA

## 1.8. Рівняння Бете-Солпітера

Підхід Бете-Солпітера базується на використанні двочасткових функцій-пропагаторів. Якщо  $L(11, 22)$  - це пропагатор, що описує дві взаємодіючі частинки в системі, то фізично він визначає звідну матрицю поляризації:

$$\hat{\chi}(12) = L(11, 22) \quad (1.47)$$

де індекс  $(1) = (r_1, t_1)$ . Зв'язок між макроскопічною діелектричною функцією  $\epsilon_M^{LF}$  і  $\hat{\chi}$  є наступним:

$$\epsilon_M^{LF}(\omega) = 1 - \lim_{q \rightarrow 0} v(q) \hat{\chi}_{00}(q, \omega) \quad (1.48)$$

Функція-пропагатор  $L$  розраховується із залежності, що являє собою рівняння Дайсона, для систем із енергетичною щільною [20]:

$$L = [H - \omega]^{-1} F \quad (1.49)$$

де оператори  $H$  та  $F$  мають наступний вигляд:

$$H = \begin{pmatrix} \langle vck | R | v'c'k' \rangle & \langle vck | C | c'v'k' \rangle \\ \langle cvk | -C^* | v'c'k' \rangle & \langle cvk | -R^* | c'v'k' \rangle \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

$$F = \begin{pmatrix} \langle vck | 1 | v'c'k' \rangle & \langle vck | 0 | c'v'k' \rangle \\ \langle cvk | 0 | v'c'k' \rangle & \langle cvk | 1 | c'v'k' \rangle \end{pmatrix} \quad (1.51)$$

де індекси  $v$  і  $c$  - номери станів у валентній зоні і зоні провідності, відповідно. Мінімальне значення  $v$  і максимальне  $c$  формують так званий простір переходів.

Підматриця  $R$  є ермітовою і називається резонансним блоком:

$$R_{vck,v'c'k'} = (\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})\delta_{vv'}\delta_{cc'}\delta_{kk'} + 2\bar{v}_{cvk,v'c'k'} - W_{cvk,v'c'k'} \quad (1.52)$$

де матричні елементи  $\bar{v}$  та  $W$  мають наступний вигляд:

$$\bar{v}_{12,34} = \delta_{12}\delta_{34} \int \int \psi_1(r)\psi_2^*(r)\bar{v}(r-r')\psi_3^*(r')\psi_4(r')drdr' \quad (1.53)$$

$$W_{12,34} = \delta_{12}\delta_{34} \int \int \psi_1(r)\psi_2^*(r)W(r,r',\omega=0)(r-r')\psi_3^*(r')\psi_4(r')drdr' \quad (1.54)$$

де умова  $\omega = 0$  у рівнянні екранованої кулонівської взаємодії  $W$ , означає, що лише статична частина береться до уваги.

В реальних системах блоком розчеплення  $C$  у рівнянні 1.50 можна знехтувати. Такий підхід називається наближенням Тама-Денкофа.

Перепишемо 1.48, враховуючи 1.49:

$$\epsilon_M^{LF}(\omega) = 1 - \lim_{q \rightarrow 0} \langle P(q) | [H - \omega]^{-1} F | P(q) \rangle \quad (1.55)$$

де  $P(q)$  - дипольний оператор у просторі переходів:

$$P_{ij}(q) = \langle j | e^{iqr} | i \rangle \quad (1.56)$$

Отож, розрахунок у формалізмі Бете-Солпітера проходить у два етапи:

1. Формування матриці  $H$  у просторі переходів згідно рівняння 1.50.
2. Обчислення частотнозалежної діелектричної функції згідно рівності 1.55.

### 1.9. Геометрія та Теорема Блоха

До розрахунку береться примітивна комірка, що задається векторами  $R_1$ ,  $R_2$  та  $R_3$ . Об'єм даної структурної одиниці розраховується за наступною формулою:

$$\Omega = R_1(R_2 \times R_3) \quad (1.57)$$

Даній примітивній комірці відповідає комірка у зворотньому просторі, що описується векторами  $G_1$ ,  $G_2$  та  $G_3$ :

$$G_i = \frac{2\pi}{\Omega}(R_j \times R_k) \quad (1.58)$$

З означень  $R$  та  $G$  випливає:

$$G_i R_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Періодичні функції, що задовільняють умову:

$$u(r + R) = u(r) \quad (1.59)$$

можуть бути подані у вигляді ряду Фур'є:

$$u(r) = \sum_G u(G) e^{iGr} \quad (1.60)$$

де  $u(G)$  - коефіцієнти ряду:

$$u(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u(r) e^{-iGr} dr \quad (1.61)$$

Згідно теореми Блоха, хвильова функція електрона може бути подана як плоска хвиля покладена на періодичний потенціал  $u(r)$ , що задовольняє умову (1.59):

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (1.62)$$

де  $k$  - хвильовий вектор, або квазіімпульс. Перепишемо (1.62), використовуючи (1.60):

$$\psi_k(r) = \sum_G u_k(G) e^{i(k+G)r} \quad (1.63)$$

Періодичний потенціал  $u_k(G)$  повинен бути нормалізованим:

$$\sum_G |u_k(G)|^2 = 1$$

У випадку спін-поляризованої хвильової функції додається індекс  $\sigma$ , що розрізняє електрони зі спінами вгору та вниз:

$$u_k(r, \sigma) = \sum_G u_k(G, \sigma) e^{iGr}$$

$$\psi_k(r, \sigma) = \sum_G u_k(G, \sigma) e^{i(k+G)r} \quad (1.64)$$

$$\sum_{\sigma} \sum_G |u_k(G, \sigma)|^2 = 1 \quad (1.65)$$

Хвильова функція електрона, що задовольняє теорему Блоха. Є періодичною у просторі квазіімпульсу:

$$\psi_{k+G}(r) = \psi_k(r) \quad (1.66)$$

і задовольняє наступну умову періодичності у прямому просторі:

$$\psi_k(r + R) = e^{ikR} \psi_k(r) \quad (1.67)$$

У випадку Т-інваріантності (часової симетрії), виконується наступна умова:

$$\psi_k(r) = \psi_{-k}^*(r) \quad (1.68)$$

Для подачі хвильової функції у вигляді ряду Фур'є - розклад на плоскі хвилі - необхідно визначити розмір базису  $N_k$ . Визначальними параметрами тут є вектори комірки та обмеження кінетичної енергії - так звана

енергія обрізання  $E_{cut}$ :

$$G \in N_k(E_{cut}), \frac{|k + G|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (1.69)$$

Формалізм PAW використовує густішу сітку для обробки електронної густини та потенціалу, тому  $E_{cut}$  для цих розподілів задається окремою величиною.

### 1.10. Спін-поляризовані системи

Якщо  $\psi^{\uparrow\downarrow}(r)$  - це хвильова функція, що описує стани спін-поляризованої системи, то магнітні властивості даної системи можна описувати за допомогою наступної матриці густини:

$$\rho^{\uparrow\downarrow}(r) = \sum_n f_n \langle r | \psi_n^\uparrow \rangle \langle \psi_n^\downarrow | r \rangle \quad (1.70)$$

де  $f_n$  - функція заселеності станів.

Із спін-поляризованої густини  $\rho^{\uparrow\downarrow}(r)$  можна отримати скалярну густину та намагніченість:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{\uparrow} \rho^{\uparrow\uparrow}(r) \\ m(r) &= \sum_{\uparrow\downarrow} \rho^{\uparrow\downarrow}(r) \sigma_i^{\uparrow\downarrow} \end{aligned}$$

де  $\sigma^{\uparrow\downarrow}$  - матриці Паулі.

У випадку спін-поляризованих систем, обмінно-кореляційний потенціал є функціоналом від  $\rho^{\uparrow\downarrow}(r)$ , або, що еквівалентно,  $\rho(r)$  та  $m(r)$ :

$$V_{xc}^{\uparrow\downarrow} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \delta_{\uparrow\downarrow} + \sum_{i=1}^3 \frac{\delta E_{xc}}{\delta m_i(r)} \sigma_i^{\uparrow\downarrow} \quad (1.71)$$

### 1.11. Програмний пакет ABINIT

ABINIT - це програмний пакет для квантово-механічних розрахунків [21], що розповсюджується під загальною публічною ліцензією GNU.

Розглянемо по чергово особливості імплементації вищеописаних методів у даній комп'ютерній програмі та проаналізуємо вхідні файли.

Вхідний файл для розрахунку основного стану містить наступні параметри:

nband - кількість електронних станів.

ngkpt - сітка інтегрування у просторі квазіімпульсу.

nshiftk та shiftk - параметри зміщення сітки інтегрування, заданої параметром ngkpt.

ecut - обмеження кінетичної енергії плоских хвиль. Даний параметр, разом із параметрами ґратки, визначає розмір базису плоских хвиль, при розкладі в ряд Фур'є хвильової функції (1.69). Формалізм PAW дозволяє використовувати більший базис для електронної густини та потенціалу. Для цього вказується параметр rawecutdg.

ixc - тип обмінно-кореляційного потенціалу.

osscort - функція заселеності рівнів. Для діелектриків це цілочисельне число (заселені тільки валентні стани), для металів заселеність може бути частковою - описується функцією Фермі-Дірака або іншими статистичними розподілами.

iscf - параметр, що визначає хід самоузгодженої процедури, а саме тип міжітераційного змішування електронної густини або потенціалу. Кількість ітерацій, що беруться до уваги визначається параметром prulayit, а фактор змішування - diemix - задає величину змішування густини із попередніми ітераціями.

nspinor, nsrpol, nsrden - задають кількість спінорів, напрямі магнітної поляризації, та розмірність електронної густини (залежить від попередніх двох параметрів). spinat - задає початкову намагніченість атомів речовини. У випадку, коли необхідно отримати власні значення та власні функції системи із заданою намагніченість, використовується параметр spinmagntarget - сумарний магнітний момент всієї досліджуваної системи.

Параметри, що задають геометрію системи: `acell` - параметр комірки, `prprim` - вектори примітивної комірки, `natom` кількість атомів, `ntypat` - тип атомів, `typat` - їх послідовність, `znucl [ntypat]`, порядковий номер атомів, `xred[typat]` - відносні координати атомів у комірці.

У випадку, коли використовується гібридний функціонал на основ формалізму PAW 1.28, додаються наступні параметри: `exchmix` - значення параметра змішування  $\alpha$  (1.28).

`lexexch` - орбітальне квантове число. Визначає до яких станів (s, p, d, f) залучити точну обмінну взаємодію.

Гібридний функціонал HSE06 (1.30) можна використати двома методами - у процесі взаємоузгодженої процедури (задати відповідний параметр `ixc`) або отримати електронну структуру основного стану із функціоналом GGA-PBE, а потім у першому наближенні теорії збурень додати точну взаємодію - метод GWA без діелектричного екранування (1.43,1.45). Опції до розрахунку із функціоналом HSE06:

`hyb_mixing_sr` - параметр змішування  $\alpha$  (1.30).

`hyb_range_fock` - величина  $\omega$ , що визначає далекодію обмінної взаємодії (1.30).

Розглянемо розрахунок екранування у формалізмі RPA. Першочергово розраховуються сили осциляторів:

$$M_G^{ij}(k, q) \equiv \langle k - q, j | e^{q+G} r | k, i \rangle = \sum_{G'} u_{k-q,j}(G') u_{k,i}(G + G') \quad (1.72)$$

де  $u_{k,y}$  - періодичні складові із (1.61),  $G'$  - базис, що визначається параметром `ecut` (базис хвильової функції із розрахунку основного стану),  $G$  - базис діелектричної матриці, що визначається параметром `ecuteps`.  $i, j$  - індекси станів.

Далі розраховується поляризованість у зворотньому просторі:

$$\chi_{G,G'}^0(q, \omega) = \frac{2}{V} \sum_k^{nkpt} \sum_{cv} M_G^{cv}(k, q) [M_{G'}^{cv}(k, q)] \times \\ \times \left( \frac{1}{\omega + \varepsilon_{c,k-q} - \varepsilon_{vk} - i\eta} - \frac{1}{\omega - \varepsilon_{c,k-q} + \varepsilon_{vk} + i\eta} \right)$$

$G, G'$  - базис, визначений параметром `esuteps`, `nkpt` - кількість точок інтегрування у просторі квазіімпульсу, що згенеровані згідно параметрів `ngkpt` та `shiftk`, Кількість значень  $\omega$  на уявній та дійсній шкалі задається параметрами `nfreqre`, `nfreqim`, а максимальні значення частот - `freqremax`, and `freqremin`.

Далі розраховується діелектрична матриця у оберненому просторі згідно формули (1.40), звідки частотозалежна макроскопічна діелектрична функція знаходиться наступним чином [22]:

$$\varepsilon(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{00}^{-1}(q, \omega)} \quad (1.73)$$

## 1.12. Метод функцій Ваньє. Програма Wannier90

Квантово-механічні розрахунки у програмному пакеті ABINIT базуються на використанні хвиль Блоха  $\psi_{nk}$ . На противагу, хвильову функцію електрона можна подати з використанням просторово локалізованої функції, відомої як функція Ваньє. Функція Ваньє, що центрована на вузлі  $R$  і подана у базисі функцій Блоха, має наступний вигляд:

$$w_{nR}(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left[ \sum_m U_{mn}^k \psi_{mk} \right] e^{-ikR} dk \quad (1.74)$$

де  $V$  - об'єм елементарної комірки,  $U^k$  - унітарна матриця періодичних функцій блохівських станів в точці  $k$ . Оскільки функції Ваньє не мають унікального вигляду, калібрування даного перетворення визначається базисом, визначеним  $U^k$ .



Для одного стану функція Ваньє визначається фазою блохівської орбіталі як функції від хвильового вектора  $k$ :

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow e^{i\phi_n(k)}|u_{nk}\rangle \quad (1.75)$$

а у випадку набору станів:

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow \sum_m U_m n^k |u_{mk}\rangle \quad (1.76)$$

Величиною просторового поширення (делокалізації) функції Ваньє є параметр  $\Omega$ :

$$\Omega = \sum_n (\langle r^2 \rangle_n - \langle r \rangle_n^2) \quad (1.77)$$

де сумування проводить по вибраним станам  $n$ , а  $\langle r \rangle_n = \int r |w_n(r)|^2 dr$ .

Для моделювань використовують максимально локалізовані функції Ваньє (MLWF), що отримуються зведенням до мінімум параметра  $\Omega$  в залежності від обраного базису  $U^k$  [23, 24].

Вхідний файл, що містить мінімальний набір параметрів для розрахунку функцій Ваньє у програмі wannier90 [25] на основі власних функцій та власних значень, отриманих у пакеті ABINIT, має наступний вигляд:

```

num_wann = 30
num_iter = 100
write_xyz = true
write_hr = true
begin projections
Co:l=2
Co:l=1
end projections
exclude_bands : 1-130 161-220

```

Поданий файл використовується для отримання Ваньє функцій, спроектованих на  $p$ - та  $d$ -стани кобальту у металорганічному комплексі Со-МОФ-74 -  $Co : l = 1$  та  $Co : l = 2$ , відповідно. Параметр  $num\_wann$  визначає кількість необхідних функцій Ваньє. Для цього використано кількість станів, еквівалентну  $num\_wann$  - із 131 по 160 ( $exclude\_bands : 1 - 130161 - 220$ ).  $write\_hr$  дозволяє запис діагональних елементів гамільтоніана, поданого у базисі функцій Ваньє,  $write\_xyz$  - запис.

### 1.13. Модель Гейзенберга. Програми T2VJ та Multibinit

Гамільтоніан Гейзенберга має наступний вигляд:

$$E = - \sum_i K_i (\bar{S}_i \bar{e}_i)^2 - \sum_{i \neq j} [J_{ij}^{iso} \bar{S}_i \bar{S}_j + \bar{S}_i J_{ij}^{ani} \bar{S}_j + \bar{D}_{ij} (\bar{S}_i \times \bar{S}_j)] \quad (1.78)$$

де перший доданок відповідає за однойонну анізотропію, другий - це ізотропна обмінна взаємодія, третій - симетрична анізотропна обмінна взаємодія ( $J_{ij}^{ani}$  - симетричний  $3 \times 3$  тензор), четвертий - антисиметричний обмін (Дзялошинського-Морія).

Розглянемо метод розрахунку у даному формалізмі, що базується на функції Гріна і імплементований у комп'ютерній програмі T2VJ [26]. Функція Розраховується із функцій Ваньє за формулою 1.32. Після цього розраховуються параметри магнітної взаємодії:

$$J_{ij}^{iso} = Im(A_{ij}^{00} - A_{ij}^{xx} - A_{ij}^{yy} - A_{ij}^{zz}) \quad (1.79)$$

$$J_{ij}^{ani,uv} = Im(A_{ij}^{uv} + A_{ij}^{vu}) \quad (1.80)$$

$$D_{ij}^u = Re(A_{ij}^{0u} - A_{ij}^{u0}) \quad (1.81)$$

Матриця  $A$  із розмірністю  $4 \times 4$  визначається наступним чином:

$$A_{ij}^{uv} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} \{ p_i^z G_{ij}^u p_j^z G_{ij}^v \} d\varepsilon \quad (1.82)$$

де  $u, v \in \{0, x, y, z\}$

Отримані параметри обмінної енергії  $J$  використовуються у програмі multibinit, що є частиною програмного пакету ABINIT. В даній програмі проводиться розрахунок температурних залежностей намагніченості, магнітної сприйнятливості, питомої теплоємності, комутанта Біндера з використанням методу Монте-Карло та рівняння Ландау — Ліфшиця — Гільберта [27, 28].

#### 1.14. Висновки до розділу 1

В даному розділі приведено опис квантово-механічних методів дослідження електронної структури матеріалів. Показано, що в основі розрахунків лежить теорія функціоналу густини, ідея якої полягає у вираженні всіх видів взаємодії як функціоналу від електронної густини. Такий метод показав себе добре у розрахунках основного стану, молекулярній динаміці, структурній оптимізації, дослідженні механічних та термодинамічних властивостей матеріалів. Вказано, що даний підхід має ряд вад - опис сильнокорельованих d-електронів та збуджених станів. Для вирішення першої проблеми використовується гібридний функціонал, який включає точну обмінну взаємодію Хартрі-Фока, а для вирішення другої - квазічастинкові методи на основі функції-пропагатора (функції Гріна). Останні включають підхід GWA (статичне екранування) та метод на основі рівняння Бете-Солпітера (динамічне екранування).

Описано метод проекційно приєднаних хвиль, ідея якого полягає у заміні хвильової функції валентних електронів на псевдохвильову гладку функцію, що дозволяє зменшити базис плоских хвиль при розрахунках.

Показано особливості імплементації методів розрахунку в програмному пакеті ABINIT.

Описано метод отримання функцій Ванье із використанням програми wannier90 із розрахунків основного стану на основі плоских хвиль у програмі ABINIT.

В даному розділі описано модель Гейзенберга. Показано послідовність отримання параметрів обмінної взаємодії, що покладена в основу програми T2VJ.

## РОЗДІЛ 2

# ЕЛЕКТРОННІ, ОПТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ

### 2.1. Фталоціанінові комплекси з перехідними металами

#### 2.1.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування.

Метал-фталоціаніни - це група ароматичних вуглеводнів, на основі молекули фталоціаніну (Pc), внутрішнє C-N кільце якої містить 18  $\pi$ -електронів (Рис. 2.1). Значна частина відомих метал-фталоціанінів має широке застосування в хімічній промисловості як барвники. Широке використання в промисловості довело їх стабільність, хімічну стійкість та спростило технологію виробництва даного матеріалу.

Останнє десятиліття, цей матеріал активно досліджується в галузі матеріалів електроніки. Зокрема, в галузі органічної фотовольтаїки, метал-фталоціаніни досліджуються в ролі молекулярного донорного напівпровідника [29, 30, 31, 32, 33], так званий транспортний шар, або інтерфейс органіка-неорганіка [34, 35, 36, 37]. додаткову увагу привернула можливість генерування електрон-діркових пар під дією близького інфрачервоного випромінювання [38, 39, 40].

Окрім використання в якості фотоелементів та органічних діодів [41, 42, 43], метал-фталоціаніни досліджуються в медицині, а саме у фотодинамічній терапії [44, 45]. Даний матеріал активно вивчається в якості активного середовища (каналу) польових транзисторів [46], як сенсор газу [47] чи сенсор органічних речовин біологічного походження та електроімпульсів живих клітин [48, 49].

Особливу увагу науковців привертають фталоціаніни, що містять 3d

перехідні елементи. Такі матеріали наносять у вигляді моношарів на підкладки з золота, срібла, графену і тд. Такі структури створюються для маніпулювання магнітним моментом d-металу та досліджуються в галузі спінотроніки [50, 51, 52, 53, 54]. Молекули на основі марганцю та заліза ( $\beta$ -MnPc та  $\alpha$ -FePc) є феромагнетиками за температур, нижчих 10К. Наноструктура NiPc є діамагнетиком. Цікаво, що феромагнетизм спостерігається у фталоціаніні міді за температури, нижчої 5 К.

Таблиця 2.1

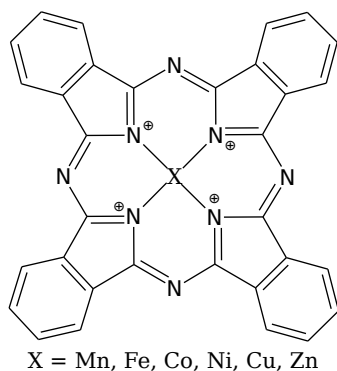


Рис. 2.1

**Хімічна структура  
фталоціанінів перехідних  
металів.**

**Вхідні параметри для  
генерування псевдопотенціалів  
PAW: радіуси сфер приєднання  
 $r_c$  та базиси валентних станів**

atom	$r_c$ , a.o.	Валентні стани
H	0.9	$1s^1$
C	1.3	$2s^2 2p^2$
Mn	2.1	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^1$
Fe	2.1	$3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$
Co	2.1	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^1$
Ni	1.8	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Cu	2.0	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Zn	2.3	$3d^{10} 4s^2$

**2.1.2. Методи дослідження.** Розрахунок основного стану був проведений з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 на базисі PAW. Проведено дослідження двох магнітних станів - парамагнітного (ПМ) та феромагнітного (ФМ).

Уявна частина діелектричної функції отримана з використанням методів RPA та BSE. Розрахунок в наближенні GWA був проведений у першому порядку теорії збурення (G0W0). Розрахунки в підході BSE виконувались методом діагоналізації екситонного гамільтоніана в наближенні Тамма-Данкова. Вхідні параметри для генерування псевдопотенціалів

PAW наведені в Табл. 2.1.

Структура молекул була оптимізована методом релаксації атомних координат до досягнення збіжності міжатомних сил. Розрахунок електронних та оптичних властивостей був виконаний з наступними параметрами: базис плоских хвиль для підрахунку хвильової функції структур визначався максимальною кінетичною енергією 60 Ry, а густини та потенціалу - 280 Ry, діелектричної матриці - 6 Ry. Розрахунок провадився у 190 енергетичних станах із металевою заселеністю, що описується статистикою Фермі-Дірака.

**2.1.3. Результати дослідження.** Почнемо огляд електронних властивостей фталоціанінів із молекули фталоціаніну, яка не містить атомів металів. Енергетична щілина між зайнятими і незайнятими рівнями  $E_g$  становить приблизно 1.4 еВ. Рівень Фермі  $E_F$  та верхній зайнятий рівень мають практично однакову енергію (Рис. 2.2, а). Перший пік уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2$ , отриманої на основі RPA, відповідає переходам між зайнятими та незайнятими енергетичними рівнями (Рис. 2.2, б). Енергетична щілина  $E_g$ , отримана у наближенні GWA, має значення 3.4 еВ, а у методі BSE - 1.3 еВ. Це означає, що енергія зв'язку екситона дорівнює 2.1 еВ. Ця величина є великою, але очікуваною, оскільки в таких обмежених системах, як молекули, екситони є сильно зв'язані [4, 5, 6]. Для прикладу, у монокристаловому кремнії енергія зв'язку екситона має значення, менше за 0.1 еВ.

Оскільки ми розглядаємо молекули, леговані такими елементами як марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь та цинк, нам необхідно дослідити магнітні властивості цих сполук. В таблиці 2.2 наведено результати вивчення феромагнітного (ФМ) та парамагнітного (ПМ) станів фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту. З отриманих результатів видно, що ФМ стан у фталоціанінах марганцю та заліза є енергетично вигідним. У випадку

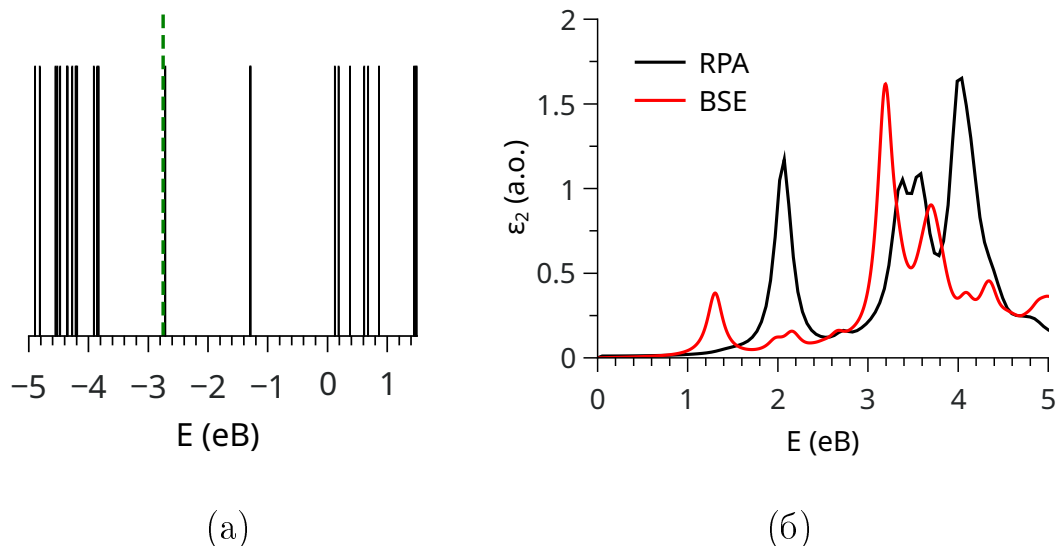


Рис. 2.2: Структура електронних енергетичних рівнів у фталоціаніні (а) та уявна частина діелектричної функції (б), що отримана у наближеннях RPA на основі GGA-PBE та BSE. Зелена пунктирна лінія - рівень Фермі.

кобальту, значення повних енергій системи електронів у ФМ і ПМ стані є практично однаковим. Закруглюючи значення намагніченості у представлених фталоціанінах (Табл. 2.2). можна сказати, що фталоціанін марганцю має три некомпенсовані спіни, заліза - два, кобальту - один. Отримані значення намагніченості добре зіставляються із експериментальними значеннями, вимірними за температур, нижчих 10 К (Табл. 2.4). У фталоціанінах нікелю, міді та цинку метастабільних ФМ станів не виявлено.

Розглянемо електронні властивості ПМ фталоціаніну марганцю, отримані в наближеннях GGA-PBE та PBE0 (Рис. 2.3, а). Зауважуємо, що включення точної обмінної взаємодії за допомогою параметра  $\alpha$  приводить до перегрупування як заселених, так і незаселених станів. З вказаного графіка видно, що деякі рівні практично не залежать від параметра  $\alpha$ . У формалізмі PBE0 обмінна взаємодія Хартрі-Фока застосовується лише до станів 3d перехідного елемента, тому ми бачимо помітні зміни тільки у d- та p-d гібридизованих станах. Значення міжзонної щілини у формалізмі GGA-PBE  $E_g = 1.27$  eV. Введення точної обмінної взаємодії Хартрі-Фока приводить



Таблиця 2.2

Магнітні властивості фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту, отримані в наближенні GGA-PBE.  $m_{tot}$  - повний магнітний момент.  $\Delta E$  - це різниця між повними енергіями ФМ та ПМ станів. Так як значення повних енергій є негативним, то негативна величина  $\Delta E$  означає, що ФМ стан є енергетично вигідним, якщо позитивна - ПМ.

	$m_{tot}, \mu_B$	$\Delta E, eV$
MnPc	3.19	-1.06
FePc	2.03	-0.37
CoPc	0.77	0.09

до перегрупування d-станів, і, як ми бачимо, до зменшення значення  $E_g$ , що за  $\alpha = 1/3$  приблизно дорівнює 0.8 eV (Рис. 2.3, в).

З отриманої на основі RPA уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2^{RPA}$  видно, що збільшення параметра  $\alpha$  приводить до зсуву першого максимуму поглинання вниз за шкалою енергії фотона, тоді як максимум поглинання в ультрафіолетовій області енергії залишається практично незмінним (Рис. 2.4, а).

Розглянемо тепер електронні властивості ФМ фталоціаніну марганцю (Рис. 2.3). Результати, отримані у підході GGA-PBE, приводять до значення міжзонної щілини  $E_g = 1.4$  eV для електронів зі спіном вгору та  $E_g = 0.9$  eV для спіна вниз (Рис. 2.3, а). Зміна параметра  $\alpha$  приводить в основному до перегрупування енергетичних рівнів електронів зі спіном вниз (Рис. 2.3, б). Міжзонна щілина  $E_g$  у електронів зі спіном вверх зменшується, і, для  $\alpha = 1/3$  дорівнює 1.3 eV. Тоді як для електронів зі спіном униз  $E_g$  збільшується до значення 1.1 eV, для  $\alpha = 1/3$ . Самі ж стани електронів зі спіном униз знаходяться вище рівня Фермі, тобто є незаселеними.

Як у ПМ, так і у ФМ стані, зростання параметра  $\alpha$  приводить до зсуву першого максимуму  $\varepsilon_2$  вниз за шкалою енергії фотона (Рис. 2.4, б). Однак,

на протипагу стану ПМ у фталоціаніні марганцю у фазі ФМ введення точної обмінної взаємодії приводить також до зсуву максимуму  $\varepsilon_2$  в ультрафіолетовій ділянці спектра вниз за шкалою енергії. Аналіз  $\varepsilon_2$  показує, що для обидвох магнітних станів введення точної обмінної взаємодії Хартрі-Фока (параметр  $\alpha$ ) приводить до суттєвих змін у положенні електронних станів і максимумів уявної частини діелектричної функції. Але подальше збільшення частки точної обмінної взаємодії ( $\alpha > 1/4$ ) не виявляє суттєвого впливу параметри електронного енергетичного спектру.

Розглянемо електронні властивості фталоціаніну марганцю, отримані на основі квазічастинкових підходів. Метод GWA показує, що міжзонна щілина  $E_g$  у ПМ фталоціаніні марганцю дорівнює 2.1 еВ. Однак, отримана у методі BSE  $E_g = 0.6$  еВ. З цих двох значень отримуємо енергію зв'язку екситона, яка дорівнює 1.5 еВ, що на 0.6 еВ менше, ніж у нелегованій молекулі фталоціаніну. Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$ , отримана у методі BSE, має максимуми поглинання в червоній (1.5 еВ), синій (2.7 еВ) та фіолетовій (3.2 еВ) частинах спектра (Рис. 2.4, в). У стані ФМ всі зазначені максимуми зміщені вгору за шкалою енергії фотона.

У ПМ фталоціаніні заліза помітне перегрупування заселених рівнів, зумовлене введенням обмінної взаємодії Хартрі-Фока (Рис. 2.5, а), однак рівні, що формують міжзонну щілину  $E_g$  практично не залежать від зміни параметра  $\alpha$ . Значення  $E_g$  збільшується від 1.3 еВ (GGA-PBE,  $\alpha = 0$ ) до 1.4 еВ у підході PBE0 ( $\alpha = 1/4$ ).

Розглянемо тепер ФМ стан фталоціаніну заліза (Рис. 2.5, б). Поведінка електронів зі спіном вгору подібна до такої, що спостерігається у електронів у ПМ стані. Стани носіїв заряду зі спіном вгору є заселеними і розташовані глибоко по шкалі енергії під рівнем Фермі. Стани електронів зі спіном вниз локалізовані як вище, так і нижче рівня Фермі. Введення точної обмінної взаємодії призводить до їх перегрупування. Для параметра  $\alpha = 1/3$  значення міжзонних щілин  $E_g$  для електронів обидвох магнітних спінових

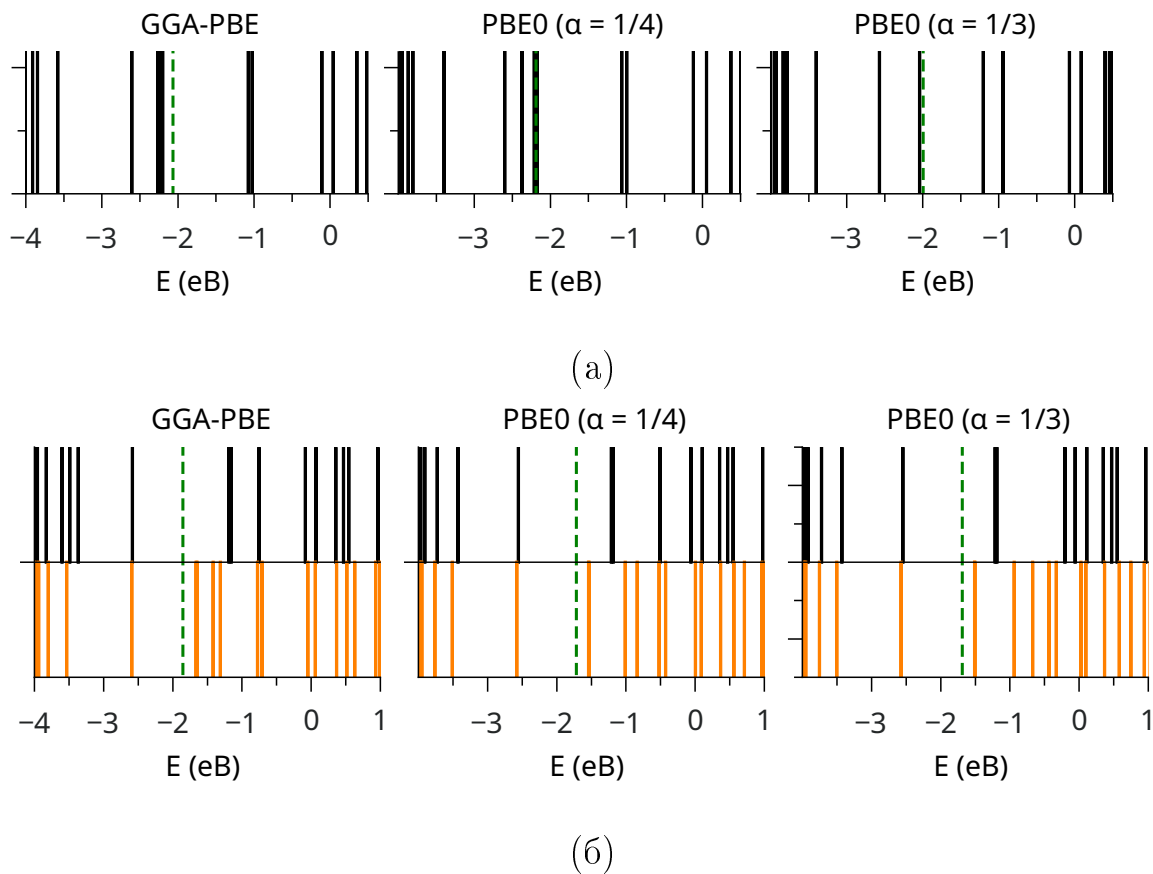


Рис. 2.3: Структура електронних енергетичних рівнів у ПМ (а) та ФМ (б) фталоціаніні марганцю, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ . Чорний колір відповідає за електрони зі спіни вгору, а помаранчевий - зі спіном вниз. Зелена пунктирна лінія - рівень Фермі.

орієнтацій є близькими (1.4 і 1.3 eV, відповідно).

Залучення точної взаємодії приводить до зміщення максимуму  $\varepsilon_2$  вниз за шкалою енергії фотона в обидвох ПМ і ФМ станах (Рис. 2.6, а, б). Однак, збільшення значення параметра  $\alpha$  до  $1/3$  практично не впливає на характер кривих  $\varepsilon_2$ . Більше того, положення максимумів є майже однакове для обидвох орієнтацій спіна для значень параметра  $\alpha$   $1/4$  та  $1/3$ . Це зумовлене тим, що введення точної взаємодії приводить до зміщення р-d гібридизованих станів вгору та вниз за шкалою енергії від рівня Фермі. І, як зазначено вище, значення  $E_g$  для електронів зі спінами вгору та вниз є близькими у

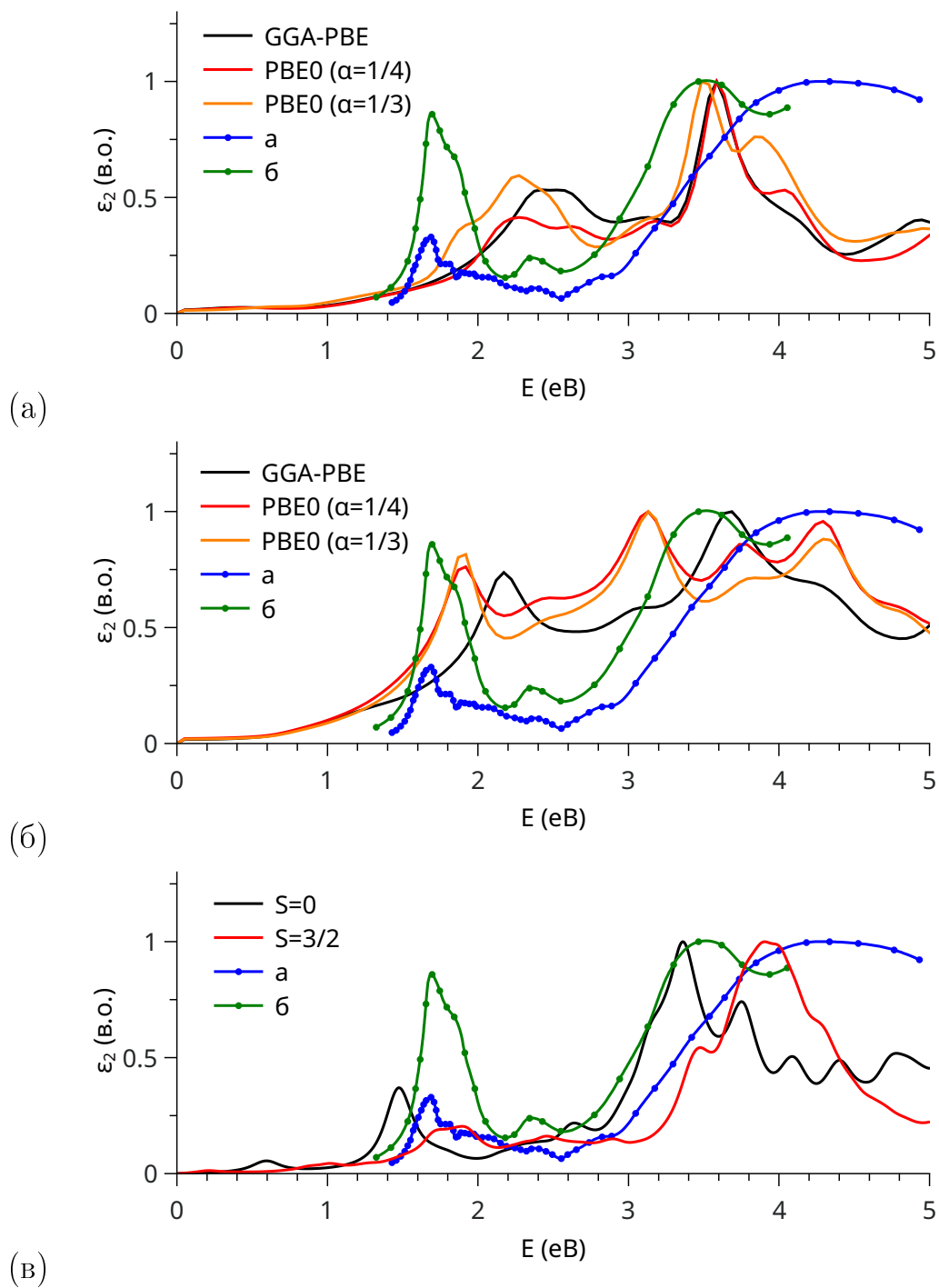


Рис. 2.4: Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  для фталоціаніну марганцю, розрахована у формалізмі RPA для ПМ (а) та ФМ (б) станів та з використанням методу BSE (в) для ФМ ( $S=1$ ) та ПМ ( $S=0$ ) станів. Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: а - [55], б - [56].

ФМ фталоціаніні заліза для параметрів  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ .

Метод GWA показує, що енергетична щілина  $E_g$  у ПМ фталоціаніні заліза дорівнює 2.1 еВ. Перший максимум поглинання  $\varepsilon_2$  спостерігається за енергії фотона приблизно 0.5 еВ (Рис. 2.6, в). Енергія зв'язку екситона у цьому матеріалі дорівнює 1.6 еВ і є близькою до такої у фталоціаніні марганцю.

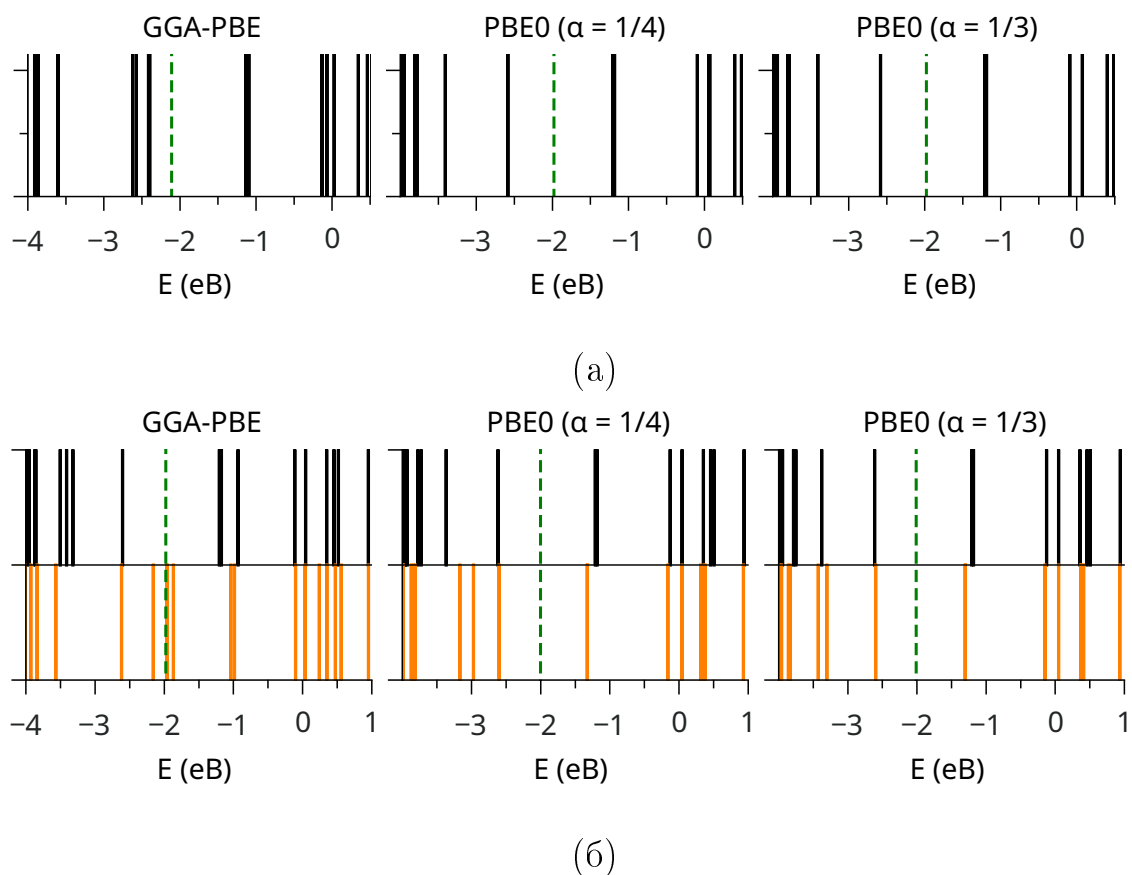


Рис. 2.5: Структура електронних енергетичних рівнів у ПМ (а) та ФМ (б) фталоціаніні заліза, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ . Чорний колір відповідає за електрони зі спіни вгору, а помаранчевий - зі спіном вниз. Зелена пунктирна лінія - рівень Фермі.

Положення електронних станів у ПМ фталоціаніні кобальту показано на Рис. 2.7, а. Залучення точної обмінної взаємодії приводить до невеликого збільшення енергетичної щілини  $E_g$  від 1.4 еВ ( $\alpha=0$ , GGA-PBE) до

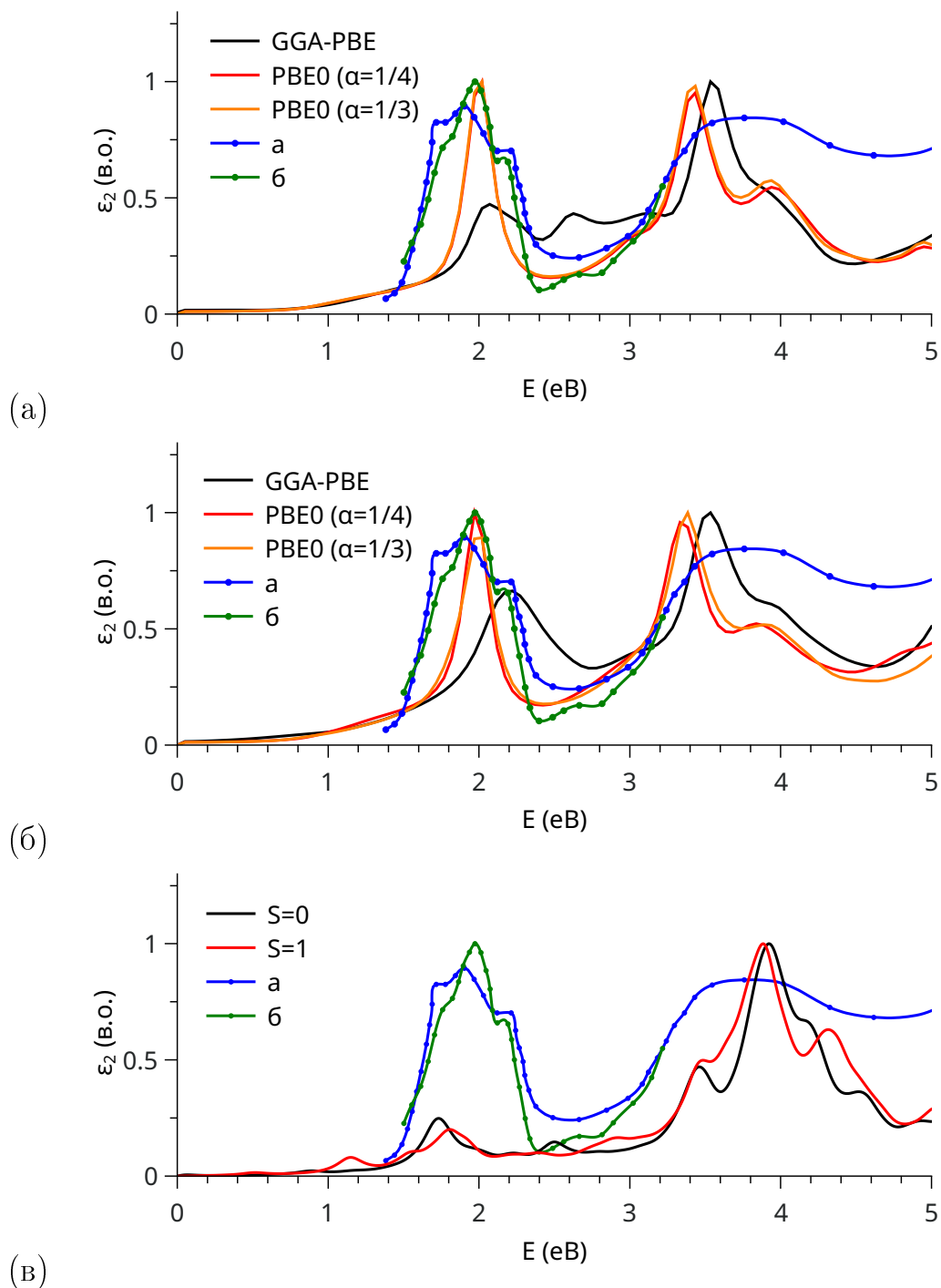


Рис. 2.6: Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  для фталоціаніну заліза, розрахована у формалізмі RPA для ПМ (а) та ФМ (б) станів та з використанням методу BSE (в) для ФМ ( $S=1$ ) та ПМ ( $S=0$ ) станів. Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: 1 - [55], 2 - [56].

1.5 eV ( $\alpha=1/3$ ). Помітне перегрупування заселених та незаселених рівнів зумовлене збільшенням параметра  $\alpha$  свідчить про присутність p-d гібридизованих станів як нижче, так і вище рівня Фермі.

У ФМ фталоціаніні кобальту значення  $E_g$  для електронів зі спінами обидвох орієнтацій практично не залежать від зміни параметра  $\alpha$  (Рис. 2.7, б). Рівень Фермі лежить посередині міжзонної щілини для електронів зі спіном вгору та ближче до заселених станів електронів зі спіном вниз.

$\varepsilon_2$  для обидвох магнітних фаз має перший максимум поглинання за енергії фотона 2.0 eV (Рис. 2.8, а, б). Положення цього максимуму не залежить від параметра  $\alpha$ , бо, як згадувалось, значення  $E_g$  є близькими у підходах GGA-PBE та PBE0.

Результати розрахунку діелектричної функції  $\varepsilon_2$  за методом BSE показують, що у ПМ фталоціаніні кобальту є максимум поглинання за енергії фотона 0.5 eV (Рис. 2.8, в). У видимій частині оптичного спектру максимум  $\varepsilon_2$  спостерігається за енергії приблизно 2 eV. У ФМ фазі поглинання в інфрачервоному діапазоні не спостерігається, а максимум  $\varepsilon_2$  у видимій частині є при за дещо нижчої енергії фотона, приблизно 1.6 eV, ніж у ПМ фазі.

Як зазначено, у фталоціаніні нікелю, міді та цинку метастабільних ФМ фаз не виявлено у результаті розрахунку основного стану. Положення енергетичних рівнів електронів у фталоціаніні нікелю показано на Рис. 2.9. В методі GGA-PBE  $E_g=1.1$  eV, а рівень Фермі знаходиться посередині енергетичної щілини. Введення точної обмінної взаємодії приводить до збільшення  $E_g$  до 1.4 eV (PBE0,  $\alpha = 1/4$ ) та до зміщення рівня Фермі за шкалою енергії вниз, ближче до заселених станів.

Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$ , отримана у наближенні RPA, показана на Рис. 2.10, а. Помітно, що положення максимумів у видимій (2.0 eV) та ультрафіолетовій (3.5 eV) частинах спектру є близькими у підходах GGA-PBE та PBE0.  $\varepsilon_2$ , отримана у підході BSE, має два максимуми

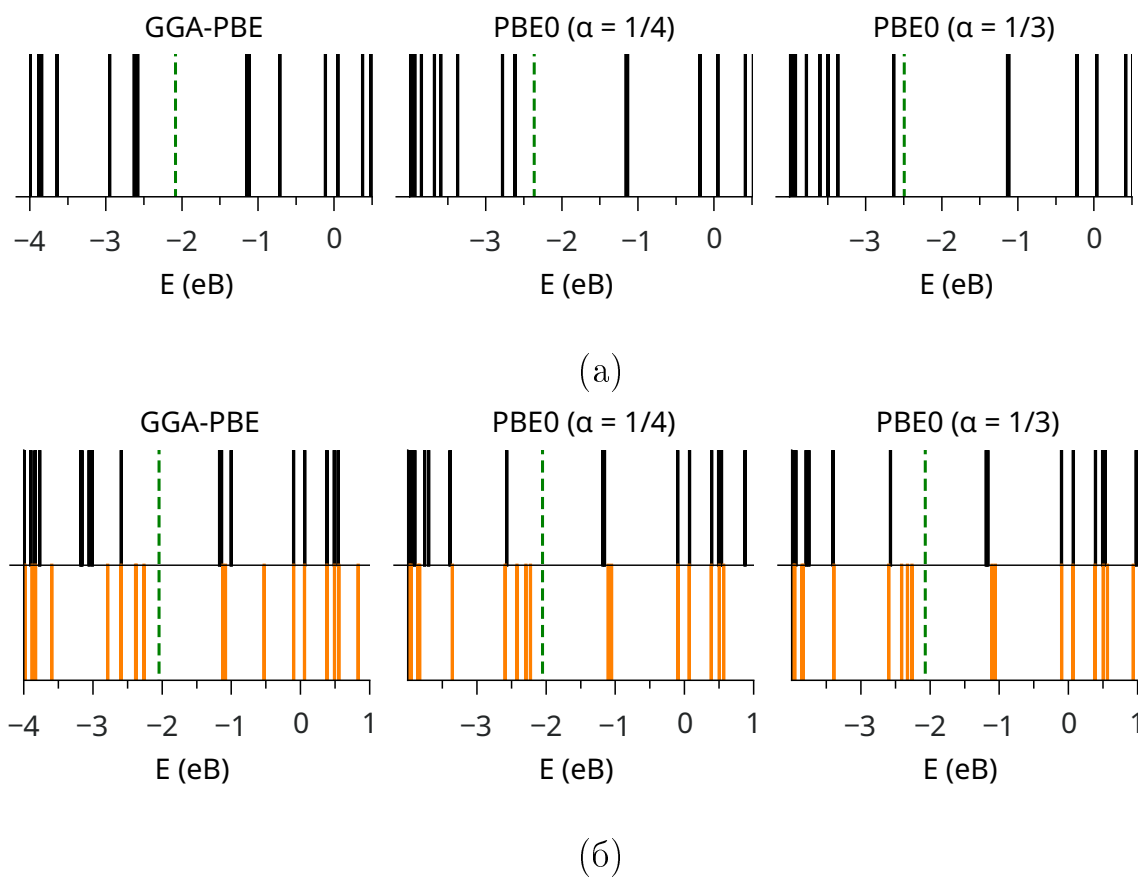


Рис. 2.7: Структура електронних енергетичних рівнів у ПМ (а) та ФМ (б) фталоціаніні кобальту, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ . Чорний колір відповідає за електрони зі спіни вгору, а помаранчевий - зі спіном вниз. Зелена пунктирна лінія - рівень Фермі.

поглинання у видимій частині спектру - перший за енергії фотона 1.5 eV, наступний, роздвоєний, за енергій фотона 2.1 та 2.2 eV (Рис. 2.10, б). Положення максимумів  $\varepsilon_2$  в ультрафіолетовій частині енергії фотона у підходах RPA та BSE є приблизно однаковими.

Положення енергетичних рівнів електронів у фталоціаніні міді показано на Рис. 2.11. Оскільки d-стани міді є повністю заселеними, ми спостерігаємо перегрупування станів нижче рівня Фермі при введенні точної обмінної взаємодії Хартрі-Фока, визначеної параметром  $\alpha$ . Положення незаселених енергетичних рівнів практично однакове у підходах GGA-PBE та PBE0.



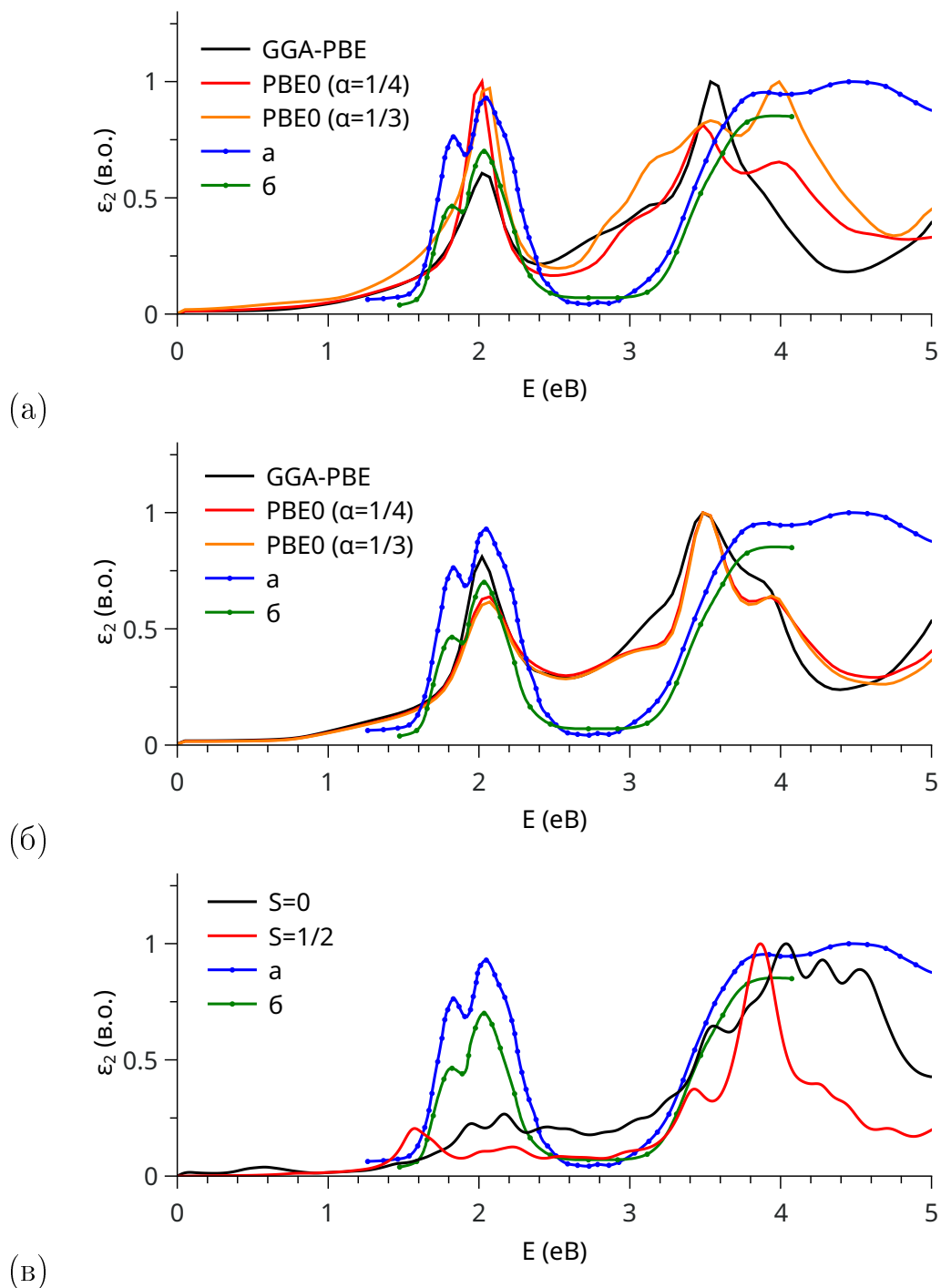


Рис. 2.8: Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$  для фталоціаніну кобальту, розрахована у формалізмі RPA для ПМ (а) та ФМ (б) станів та з використанням методу BSE (в) для ФМ ( $S=1$ ) та ПМ ( $S=0$ ) станів. Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: 1 - [55], 2 - [56].

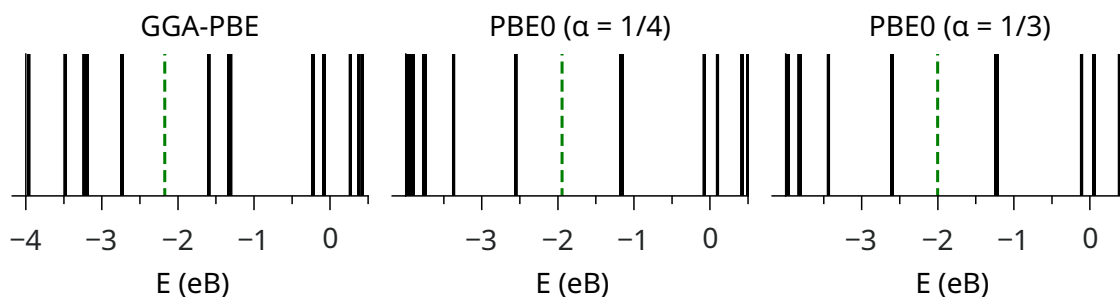


Рис. 2.9: Структура електронних енергетичних рівнів у фталоціаніні нікелю, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ .

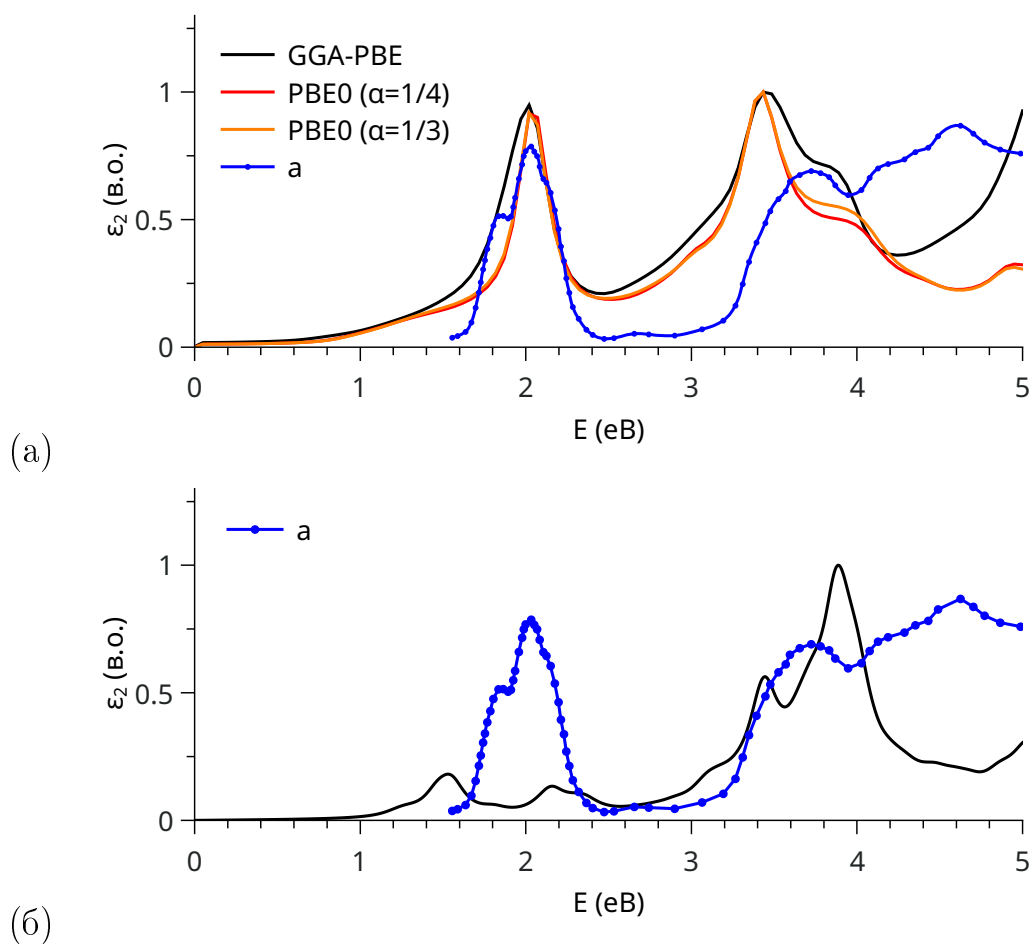


Рис. 2.10: Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$  для фталоціаніну нікелю, розрахована у наближенні RPA (а) та методі BSE (б). Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: 1 - [55], 2 - [56].

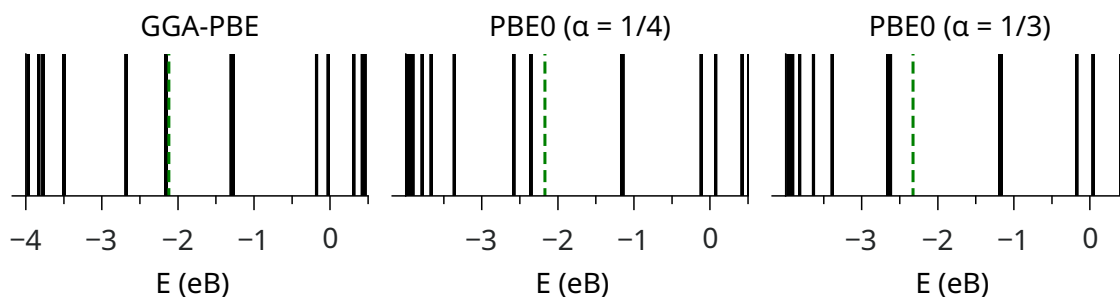


Рис. 2.11: Структура електронних енергетичних рівнів у фталоціаніні міді, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ .

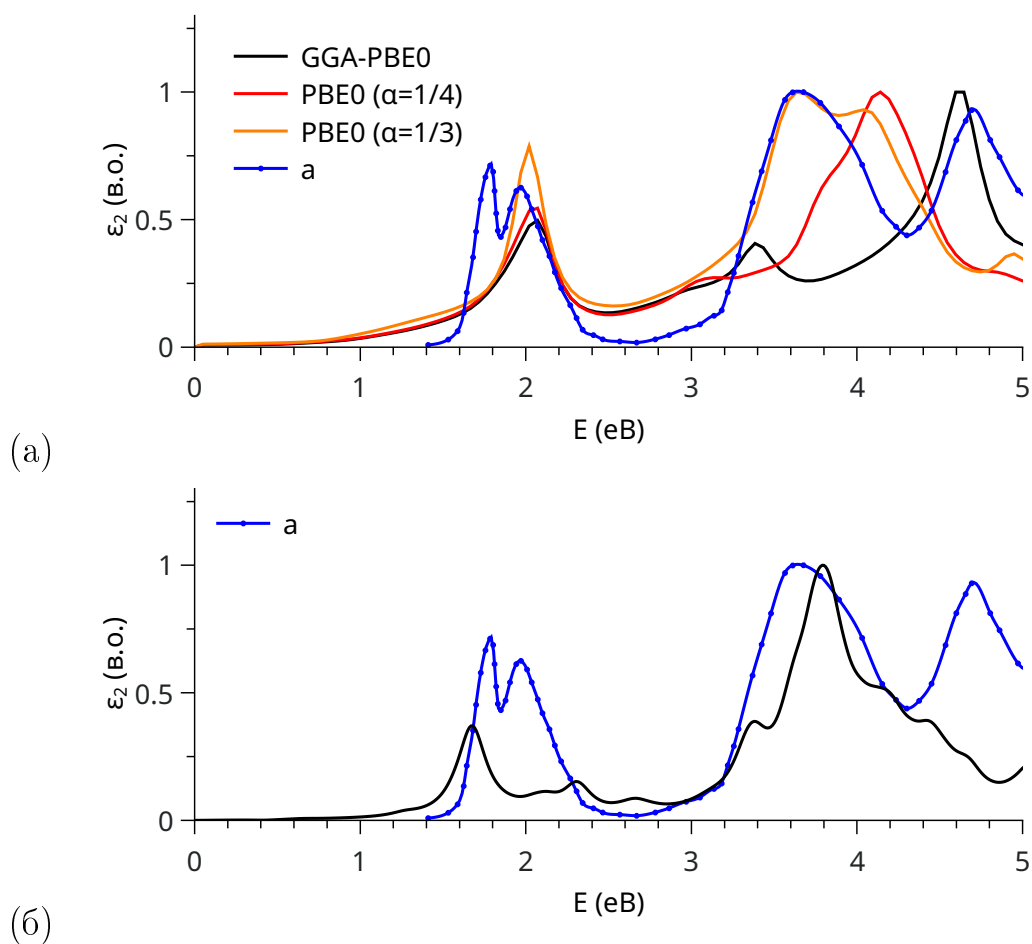


Рис. 2.12: Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$  для фталоціаніну міді, розрахована у наближенні RPA (а) та методі BSE (б). Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: 1 - [55], 2 - [56].

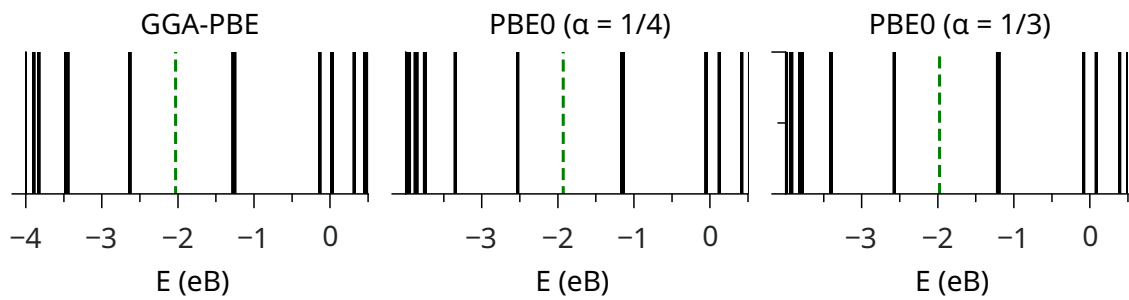


Рис. 2.13: Структура електронних енергетичних рівнів у фталоціаніні цинку, що отримана у наближеннях GGA-PBE та PBE0 із значеннями параметра  $\alpha = 1/4$  та  $1/3$ .

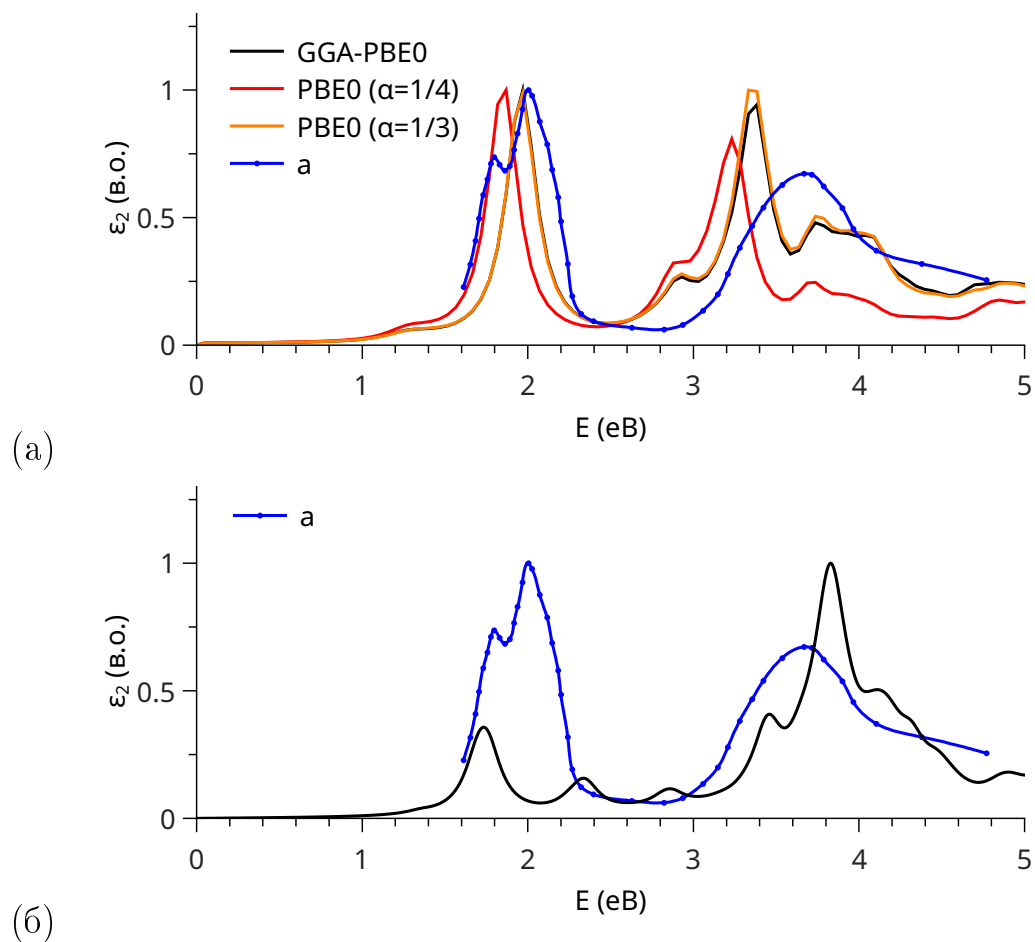


Рис. 2.14: Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  для фталоціаніну цинку, розрахована у наближенні RPA (а) та методі BSE (б). Результати подані в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: 1 - [55], 2 - [56].

Енергетична щілина  $E_g = 0.9$  eВ (GGA-PBE), 1.2 eВ (PBE0,  $\alpha=1/4$ ) та 1.4 eВ (PBE0,  $\alpha=1/3$ ).

Таблиця 2.3: Енергетична щілина  $E_g$ , отримана із використанням гібридного функціоналу PBE0 ( $\alpha = 1/4$  і  $1/3$ ), та розрахований магнітний момент молекули  $m$ .

	PBE0 ( $\alpha = 1/4$ )			PBE0 ( $\alpha = 1/3$ )		
	$E_g, eV$	$E_f, eV$	$m, \mu_B$	$E_g, eV$	$E_f, eV$	$m, \mu_B$
MnPc	1.38/1.04	-1.42	3.41	1.37/1.07	-1.40	3.45
FePc	1.43/1.31	-1.71	2.00	1.38/0.91	-1.52	2.29
CoPc	1.39/0.08	-1.61	1.09	1.41/1.30	-1.64	2.91
NiPc	1.41/1.41	-1.72	0.00	1.41/1.41	-1.72	0.00
CuPc	0.76/0.76	-1.63	0.00	0.82/0.82	-1.59	0.00
ZnPc	1.35/1.35	-1.63	0.00	1.35/1.35	-1.64	0.00

Характер кривих  $\varepsilon_2$ , отриманих у підходах RPA та BSE (Рис. 2.12), у видимій частині спектру є подібним до фталоціаніну нікелю (Рис. 2.10). Максимум  $\varepsilon_2$  спостерігається за енергії фотона 2 eВ, а його положення та форма не залежать від зміни параметра  $\alpha$  (Рис. 2.10, а). Однак, в ультрафіолетовій ділянці спектру положення максимумів  $\varepsilon_2$  зміщується вгору за шкалою енергії фотона зі збільшенням величини параметра  $\alpha$ . Ці зміни спричинені зміщенням р-d гібридизованих станів міді вниз за шкалою енергії після включення точної обмінної взаємодії (Рис. 2.11).

Величина енергетичної  $E_g$  щілини у фталоціаніні цинку практично не залежить від зміни параметра  $\alpha$  і дорівнює 1.4 eВ. З розподілу енергетичних рівнів видно, що зміна частки обмінної взаємодії Хатрі-Фока не приводить до суттєвих змін у положенні власних енергій електронів вище рівня Фермі (Рис. 2.13).

З отриманої енергетичної залежності  $\varepsilon_2$  видно, що поглинання починається за енергій фотонів 1.2 eВ-1.4 eВ (Рис. 2.10, а), що відповідає значенню  $E_g$ . Наступний максимум  $\varepsilon_2$ , розрахованої на основі методу GGA-PBE, спо-

Таблиця 2.4

**Параметри електронної структури, а саме, енергетична щілина  $E_g$ , отримана із використанням різних обмінно-кореляційних потенціалів (зазначено в дужках), та експериментальний магнітний момент молекули  $m$**

	$E_g, eV$		$m, S$
MnPc	1.4 (B3LYP) [57]	0.9 (HSE06) [57]	3/2 [58, 59, 60]
	0.4 (DFT+U, U=5 eV) [57]	1.4 (PBE0) [61]	
	1.4 (HSE) [61]		
FePc	1.5 (HSE06) [57]	1.38 (VNW+UHF) [62]	1 [63, 64]
	1.9 (B3LYP) [57]	1.3 (DFT+U, U=5 eV) [57]	
	1.8 (B3LYP) [65]		
CoPc	1.8 (HSE06) [57]	1.96 (VNW+UHF) [62]	1/2 [60, 66, 67]
	2.2 (B3LYP) [57]	1.5 (DFT+U, U=5 eV) [57]	
NiPc	1.8 (HSE06) [57]	1.47 (VNW+UHF) [62]	0 [66]
	2.2 (B3LYP) [57]	1.5 (DFT+U, U=5 eV) [57]	
CuPc	1.42 (VNW+UHF) [62]	1.8 (HSE06) [57]	1/2 [59, 60]
	2.2 (B3LYP) [57]	1.4 (DFT+U, U=5 eV) [57]	
	2.3 (PBE0) [68]		
ZnPc	1.91 (VNW+UHF) [62]	2.2 (B3LYP) [65]	
	2.0 (B3LYP) [69]		

стерігається за енергії фотона 1.9 eV. Щодо підходу PBE0, тут цей максимум дещо зміщений вгору за шкалою енергії фотона. Це зумовлено тим, що цей максимум  $\varepsilon_2$  відповідає переходам із глибоких p-d гібридизованих станів, які зсуваються вниз за шкалою енергії після включення точної обмінної взаємодії (Рис. 2.13).

У видимій ділянці спектру поведінка кривої  $\varepsilon_2$ , отриманої у підході BSE, (Рис. 2.10, б) подібна до такої, отриманої у наближенні RPA на основі результатів, отриманих за методом GGA-PBE (Рис. 2.10, а). Однак максимума поглинання  $\varepsilon_2$  в ультрафіолетовій частині спектру зміщені вгору за шкалою енергії фотона, порівняно з підходом RPA.

## 2.2. Двовимірні металорганічні комплекси

**2.2.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування.** Цей підрозділ стосується новітніх матеріалів, які є двовимірними структурами із тришестикутною ґраткою (ґратка Каґоме) та ван дер ваальсівським пакуванням (міжшарова взаємодія) [70, 71, 72]. Досліджено чотири представника даної групи комплексів: гексаамінобензен нікелю та міді (Ni-HIB та Cu-HIB), а також гексаміотрифенилен нікелю та міді (Ni-HITP та Cu-HITP). Двовимірні металорганічні комплекси характеризуються високою електронною провідністю. Зокрема у Ni-HIB та Cu-HIB значення провідності становлять 800 та 1200 См/м, відповідно [73]. В Ni-HITP ця величина на порядок нижча і становить 200 См/м, а у Cu-HITP вона менша на два порядки - 20 См/м [71]. Питома поверхня у Ni-HIB та Cu-HIB дорівнює 350 м<sup>2</sup>/г, а в Ni-HITP - 628 м<sup>2</sup>/г [74].

Гексаамінобензен нікелю та міді активно досліджуються в якості детекторів газів [75, 71, 72, 76, 77], колекторів іонів у Li-іонних акумуляторах [74], термоелементів [78] та п'єзоелектричних [79] елементів.

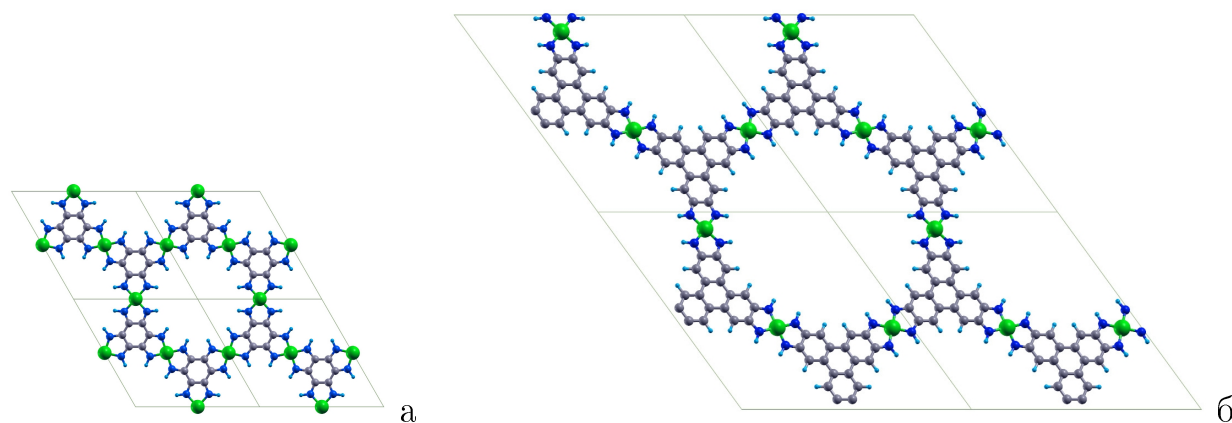


Рис. 2.15: Кристалічна структура гексаамінобензену (а) та гексаміотрифенилену (б) нікелю (міді). На рисунках показано суперкомірки  $4 \times 4 \times 1$ , вигляд ортогональний площині планарної структури. Зелені кульки - атоми нікелю (міді), сині - азоту, сірі - вуглецю, блакитні - водню.

**2.2.2. Методи дослідження.** Розрахунок електронної структури матеріалів провадився з використанням двох гібридних обмінно-кореляційних функціоналів - PBE0 на основі PAW та HSE06. У першому випадку, обчислення виконувались за процедурою самоузгодженого поля, в той час як у другому випадку використовувалась теорія збурення. Як перший етап, у розрахунку із HSE06 функціоналом, хвильова функція та значення енергії були отримані через наближення GGA-PBE, на основі псевдопотенціалів, що зберігають норму (NCPP). Наступним етапом був розрахунок у формалізмі HSE06 в першому порядку теорії збурення, тобто за схемою G0W0, без урахування діелектричної матриці та з екранованим оператором Хартрі-Фока.

Частотнозалежна уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2^{RPA}$  була отримана у наближенні RPA.

Структурна оптимізація виконана з використанням алгоритму Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно. Оскільки теорія функціоналу густини не враховує сили Ван дер Ваальса між двовимірними структурами, параметр ґратки по осі Z (визначає міжшарову відстань) був фіксованим і дорівнював експериментальному значенню. Результати оптимізації наведені у таблиці 2.5. Гексаамінобензени нікелю та міді характеризуються просторовою групою 191, ґратка Браве примітивна гексагональна. Елементарна комірка гексаміотрифенилену нікелю та міді описується 6 точковою групою, примітивна комірка моноклинна.

Оптимальні параметри розрахунку наступні: базис плоских хвиль для розкладу хвильової функції обмежений максимальною кінетичною енергією  $E_{cut} = 80$  Ry, а для електронної густини та потенціалу в формалізмі PAW була обрана енергія 240 Ry, для діелектричної матриці - 8 Ry. Оператор власної енергії  $\Sigma$  розраховувався з використанням граничної енергії 160 Ry. Інтегрування за квазіімпульсом  $k$  для Ni-NiB та Cu-NiB провадилось у 28 точках (сітка 6\*6\*6), а для матеріалів Ni-NiTP та Cu-NiTP - у



30 точках (сітка  $4*4*4$ ).

Таблиця 2.5

**Структурні параметри двовимірних комплексів: точкова група (ТГ), параметри елементарної комірки ( $abc$ ) та кути між векторами ( $\alpha\beta\gamma$ ).**

	Оптимізовані			Експериментальні
	ТГ	$abc, A$	$\alpha\beta\gamma$ , град.	$abc, A$
Ni-NiВ	191	13.49 13.49 3.22	90 90 120	13.11 13.11 3.22 [72]
Cu-NiВ	191	13.41 13.41 3.19	90 90 120	13.15 13.15 3.19 [72]
Ni-NiTP	6	21.79 21.79 3.33	90 90 199.99	21.75 21.75 3.33 [70]
Cu-NiTP	6	22.01 21.99 3.30	90 90 199.99	22.3 22.3 22.3 3.30 [71]

### 2.2.3. Гексаамінобензен нікелю. Результати та обговорення.

Закон дисперсії електронів та парціальна густина станів (PDOS), отримані у підході PBE0 для Ni-NiВ зображені на Рис. 2.17. Зонна структура енергетичних рівнів електронів, отримана у формалізмі HSE06, наведена на Рис. 2.16. Як видно, обидва підходи свідчать, що даний матеріал має металеву структуру електронних енергетичних рівнів. Валентна зона та зона провідності перекриваються точці  $\Gamma$  першої зони Брілюена. Рівень Фермі занурений у валентну зону (Рис. 2.17, а, в та 2.16). Аналіз результатів, отриманих на основі функціоналу PBE0, показує, що зміна значення параметра  $\alpha$  від 0.5 до 0.75 приводить до зсуву 3d-станів нікелю вниз за шкалою енергії із зони провідності у валентну зону (Рис. 2.17, б, г).

Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$ , отримана на основі власних значень та власних функцій, розрахованих у формалізмі PBE0, показана на Рис. 2.18. Для значень  $\alpha < 0.5$  компоненти діелектричної функції  $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$  кількісно є досить близькими за всією шкалою енергії фотона. За значень параметра  $\alpha > 0.5$  відбувається перегрупування станів 3d нікелю, наслідком якого є відмінності енергетичного ходу діелектричної функції  $\epsilon_2$ , отриманої для  $\alpha = 0.75$ . Для значення  $\alpha = 0.75$   $\epsilon_1(0)$  та  $\epsilon_2(0)$  є нехарактерними для

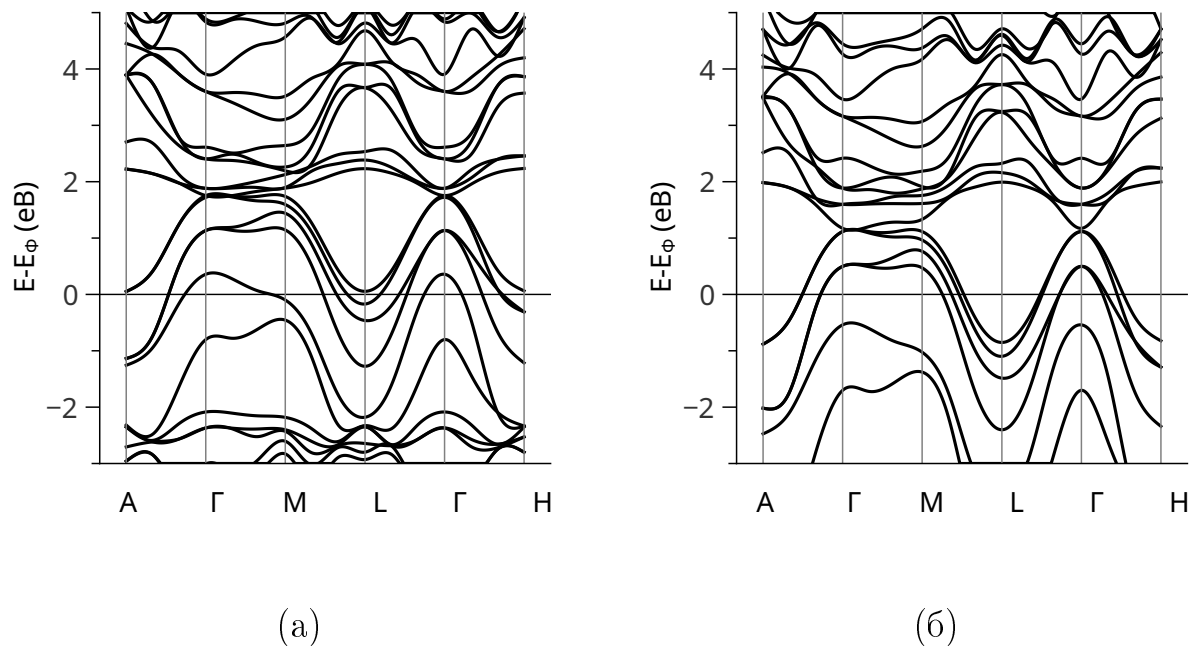


Рис. 2.16: Зонна структура енергетичних рівнів електронів у Ni-NiV, отримана з використанням функціоналу HSE06 із параметром  $\alpha = 0.25$  (а) та  $0.4$  (б). Рівень Фермі слугує точкою відліку на шкалі енергії.

металів. Також є зміщення піка кривої  $\varepsilon_2$  у близькій інфрачервоній області та спостерігається максимум за енергії фотона  $4.5$  eV.

Розглянемо тепер  $\varepsilon_2$ , що отримана на основі HSE06 розрахунків та показана на Рис. 2.19. В даному випадку також спостерігається пік поглинання в близькій інфрачервоній області. Однак, на відміну від результатів, отриманих на основі функціоналу PBE0, збільшення параметра  $\alpha$  приводить до рівномірного зсуву максимумів  $\varepsilon_2$  за всією шкалою енергії фотона. Це зміщення екстремумів  $\varepsilon_2$  зумовлене рівномірним зміщенням енергетичних рівнів із збільшенні  $\alpha$  у формалізмі HSE06 (Рис. 2.16).

Експериментально було показано, що провідність полікристалічних зразків Ni-NiV описується моделлю гранульованого металу [72, 73]. Попередні розрахунки у формалізмі HSE06 підтвердили, що даний матеріал є металом [73], однак метод GGA+U показує наявність прямої міжзонної щілини у точці  $\Gamma$  [72].

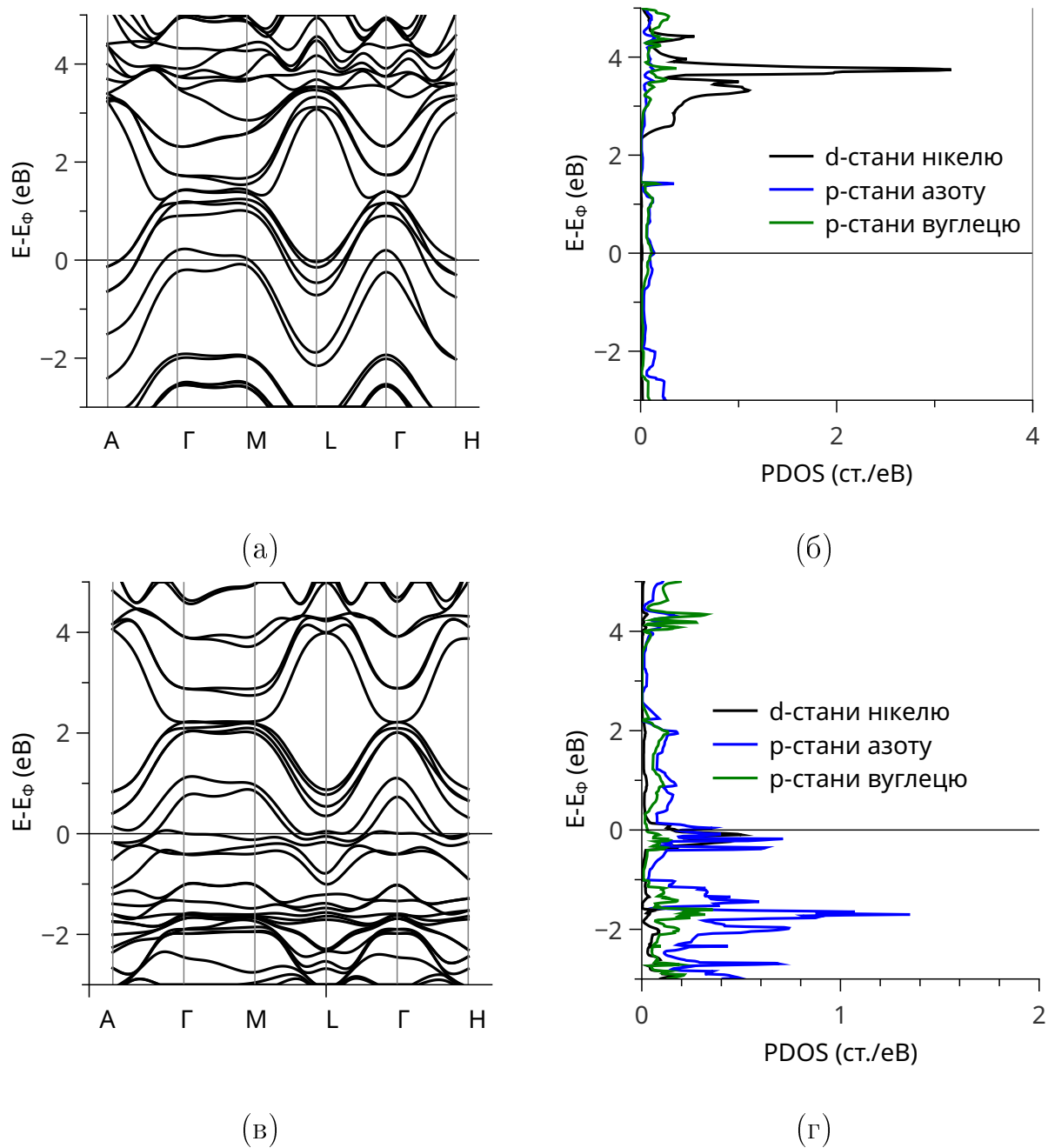


Рис. 2.17: Зонна структура енергетичних рівнів електронів та парціальні густини станів (PDOS) у Ni-NiB, отримані з використанням функціоналу PBE0 із параметром  $\alpha = 0.5$  (а,б) та  $0.75$  (в,г). Рівень Фермі слугує точкою відліку на шкалі енергії.

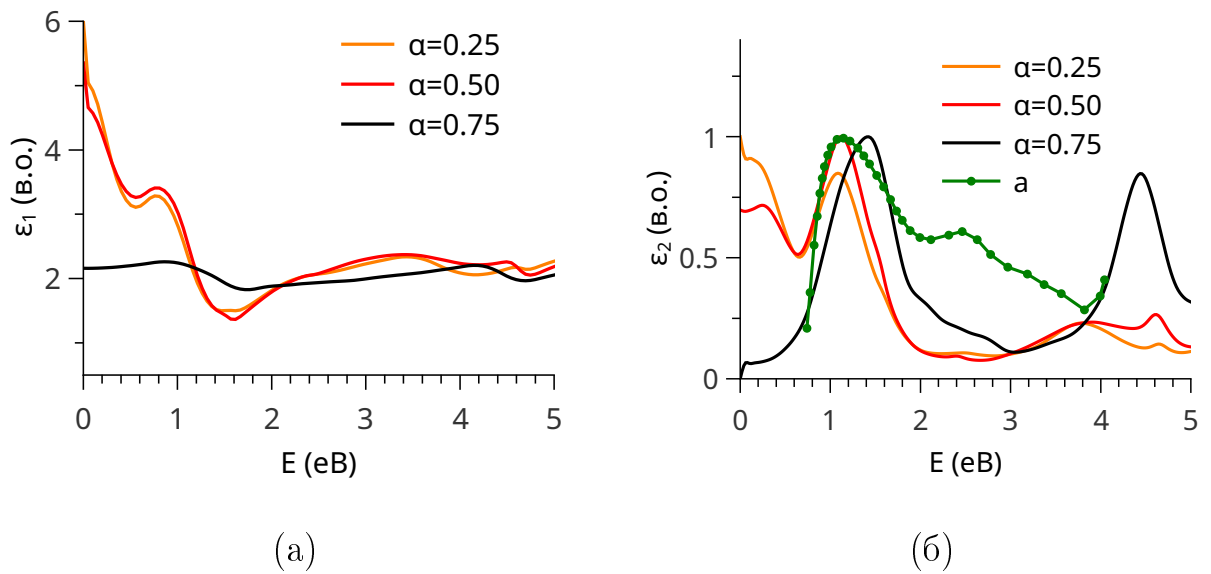


Рис. 2.18: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Ні-НіВ, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу PBE0 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання (б): а - [72].

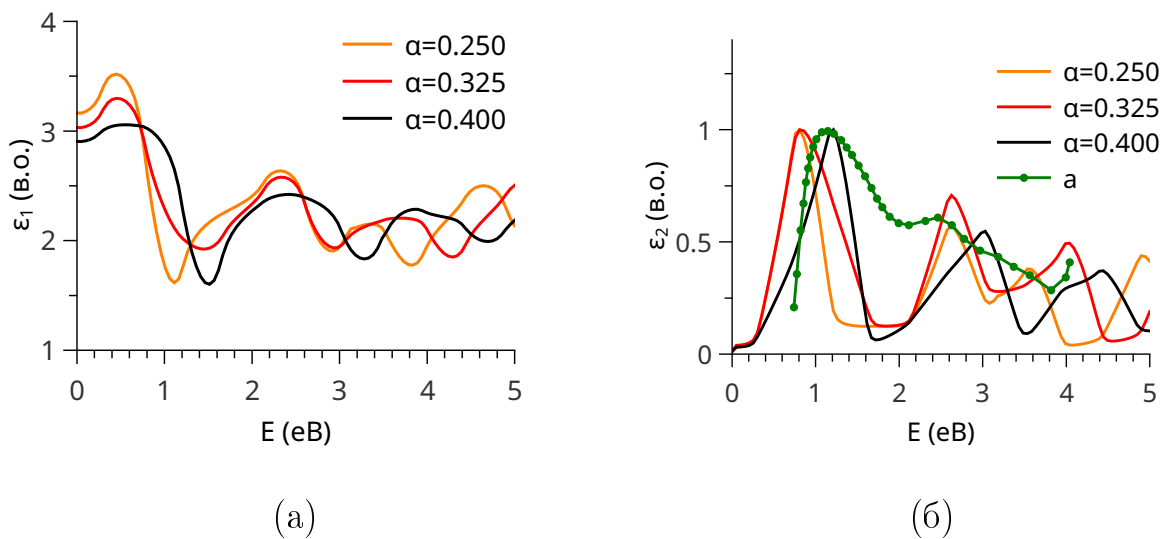


Рис. 2.19: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Ні-НіВ, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу HSE06 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання (б): а - [72].

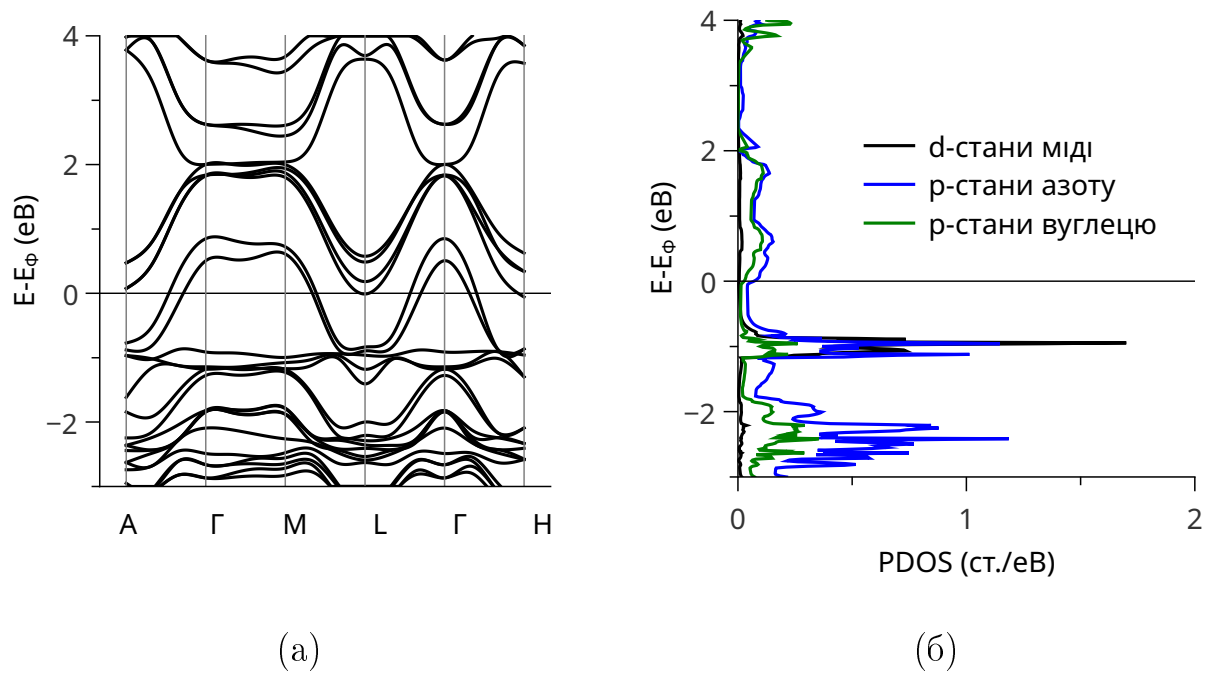


Рис. 2.20: Зонна структура енергетичних рівнів електронів та парціальні густини станів (PDOS) у Cu-NiB, отримані з використанням функціоналу PBE0 із параметром  $\alpha = 0.5$ . Рівень Фермі слугує точкою відліку на шкалі енергії.

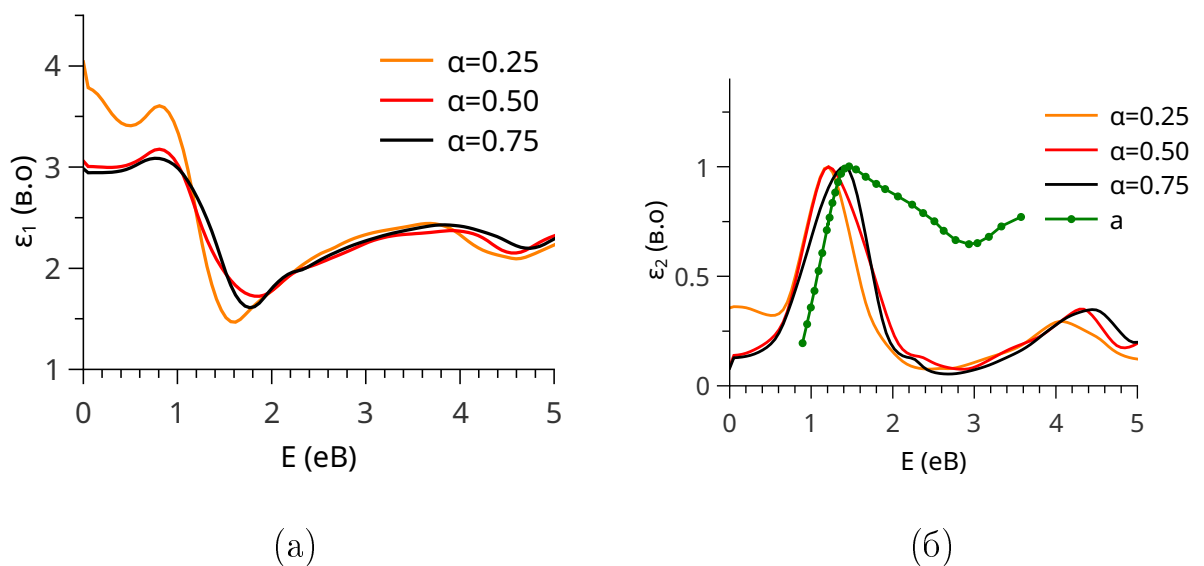


Рис. 2.21: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Cu-NiB, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу PBE0 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання (б): а - [80]

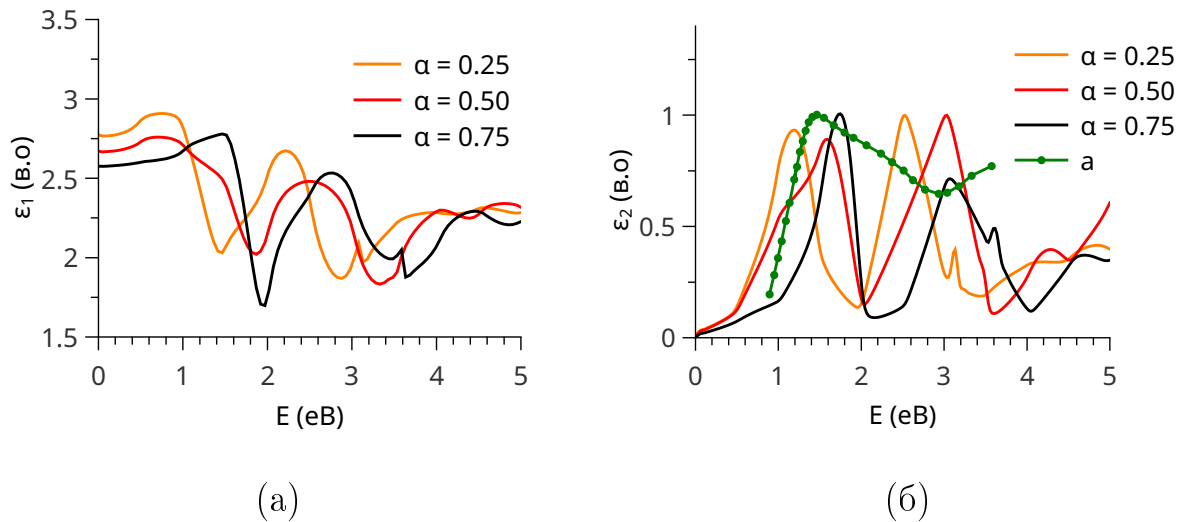


Рис. 2.22: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Cu-NiB, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу HSE06 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання (б): а - [80]

**2.2.4. Гексаамінобензен міді. Результати та обговорення.** Аналіз електронної структури показує, що Cu-NiB має металеву структуру енергетичних рівнів, як і Ni-NiB. Валентна зона та зона провідності перекриваються на проміжку  $\Gamma - M$  в першій зоні Брілюена (Рис. 2.20, а), а 3d-стани міді сконцентровані глибоко у валентній зоні, нижче рівня Фермі  $E_F$  (Рис. 2.20, б). Верх валентної зони та дно зони провідності представлені р-станами вуглецю та азоту. Експериментальна температурна залежність провідності полікристалових зразків Cu-NiB добре пояснюється моделлю гранульованого металу [73], як і у Ni-NiB.

Вище в обговоренні результатів дослідження Ni-NiB було сказано, що збільшення частки точної обмінної взаємодії у формалізмі HSE06 приводить до зміщення енергетичних рівнів у всьому інтервалі енергій, що спричинило зміщення максимумів  $\epsilon_2$  за всією шкалою енергії фотона. Таку ж залежність  $\epsilon_2$  від параметра  $\alpha$  можна побачити і в Cu-NiB (Рис. 2.22). В той же час у формалізмі PBE0, зміни  $\epsilon_2$  помітні за малих значень  $\alpha$  у інфра-

червоній ділянці спектра (Рис. 2.21), що є наслідком зміщення 3d-станів міді у валентній зоні.

**2.2.5. Гексамінотрифенилен нікелю. Результати та обговорення.** Зонна енергетична структура електронів у Ni-НІТР, отримана в наближеннях PBE0 та HSE06, зображена на Рис. 2.23. Щодо результатів, отриманих з HSE06 (Рис. 2.23, а, б), видно, що верх валентної зони знаходиться вище рівня Фермі  $E_F$  в точці  $\Gamma$ , а дно зони провідності в точці  $R$  і нижче  $E_F$ . Тобто, рівень Фермі  $E_F$  перетинає як валентну зону, так і зону провідності. Це вказує на те, що Ni-НІТР - метал.

У випадку PBE0 функціоналу, поведінка дисперсійних кривих є дещо іншою (Рис. 2.23, в). Дно зони провідності знаходиться в точці  $X$  вище за шкалою енергії, ніж верх валентної зони, розміщений у точці  $\Gamma$ . Тобто у цьому випадку, даний матеріал є виродженим напівпровідником р-типу із непрямою міжзонною щілиною.

Розгляньмо  $\varepsilon_2$ , отриману на основі розрахунків у формалізмі PBE0 (Рис. 2.24). Зміщення теоретичних кривих поглинання зі збільшенням параметра  $\alpha$  є незначним, порівняно з  $\varepsilon_2$ , знайденої на основі розрахунків із гібридним функціоналом HSE06 (Рис. 2.25).

Попередні ab initio розрахунки показали, що даний матеріал має металеву структуру електронних енергетичних рівнів [82, 83]. Експеримент показав, що провідність полі- і монокристалових зразків зростає з підвищенням температури [84]. В першому випадку така залежність пояснюється стрибковим транспортом носіїв між зернами матеріалу. В другому випадку вимірювалась провідність нанодротів, напрям росту яких паралельний порі і перпендикулярний двовимірній структурі. В цьому разі провідність визначається транспортом носіїв між ван дер ваальсівськими шарами. У нашому випадку, дисперсійні криві у  $\Gamma$ -Z напрямі є плоскими, що свідчить про низьку зонну провідність.

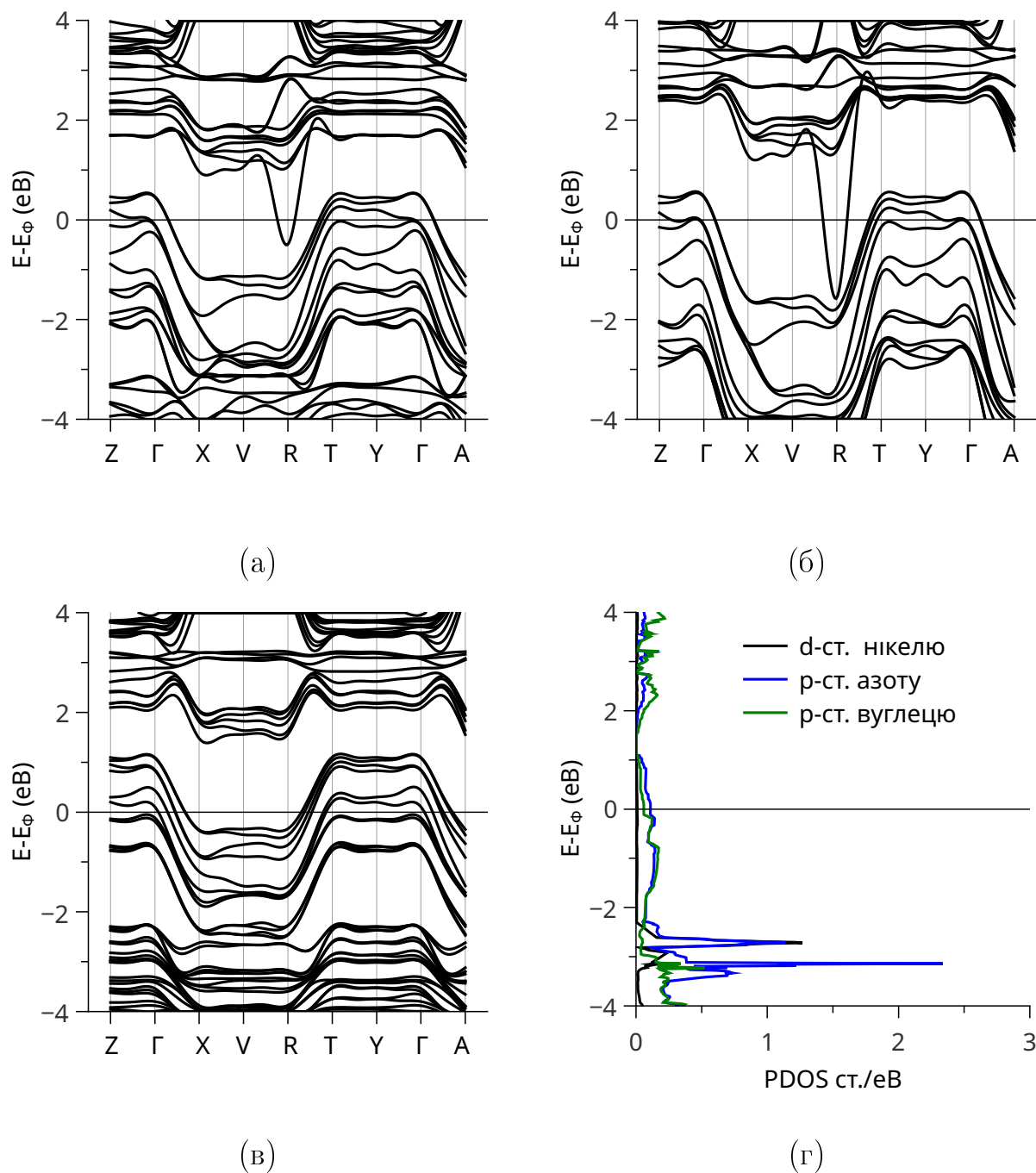


Рис. 2.23: Електронні властивості Ni-NiTP. Зонна структура, отримана з допомогою HSE06 функціоналу з параметром  $\alpha = 0.25$  (а) та 0.5 (б), а також із PBE0 та  $\alpha = 0.7$  (в). Парціальна густина станів (PDOS) (г) відповідає зонній структурі (в). Рівень Фермі  $E_F$  є точкою відліку енергії.



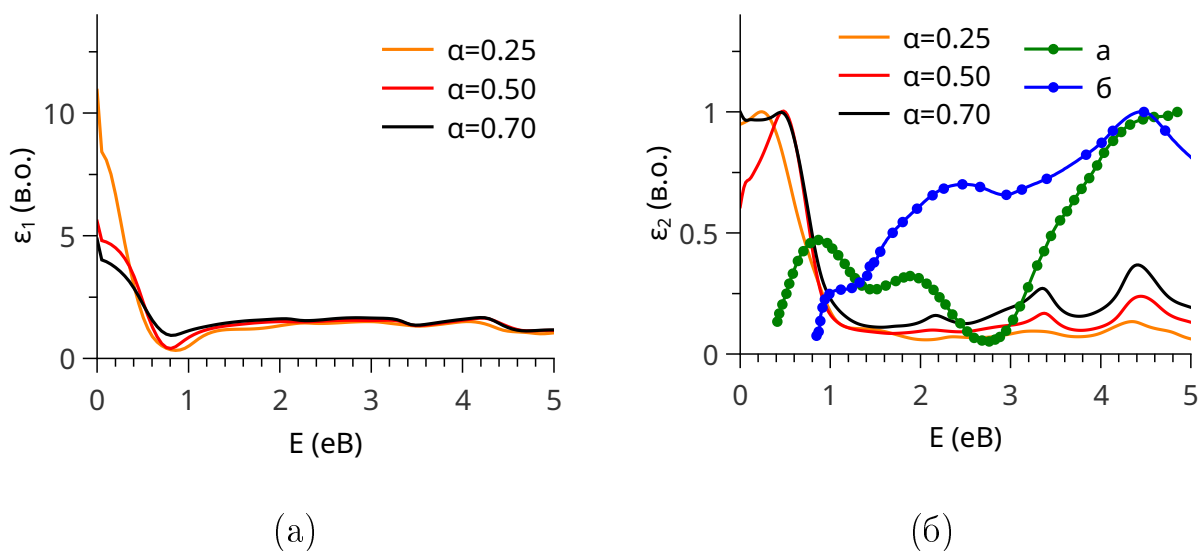


Рис. 2.24: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Ni-NiTP, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу RVE0 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання у нормалізованих одиницях. а - [70], б - [81]

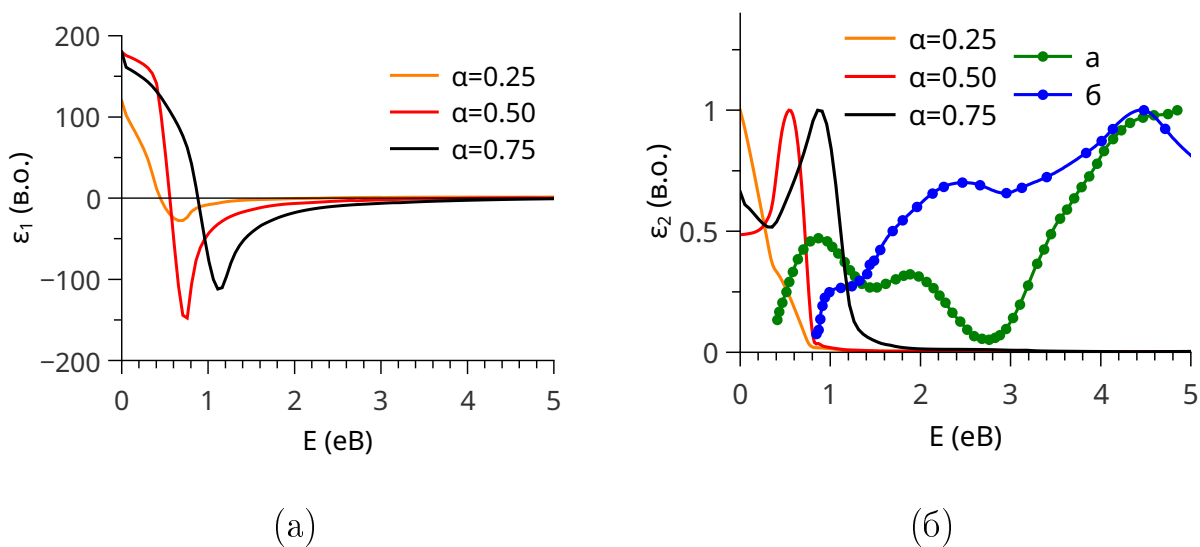


Рис. 2.25: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Ni-NiTP, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу HSE06 із набором значень параметра  $\alpha$ . Для порівняння наведено експериментальний спектр поглинання у нормалізованих одиницях. а - [70], б - [81]

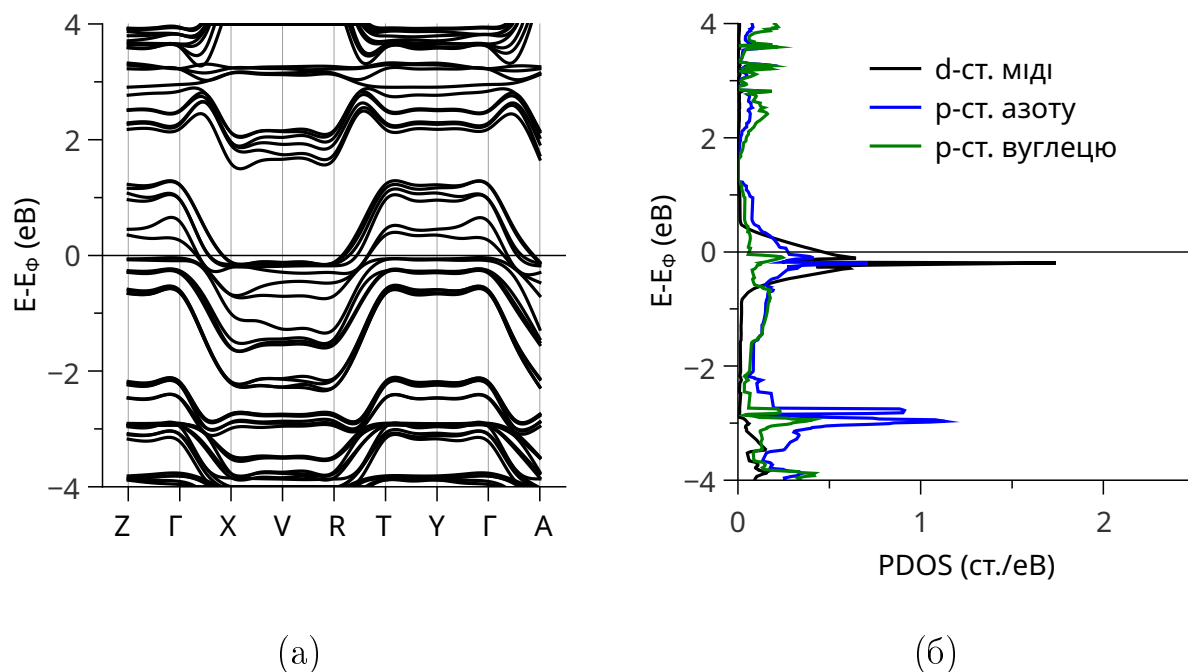


Рис. 2.26: Закон дисперсії електронів та парціальна густина станів (PDOS) в матеріалі Cu-NITP, отримані із використанням функціоналу PBE0 із значенням  $\alpha = 0.5$ . Рівень Фермі  $E_F$  є точкою відліку на шкалі енергії.

### 2.2.6. Гексамінотрифенилен міді. Результати та обговорення.

Електронні властивості Cu-NITP подібні до таких у Ni-NITP. Рівень Фермі  $E_F$  лежить на 1.3 eV нижче верху валентної зони, що міститься у точці Г (Рис. 2.26, а). Дно зони провідності розташоване в точці X. 3d-стани міді локалізовані дещо нижче  $E_F$  (Рис. 2.26, б).

$\varepsilon_2$  має чіткий максимум для енергії фотона 0.5 eV (Рис. 2.27), що відповідає  $p - d$  переходам функціональній групі мідь-азот. Наступний пік поглинання спостерігається для енергії фотона більшої за 2.0 eV. Цей максимум  $\varepsilon_2$  викликаний  $\pi - \pi^*$  переходами у органічній молекулі.

**2.2.7. Аналіз отриманих властивостей.** Аналіз уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2$ , отриманої на основі розрахунків із гібридним функціоналом HSE06 (Рис. 2.19, 2.22, 2.25), показує, що всі максимуми  $\varepsilon_2$  зміщуються за шкалою енергії фотона зі збільшенням значення параметра  $\alpha$ .

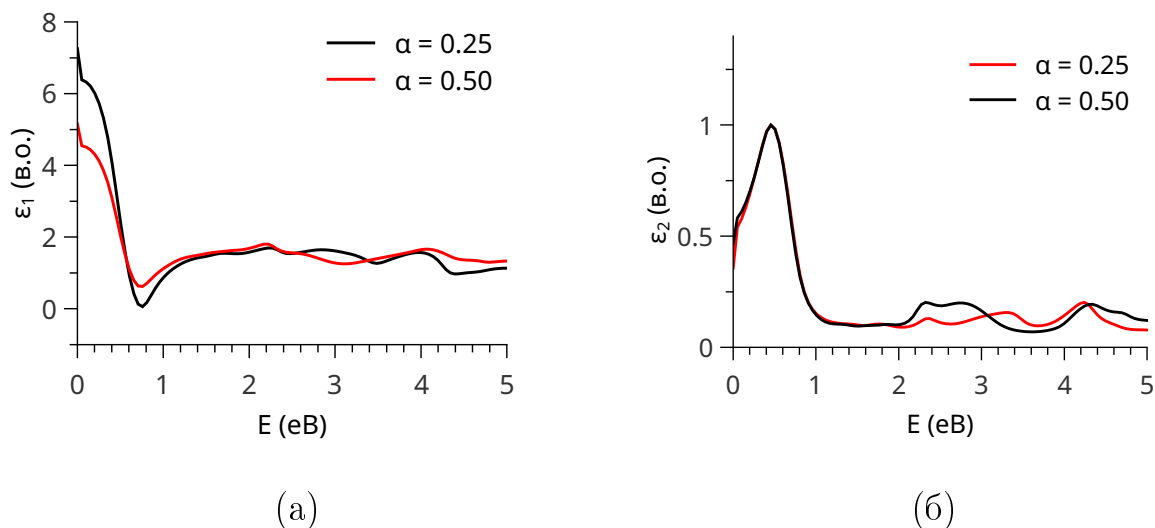


Рис. 2.27: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції  $\epsilon$  для Cu-NiTP, отримані у наближенні RPA на основі результатів функціоналу PBE0 із двома значеннями параметра  $\alpha$ .

Результати отримані у базисі PAW із функціоналом PBE0 виявляють лише зміни положення максимумів  $\epsilon_2$  в інфрачервоній ділянці спектру (Рис. 2.18, 2.21, 2.24, 2.27). Поглинання в цій області зумовлене  $p-d$  переходами у функціональних групах метал-азот.

Нерівномірне зміщення максимумів  $\epsilon_2$ , спричинене змінами енергетичних рівнів електронів, зумовлене відмінностями між функціоналами PBE0 та HSE06. Гібридний обмінно-кореляційний функціонал PBE0 на основі PAW застосовує точну неекрановану обмінну взаємодію лише в всередині сфери приєднання перехідного елемента і лише до 3d-електронів. Тому вплив на органічну складову матеріалу є опосередкованим і незначним. Враховуючи краще зіставлення результатів розрахунків у підході PBE0 із експериментом, можна стверджувати, що в таких неоднорідних системах, як металорганічні комплекси, оператор обмінної взаємодії Хартрі-Фока має застосовуватись локально, до сильноскорельованих d-електронів. Аналіз отриманих даних також вказує на необхідність застосування PBE0 функціоналу у сполуках із міддю, 3d-електрони якої екрановані напівостовни-

ми.

Враховуючи цей висновок, порівняймо результати, отримані із використанням гібридного функціоналу PBE0 в базисі PAW. Розрахунок основного стану показує, що Cu-NiB та Ni-NiB мають металеву структуру електронних енергетичних рівнів, тоді як Ni-NiTP та Cu-NiTP - це вироджені напівпровідники p-типу.

У Ni-NiB ширина зон біля рівня Фермі, утворених p-станами вуглецю та азоту становить приблизно 1 еВ (Рис. 2.17). Тоді як у Cu-NiB цей параметр приблизно дорівнює 2 еВ (Рис. 2.20). Така відмінність пояснюється присутністю d-станів нікелю у Ni-NiB, в той час як d-стани міді є глибоко у валентній зоні, а p-стани вуглецю та азоту є більш делокалізовані, через відсутність p-d гібридизації. Це може бути причиною того, що Cu-NiB характеризується більшою провідністю, ніж Ni-NiB - 1300 та 800 См/м, відповідно [73].

## 2.3. Пористі структури на основі піразиндитіолату міді та нікелю

**2.3.1. Опис групи. Фізичні властивості та застосування.** Пористі координаційні полімери на основі піразиндитіолату міді  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та з частковою заміною нікелем  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  (Рис. 2.29) були синтезовані близько декади тому [86, 87]. Ці два матеріали характеризуються відносно високою електронною провідністю, як для тривимірних металорганічних комплексів, а також високою активністю у окисно-відновних реакціях. Ці властивості визначили цей матеріал, як перспективний для розробки колекторів іонів, електродів та детекторів газів.

Аналіз двох статей авторів, що отримали ці матеріали вперше, показує наступні характеристики [86, 87]: обидва є напівпровідниками p-типу; часткова заміна міді на нікель приводить до збільшення значення оптичної

ширини забороненої зони з 1.5 eV у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  до 2 eV у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ ; введення йоду як окислювача збільшує провідність  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , а також характерний максимум оптичного поглинання фотона з енергією приблизно 0.7 eV присутній у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ ; питома поверхня пор згідно методу BET у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  становить  $385 \text{ м}^2/\text{г}$ . Електропровідність у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  дорівнює  $6 \times 10^{-2} \text{ См/м}$ , а в  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  ця величина на 2-4 порядки нижче -  $1 \times 10^{-6} \text{ См/м}$  [87] та  $2.6 \times 10^{-4} \text{ См/м}$  [88]. Різницю у величинах провідності останнього пояснюють якістю зразків. Досліджено, що  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  в аморфному стані має вищу провідність, ніж кристалова структура [89]. Це пояснюється змінами у геометрії функціональної групи та виникненням нових Cu-S зв'язків

Останні дослідження стосуються абсорбції, в тому числі селективній, ряду органічних та неорганічних молекул газів. Зокрема було показано, що  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  є стійкий в широкому діапазоні рН, а також володіє селективністю щодо ацетилену перед вуглекислим газом та метаном [80]. Даний матеріал добре відділяє пропін та пропандієн від пропілену [90].  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  володіє високою абсорбцією етану, етилену, пропану, ацетилену та цис- $\beta$ -бутилену [88]. Введення цих газів дозволяє збільшити провідність до 200 разів.

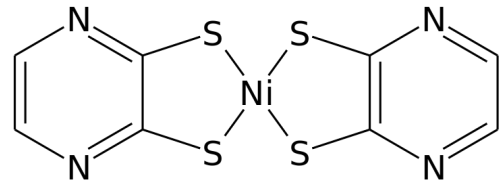


Рис. 2.28: Хімічна структура молекули піразиндитіолату нікелю ( $\text{Ni}(\text{pdt})_2$ ).

**2.3.2. Методи дослідження.** Всі розрахунки були виконані засобами комплексу програм AVINIT у базисі PAW. Гібридний функціонал PBE0 на основі PAW був використаний для опису d-електронів міді та нікелю.

Обчислення електронної структури за методом GWA виконувалось у першому порядку теорії збурення, тобто за варіантом G0W0. Підхід G0W0

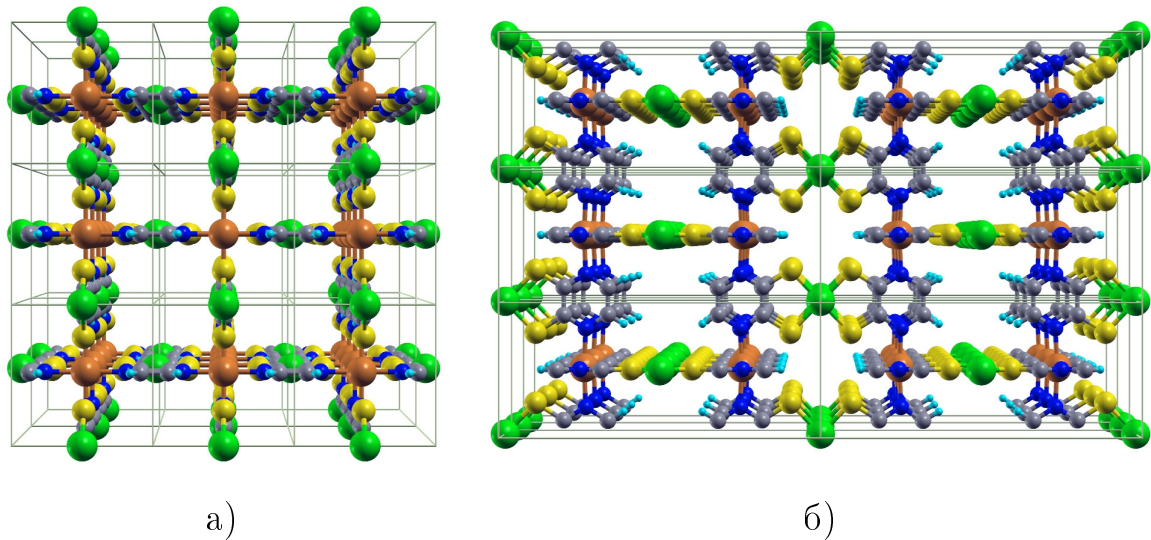


Рис. 2.29: Кристалічна структура  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ . Вигляд ортогональний площинам  $Y0Z$  (а) та  $X0Z$  (б). Зелені сфери - атоми нікелю, помаранчеві - міді, жовті - сірки, сині - азоту, блакитні - водню.

був використаний з метою отримання різниці значень ширини забороненої зони  $\Delta E_g$  отриманих у підходах GWA та GGA-PBE. Параметр  $\Delta E_g$  є стартовим у методі BSE і за своєю суттю він визначає енергію, на яку зміщуються її рівні зони провідності.

Розрахунки в підході BSE виконувались діагоналізацією екситонного гамільтоніана в наближенні Тамма-Данкова, тобто із врахуванням тільки резонансних переходів.

Параметри ґратки та положення атомів взяті із рентгеноструктурних досліджень [86, 88] і оптимізовані із використанням алгоритму Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно. Елементарна комірка містить 44 атоми і належить до просторової групи  $P4_2/mmc$  [131], ґратка Браве примітивна тетрагональна (Табл. 2.6).

Розрахунок електронних та оптичних властивостей був виконаний з наступними параметрами: інтегрування у оберненому просторі провадилось по 18-ти точках у незвідної частині першої зони Брілюена; кількість плоских хвиль для базису хвильової функції обмежувалась величиною кіне-

тичної енергії  $E_{cut} = 70$  Ry; для електронної густини та потенціалу базис був збільшений, а величина  $E_{cut} = 30$  Ry;  $E_{cut} = 6$  Ry була обрана для обчислення діелектричної матриці у підходах RPA та BSE; базис плоских хвиль для оператора  $\Sigma$  в методі G0W0 визначався найбільшою енергією  $E_{cut} = 120$  Ry. Значення наведених максимальних енергій були обрані як оптимальні і визначені на основі кількох тестових розрахунків.

Таблиця 2.6

**Структурні параметри координаційних полімерів на основ піразиндитіолату нікелю та міді: точкова група (ТГ), параметри елементарної комірки ( $abc$ ) та кути між векторами ( $\alpha\beta\gamma$ ).**

	Оптимізовані			Експериментальні	
	ТГ	$abc, \text{Å}$		$abc, \text{Å}$	
Cu[Cu(pdt) <sub>2</sub> ]	131	7.01	7.01 16.67	90 90 90	6.82 6.82 16.56 [86]
Cu[Ni(pdt) <sub>2</sub> ]	131	6.98	6.98 16.47	90 90 90	6.81 6.81 16.16 [88]

**2.3.3. Електронні та оптичні властивості Cu[Cu(pdt)<sub>2</sub>] та Cu[Ni(pdt)<sub>2</sub>].** З отриманого закону дисперсії електронів видно, що рівень Фермі занурений у валентну зону приблизно на 0.4 еВ (Рис. 2.30). Тобто, Cu[Cu(pdt)<sub>2</sub>] є напівпровідником р-типу. Фундаментальна міжзонна щілина  $E_g=0.55$  еВ. Верх валентної зони представлений 3d-станами міді та 3p-станами сірки.

Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$ , отримана в наближенні RPA, має максимум за енергії фотона 0.5 еВ (Рис. 2.31). Даний пік поглинання спричинений переходами між 3d-станами міді та 3p-станами сірки, що розміщені в околі рівня Фермі (Рис. 2.30, б). Розбіжність між експериментом та отриманими результатами спостерігається у видимій частині спектру. Спектр поглинання має максимум при енергії 1.5 еВ, в той час як  $\epsilon_2$  має пік за енергії фотона вищій 2 еВ (Рис. 2.31).

Величина  $\Delta E_g$  як різниця між міжзонними щілинами отриманими в

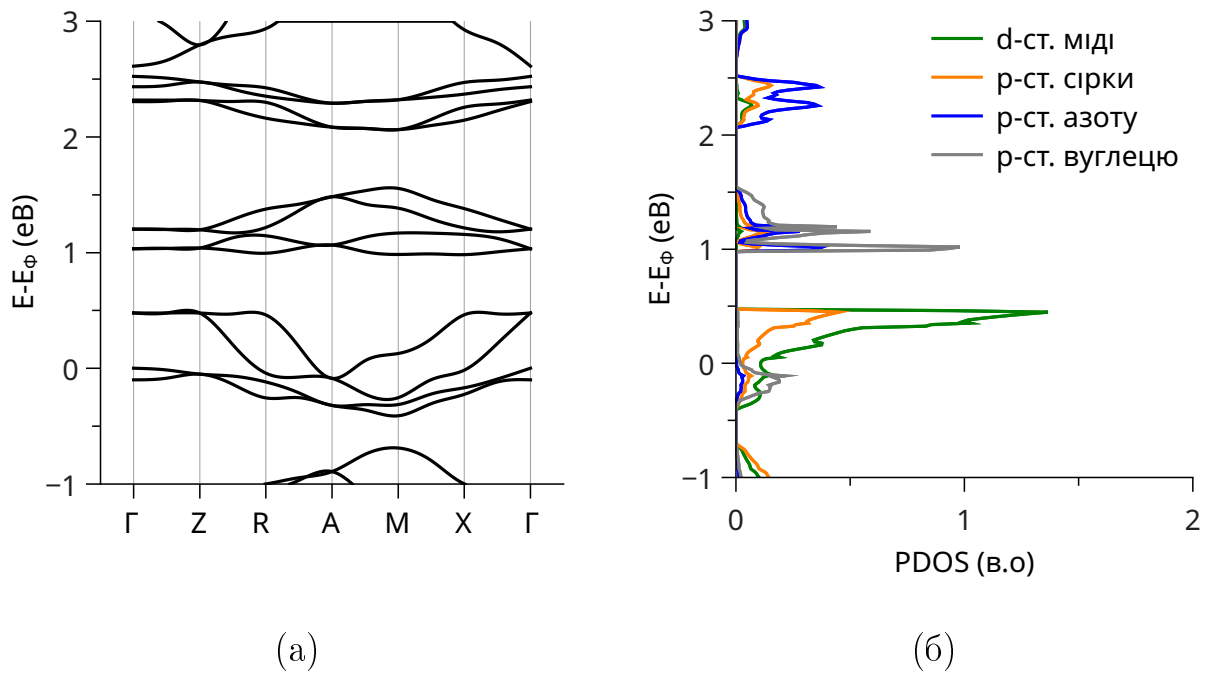


Рис. 2.30: Зонна структура електронних рівнів у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та парціальні густини станів (PDOS), отримані із використанням функціоналу PBE0 ( $\alpha=0.5$ ). Рівень фермі є точкою відліку на шкалі енергії.

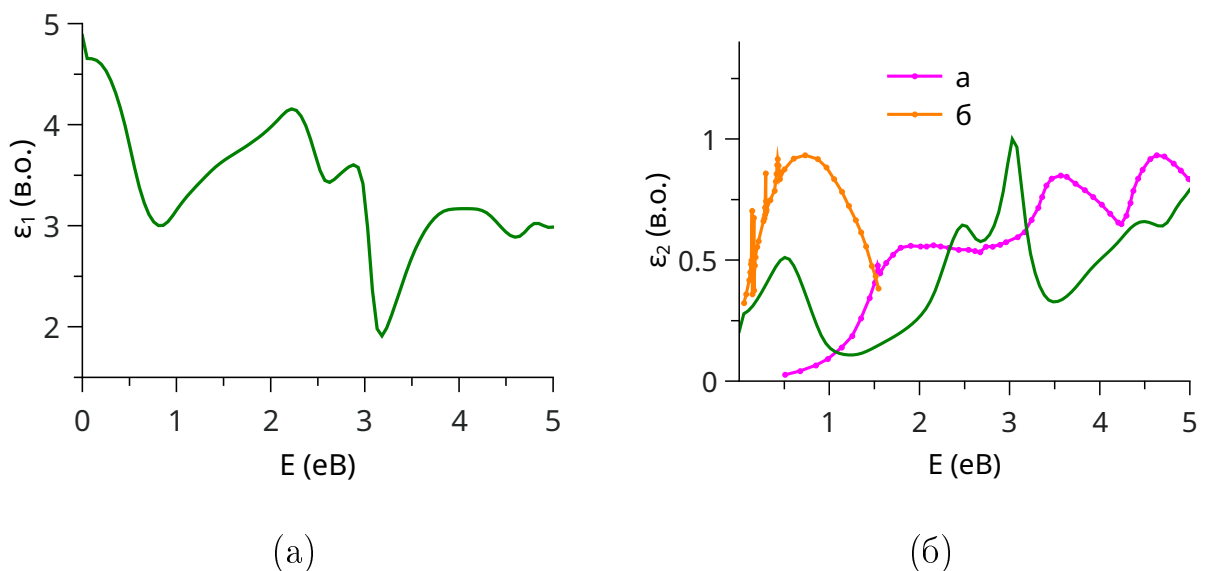


Рис. 2.31: Дійсна (а) та уявна частини діелектричної функції  $\epsilon$  для  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ , розрахована у формалізмі RPA на основі результатів гібридного функціоналу PBE0 з параметром  $\alpha = 0.5$ .  $\epsilon_2$  подана в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: а - [87] б - [86].



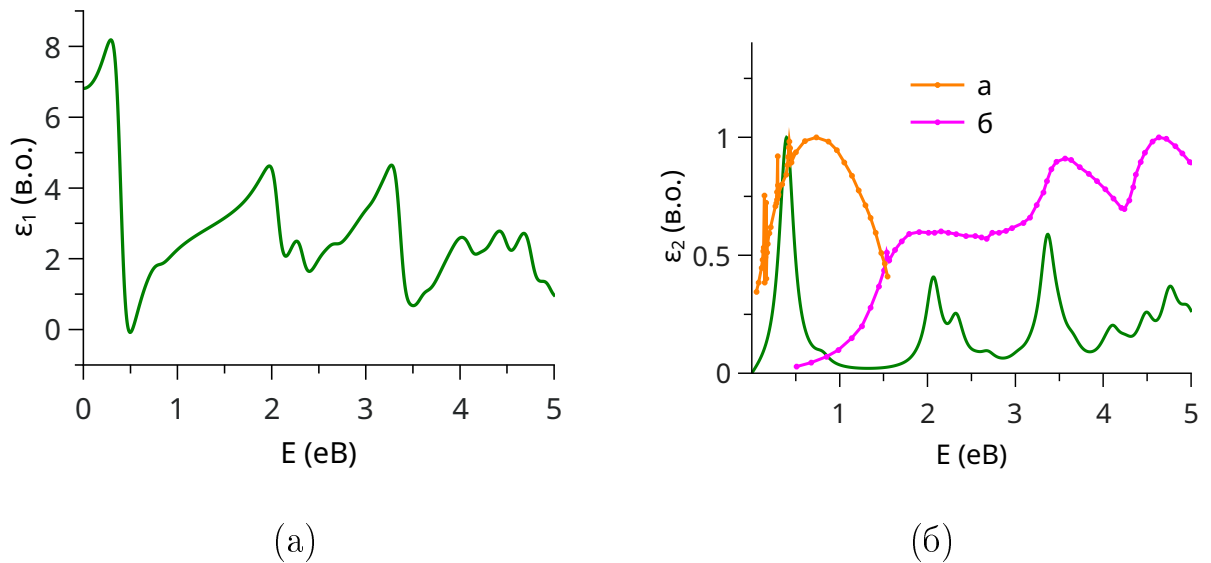


Рис. 2.32: Дійсна (а) та уявна частини діелектричної функції  $\epsilon$  для  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ , розрахована у формалізмі BSE.  $\epsilon_2$  подана в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: а - [86], б - [87].

підходах GWA та GGA-PBE становить 0.84 eV. Саме ця енергія зміщення була використана у підході BSE для зсуву енергетичних рівнів зони провідності по шкалі енергії вгору.

Значення діелектричної константи  $\epsilon_1(0)$ , отриманої в методі RPA, дорівнює 4.9, тоді як метод BSE приводить до значення  $\epsilon_1(0) = 6.8$ .

Енергетична залежність уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2$ , отриманої у методі BSE, (Рис. 2.32) є схожою до такої, розрахованої у наближенні RPA. Перший пік поглинання відповідає енергії фотона 0.5 eV. Наступний максимум спостерігається при енергії фотона 2.0 eV і добре зіставляється із експериментальним спектром поглинання.

Електронні структури  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  виявляють великі відмінності. Як і в другому матеріалі, верх валентної зони в основному формується 3d-станами міді, однак р-стани сірки відсутні (Рис. 2.33). Натомість, біля верху валентної зони присутні р-стани азоту. Даний матеріал є напівпровідником р-типу. Положення рівня Фермі відповідає верху ва-

лентної зони. Міжзонна щілина  $E_g = 1.2$  еВ. 3d-стани нікелю знаходяться глибоко у валентній зоні, а також представлені у зоні провідності (Рис. 2.33).

$\varepsilon_2$ , розрахована у наближенні RPA на основі результатів з параметром  $\alpha 0.5$ , має слабкий максимум за енергії фотона 1 еВ (Рис. 2.34). За енергії фотона 2.4 еВ спостерігається пік  $\varepsilon_2$ , який добре зіставляється із експериментальним спектром поглинання.

Значення зсуву енергетичних рівнів зони провідності  $\Delta E_g = 1.1$  еВ, отримана з використанням підходів GWA та GGA-PBE.

$\varepsilon_2$ , розрахована у методі BSE, має чіткий максимум за енергії фотона 0.5 еВ (Рис. 2.35). Також,  $\varepsilon_2$  має максимум в інтервалі енергії від 1.5 еВ до 2 еВ, в той час як експериментальний спектр поглинання характеризується максимумом для енергії більшої за 2 еВ.

Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$ , отримана в методі RPA, має значення 3.6, тоді як метод BSE приводить до дещо вищого значення - 4.0.

**2.3.4. Аналіз отриманих властивостей.** Розрахований електронний енергетичний спектр у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  показав, що обидва матеріали є непрямозонними ( $\Gamma - R$ ) виродженими напівпровідниками р-типу, що підтверджено експериментом [86, 87].

У обох матеріалів діелектрична функція (і в методі RPA, і в методі BSE) має максимум у ІЧ частині спектру. У  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  цей максимум відповідає переходам між р-станами азоту та d-станами міді. Зокрема, експеримент показує відсутність поглинання в ІЧ діапазоні у  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  [86].

У  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  методи RPA і BSE дають однакове положення першого максимуму  $\varepsilon_2$  - 0.5 еВ. Однак, у видимій ділянці спектру метод BSE виявляє краще зіставлення з експериментальним спектром поглинання. На противагу цьому, у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$   $\varepsilon_2$ , отримана у наближенні RPA на основі

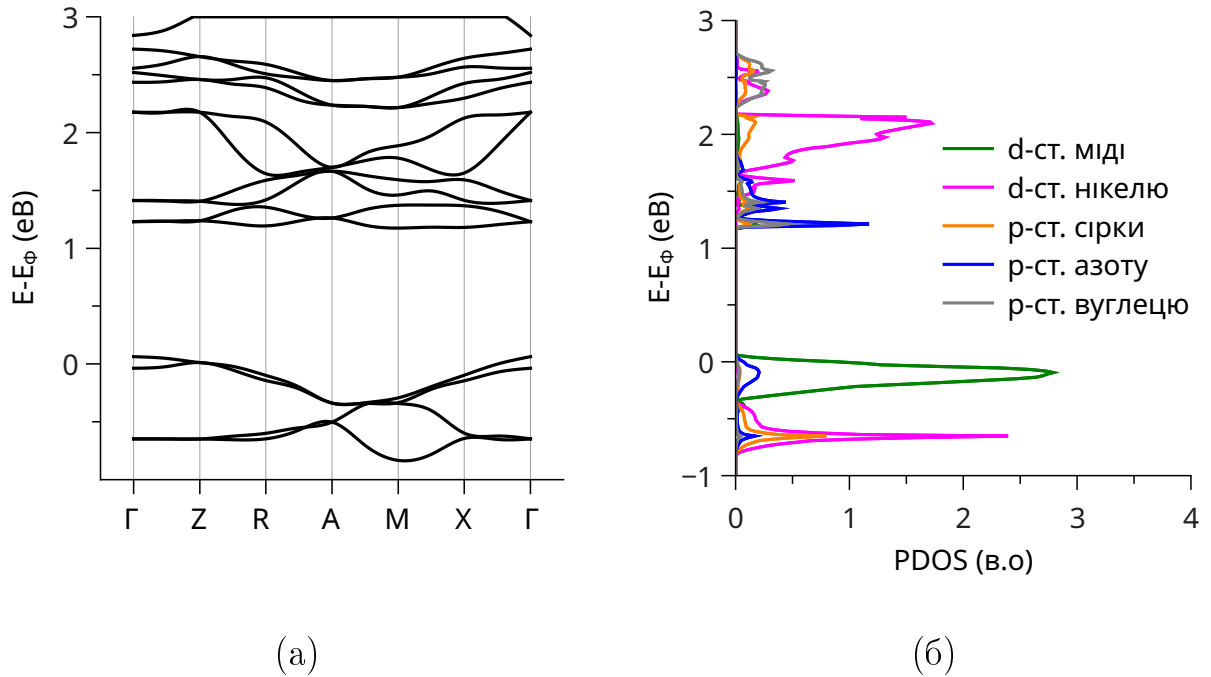


Рис. 2.33: Зонна структура та парціальні густини станів (PDOS) у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , отримані із використанням функціоналу PBE0 ( $\alpha=0.5$ ). Рівень фермі є точкою відліку на шкалі енергії.

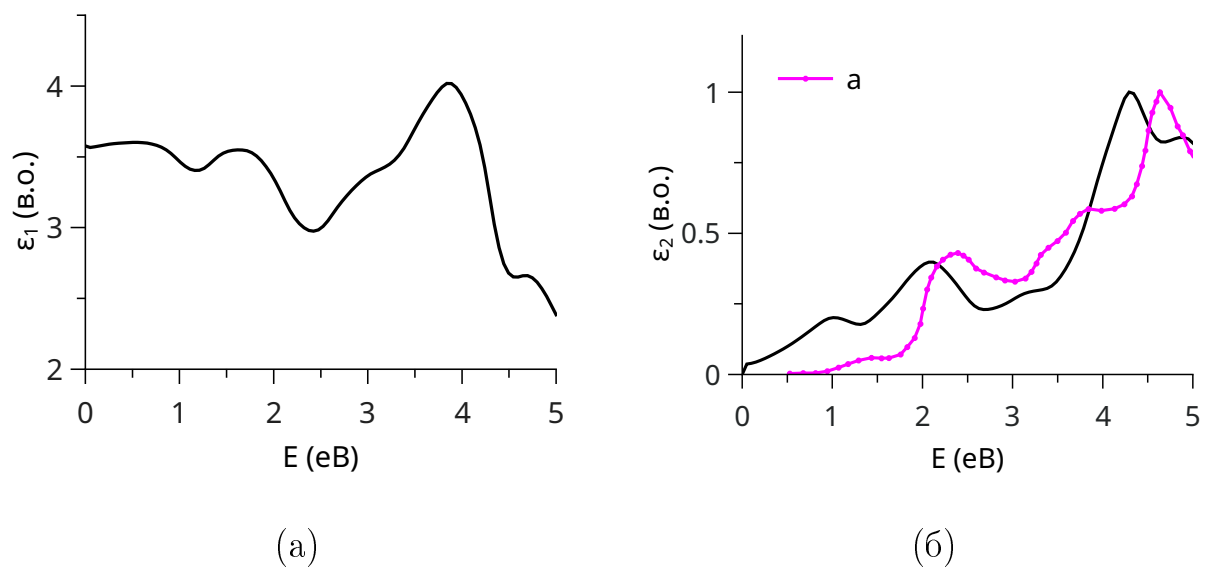


Рис. 2.34: Дійсна (а) та уявна частини діелектричної функції  $\epsilon$  для  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , розрахована у формалізмі RPA на основі результатів гібридного функціоналу PBE0 з параметром  $\alpha = 0.5$ .  $\epsilon_2$  подана в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: а - [86].

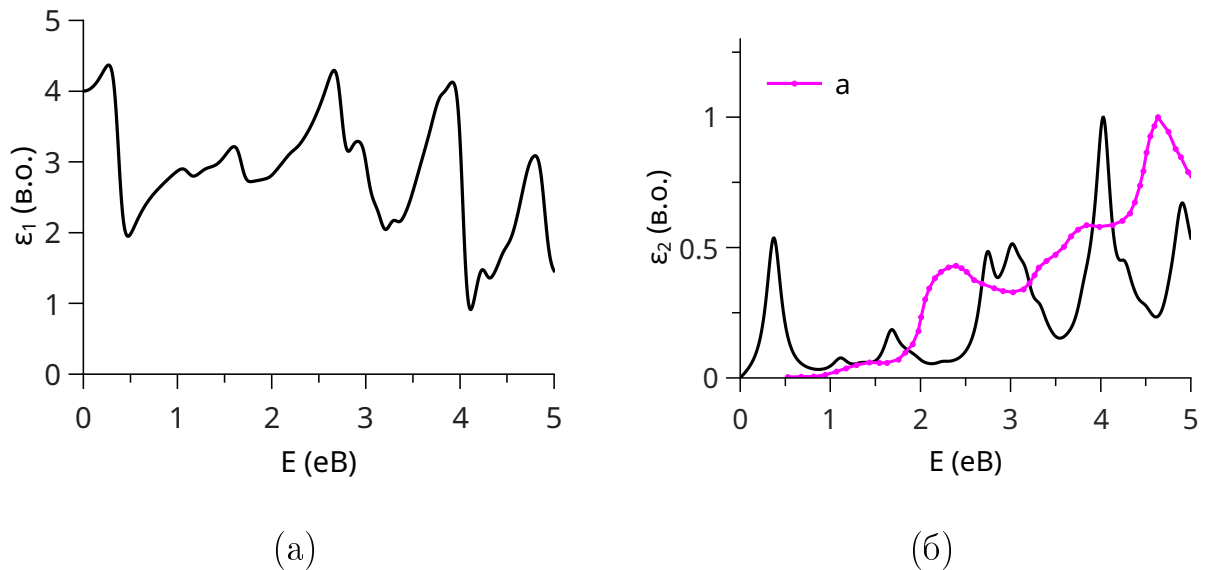


Рис. 2.35: Дійсна (а) та уявна частини діелектричної функції  $\epsilon$  для  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , розрахована у формалізмі BSE.  $\epsilon_2$  подана в порівнянні з експериментальним спектром поглинання: а - [86].

функціоналу PBE0, є точнішою.

Як згадувалось, провідність  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  на чотири порядки вища, ніж у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  [86, 87]. Отримані результати свідчать, що фундаментальна щілина  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  більш ніж у два рази менша, ніж у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , а рівень Фермі занурений глибше у валентну зону, де присутні делокалізовані р-стани вуглецю, азоту та сірки.

Діелектрична константа  $\epsilon_1(0)$  у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  дорівнює 5 та 3.6, відповідно. Для порівняння, у аморфному діоксиді кремнію  $\epsilon_1(0)$  має значення 3.7-3.9. Тому  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  можна розглядати як прямий аналог  $\text{SiO}_2$  у діелектричних шарах електронних елементів, а також як альтернативу прозорим у мікрохвильовому діапазоні керамічним діелектричним плівкам у радіоелектронних мікроелементах [91, 92].

Уявна частина діелектричної функції показує, що оптична ширина забороненої зони у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  дорівнює приблизно 1.3 eV, а в  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  - 2.0 eV (Рис. 2.34). Така відмінність підтверджена експериментом [87]. Буду-

чи пористими матеріалами,  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  є перспективними для дослідження в тонкоплівкових системах Гретцеля (металорганічний комплекс-електроліт-колектор/електрод [93, 94]). Зокрема у  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ , відповідно до отриманої  $\varepsilon_2$  (Рис. 2.34), фотогенерація можлива і близькому ІЧ діапазоні.

## 2.4. Металорганічний комплекс MOF-74

### 2.4.1. Опис матеріалу. Фізичні властивості та застосування.

Металорганічний комплекс MOF-74 - це група пористих координаційних полімерів на основі двовалентного металу та 2,5-дигідроксибензену-1,4-дикарбоксилату. Цей матеріал характеризується періодичною структурою, а саме нескінченними ланцюжками метал-оксиген у вершинах шестикутника та органічними молекулами, що з'єднують їх, утворюючи пори з діаметром близько 1.6 нм (Рис. 2.36).

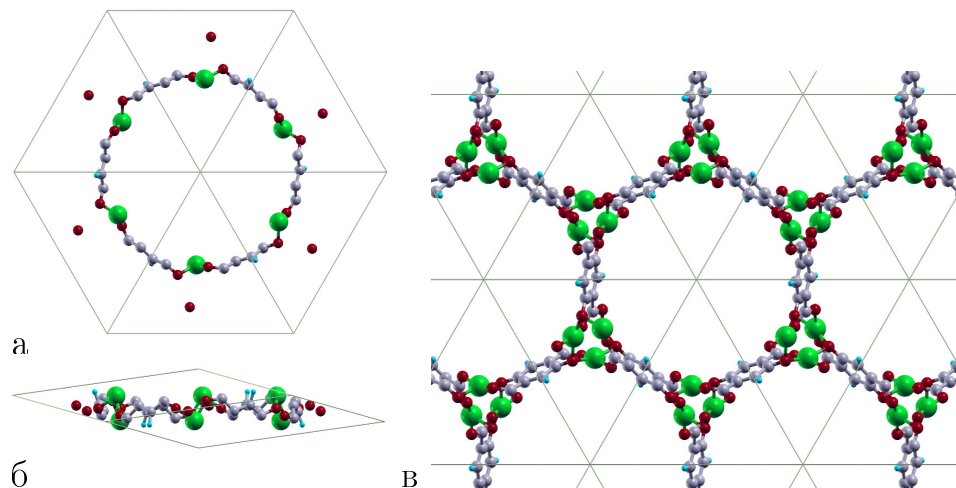


Рис. 2.36: Періодична структура металорганічного комплексу MOF-74. Примітивна комірка: вигляд ортогональний площинам  $X0Y$  (а) та  $X0Z$  (б). Надкомірка (в), вигляд ортогональний площині  $X0Y$ . Зелені кульки - атоми перехідного металу, червоні - кисню, сірі - вуглецю, блакитні - водню.

Впродовж останньої декади проведено багато досліджень, де було по-

казано, що металорганічний комплекс MOF-74 є добрим абсорбентом для  $CO$  [95, 96] та  $CO_2$  [97],  $N_2$  та  $CH_4$  [98],  $SO_2$  та  $NO_2$  [99]. Комплекс MOF-74 характеризується селективним поглинанням етилену із суміші з етаном та пропілену з пропану [100],  $O_2$  з  $N_2$  [101], алкенів із алканів [102],  $CO_2$  із  $N_2$  [103], миш'яку із водних розчинів [104].

Окрім потреб хімічної галузі, дані металорганічні комплекси досліджуються як матеріали електроніки, а саме, як активні середовища для детекторів газу, колекторів водню та супер-конденсаторів. Зокрема дослідження показують, що комплекс MOF-74 є добрим абсорбентом водню [105, 106] в так званих енергетичних елементах та сірки [107] в літій-іонних акумуляторах.

**2.4.2. Методи дослідження.** Розрахунок основного стану в наближенні GGA-PBE був виконаний для чотирьох магнітних фаз комплексу MOF-74: парамагнітної (ПМ, неполяризованої), феромагнітної (ФМ) та двох скомпенсованих антиферомагнітних комбінацій з нульовим сумарним магнітним моментом (Рис. 2.37). На основі отриманих даних було проведено повторний розрахунок із використанням гібридного функціоналу PBE0 у формалізмі PAW.

Отримані власні функції та власні значення були використані для обчислення діелектричної функції у методі RPA.

Параметри ґратки та положення атомів були оптимізовані із використанням алгоритму Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (Табл. 2.7). Елементарна комірка для ПМ, ФМ (Рис. 2.36, а) та АФМ-1 (Рис. 2.37, а) фаз описується точковою групою  $R - 3$  (148), ґратка Браве ромбоєдрична, а для фази АФМ-2 (Рис. 2.37, в) -  $P - 1$  (2), ґратка Браве триклинна. Для АФМ-1 магнітна точкова група  $-3'$  (37), АФМ-2 -  $-1'$  (2).

Розрахунок за процедурою самоузгодженого поля проводився із наступними параметрами:  $E_{cut} = 40$  Ry - максимальна кінетична енергія, що ви-

значає базис плоских хвиль для розрахунку хвильової функції комплексів; для розрахунку електронної густини та потенціалу базис плоских хвиль визначався максимальною енергією 160 Ry; для розрахунку діелектричної матриці була обрана максимальна енергія 6 Ry. Інтегрування за квазіімпульсом провадилось з використанням 40 точок незвідної частини першої зони Брілюена, які згенеровані сіткою  $6 \times 6 \times 6$  за схемою Монкорста-Пака.

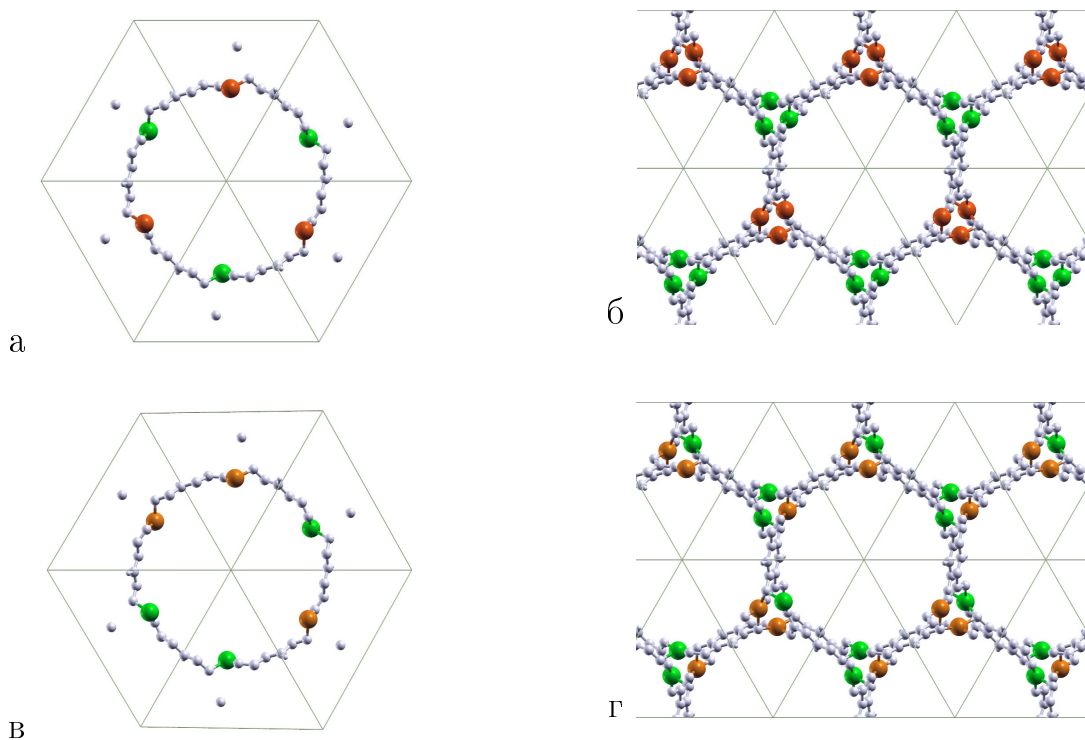


Рис. 2.37: Візуалізація двох антиферомагнітних комбінацій АФМ-1 (а - примітивна комірка, б - кристал) та АФМ-2 (в - примітивна комірка, г - кристал). Зелені кульки - атоми перехідного металу, сумарний магнітний момент яких направлений вгору, помаранчеві - вниз, сірі - атоми карбону, кисню та водню.

**2.4.3. Результати.** Розпочинаємо огляд результатів електронних властивостей із металорганічного комплексу з магнієм - Mg-MOF-74. Електронний енергетичний спектр показано на Рис. 2.38 (а). Величина міжзонної енергетичної щілини  $E_g = 2.04$  eV. Верх валентної зони та дно зони

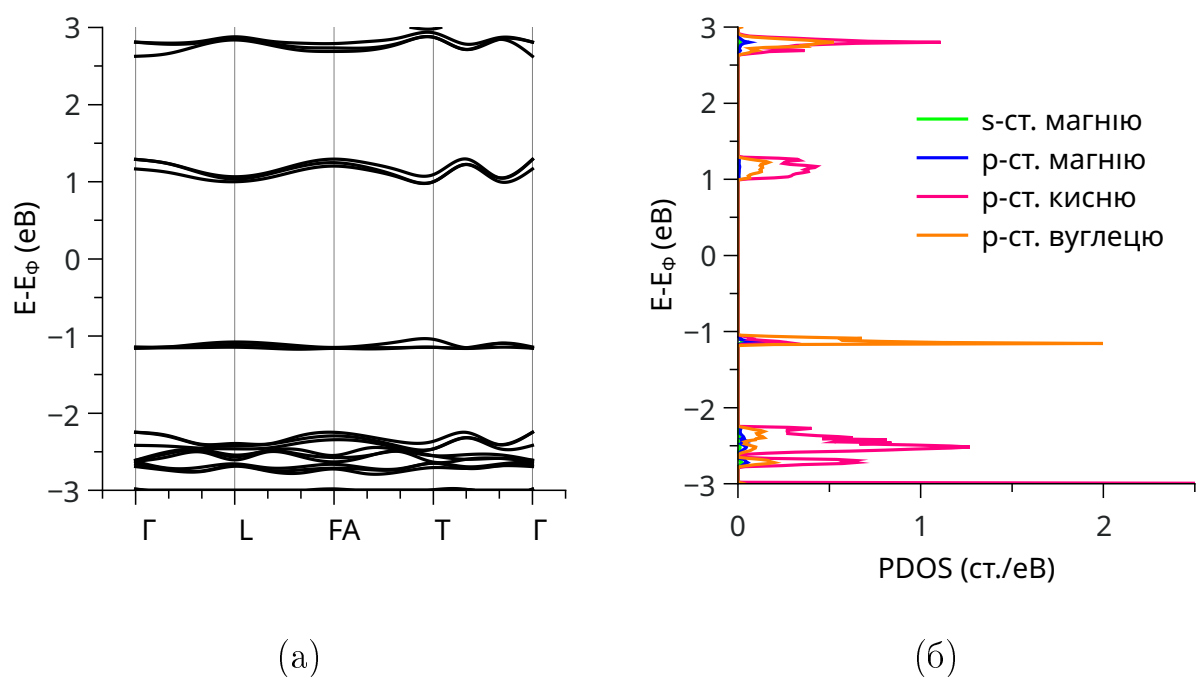


Рис. 2.38: Зонна структура енергетичних рівнів електронів у Mg-MOF-74 (а) та парціальна густина станів (б), отримані у наближенні GGA-PBE. Рівень Фермі слугує точкою відліку на шкалі енергії.

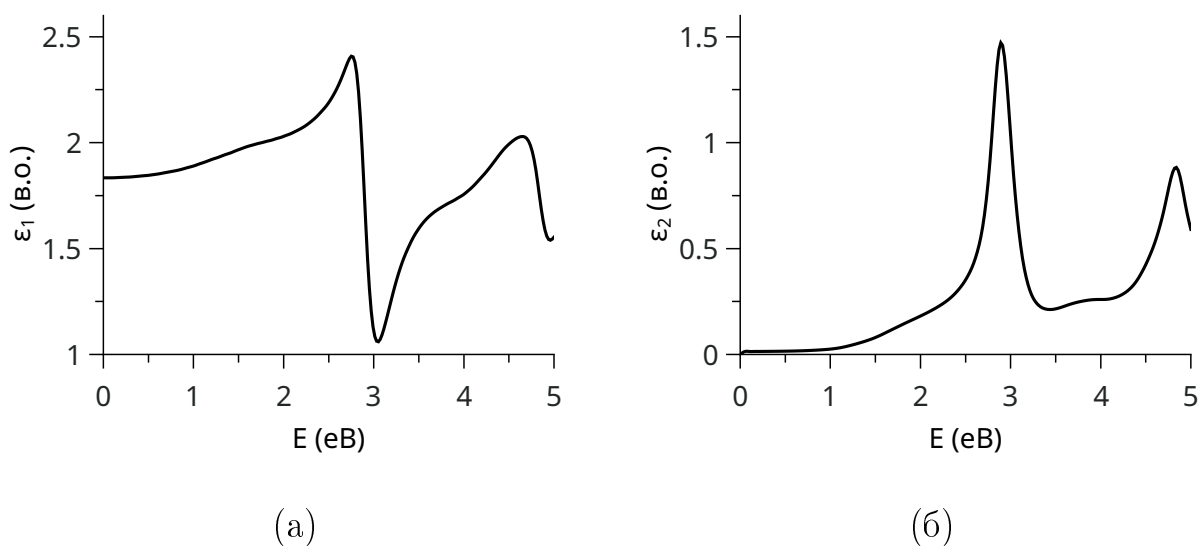


Рис. 2.39: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції у Mg-MOF-74, отримані на основі даних із методу GGA-PBE.



Таблиця 2.7

**Оптимізовані структурні параметри металорганічного комплексу MOF-74: точкова група (ТГ), параметри елементарної комірки ( $abc$ ) та кути між векторами ( $\alpha\beta\gamma$ ).**

	ТГ	$abc, \text{Å}$	$\alpha\beta\gamma$ , град.
Mg-MOF-74	148	15.03 15.03 15.03	118.11 118.11 118.11
Mn-MOF-74	148	15.19 15.19 15.19	117.93 117.93 117.93

провідності локалізовані в точці  $T$ . Верхні стани валентної зони в основному представлені р-станами вуглецю (Рис. 2.38, б), тоді як дно зони провідності формують переважно р-стани кисню. Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$  для Mg-MOF-74 дорівнює 1.8 (Рис. 2.39, а). Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  має слабкий максимум в околі енергії фотона 2 еВ (Рис. 2.39, б), що відповідає міжзонній щілині  $E_g$  (Рис. 2.38). Наступний максимум спостерігається за енергії фотона 3 еВ, що відповідає переходам із глибоких станів у валентній зоні, де окрім р-станів кисню та вуглецю присутні s- та р-стани магнію (Рис. 2.38, б).

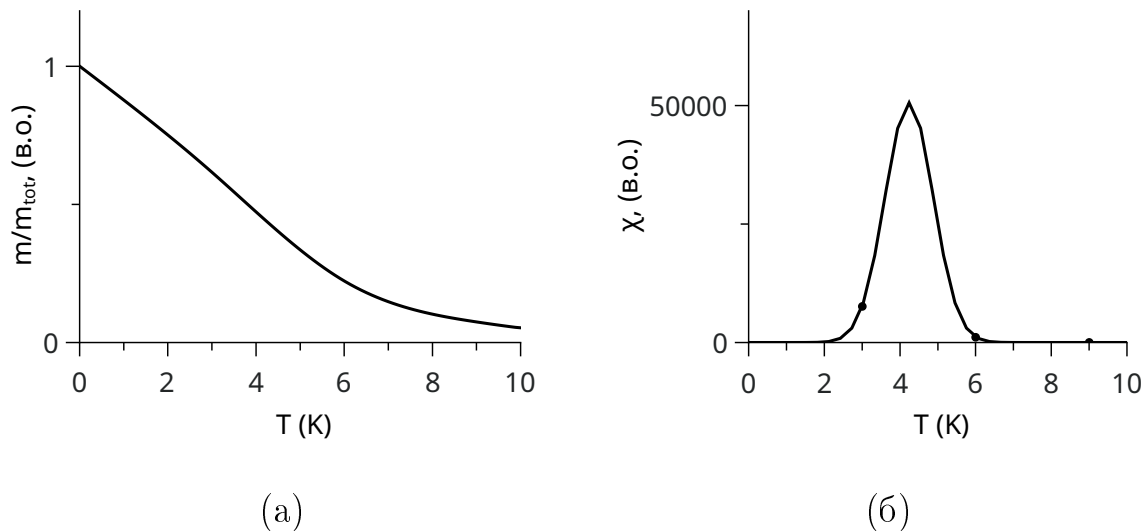


Рис. 2.40: Температурні залежності намагніченості (а) та магнітної сприйнятливості (б) у ферромагнітному комплексі Mn-MOF-74.

Розглянемо результати дослідження магнетизму в металорганічному

Таблиця 2.8

Магнітні властивості металорганічних комплексів MOF-74, отримані в наближенні GGA-PBE.  $m_{Me}$  - інтегральний магнітний момент в сфері приєднання перехідного елемента,  $m_{tot}$  - повний магнітний момент в елементарній комірці.  $\Delta E$  - це різниця між повним енергіями ФМ або АФМ-1 та ПМ станів. Так як значення повних енергій є негативним, то негативна величина  $\Delta E$  означає, що ФМ (АФМ-1) стан є енергетично вигідним, якщо позитивна - ПМ.

	ФМ			АФМ-1		
	$m_{tot}, \mu_B$	$m_{Me}, \mu_B$	$\Delta E, eV$	$m_{tot}, \mu_B$	$m_{Me}, \mu_B$	$\Delta E, eV$
Mn-MOF-74	20.6	3.1	-6.2	0.0	3.1	-6.2
Fe-MOF-74	15.3	2.4	-2.7	0.0	2.4	-2.7
Co-MOF-74	7.7	1.2	-0.4	0.0	1.2	-0.4

Таблиця 2.9

Магнітні властивості металорганічних комплексів MOF-74, отримані у моделі Гейзенберга.  $J_{intra}$  - обмінний інтеграл між сусідніми атомами перехідного елемента всередині метал-оксидного ланцюжка,  $J_{inter}$  - обмінний інтеграл між найближчими атомами металу сусідніх ланцюжків (взаємодія між ланцюжками).  $T_C$  та  $T_N$  - температури Кюрі та Нееля.

	ФМ			АФМ-1		
	$J_{intra}, meV$	$J_{inter}, meV$	$T_C, K$	$J_{intra}, meV$	$J_{inter}, meV$	$T_N, K$
Mn-MOF-74	3.1	0.05	4.3	0.4	0.03	<1
Fe-MOF-74	20.1	0.1	4.2	8.7	-0.7	<1, 3.6 [108]
Co-MOF-74	5.2, 4.2 [108]	0.01	22.4	6.0	-0.03	21.8, 8.0 [109]

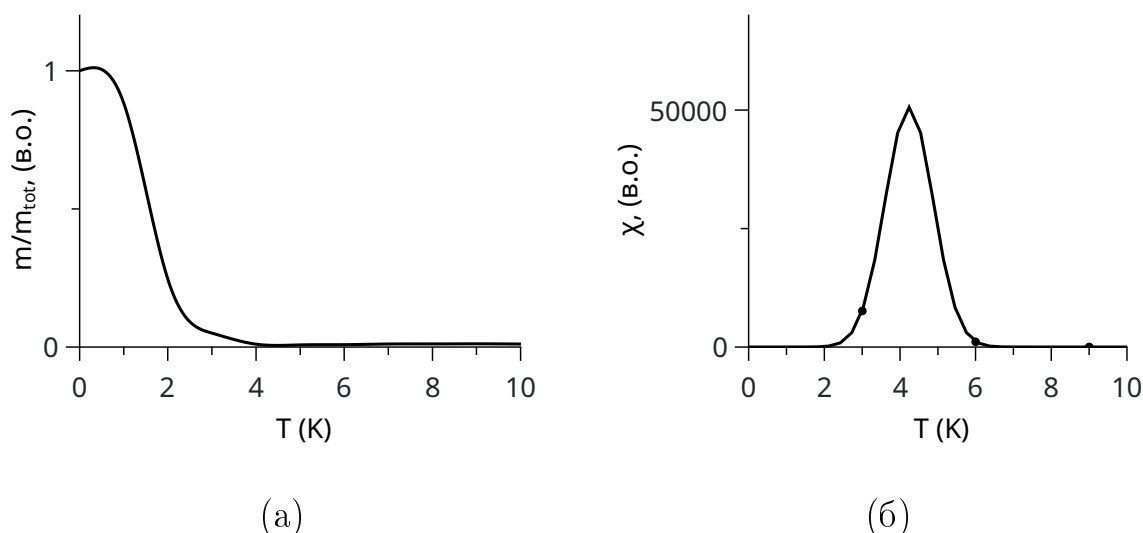


Рис. 2.41: Температурні залежності намагніченості (а) та магнітної сприйнятливості (б) у ферромагнітному комплексі Fe-MOF-74.

комплексі MOF-74 із перехідними металами. Магнітні властивості комплексів MOF-74, отримані в наближенні GGA-PBE, показані у Табл. 2.8. Для дослідження було обрано ФМ та АФМ стан у двох комбінаціях - АФМ-1 та АФМ-2 (Рис. 2.37). Після виконання самоузгодженого розрахунку електронної структури MOF-74 із марганцем, залізом та кобальтом стабільного АФМ-2 стану не виявлено. Під час виконання ітераційних самоузгоджених циклів для магнітної фази АФМ-2 не вдалося збіжність результатів. Тобто, результат полягав у тому, що локальні магнітні моменти прямували до нуля, приводячи до ПМ стану на виході. У матеріалі Ni-MOF-74 стабільних ФМ та АФМ станів не виявлено.

Виявлено, що комплексі MOF-74 із вмістом марганцю, заліза, кобальту ФМ та АФМ-1 стани є стабільні та енергетично вигідні, порівняно із ПМ фазою.

Сумарний магнітний момент  $m_{tot}$ , що обчислюється як різниця інтегралів у елементарній комірці для густини електронів зі спіном вниз та вгору, у сполучі Mn-MOF-74 рівний  $20.6 \mu_B$  (Табл. 2.8). Локальний магнітний момент атома перехідного металу отримується шляхом інтегрування у сфері

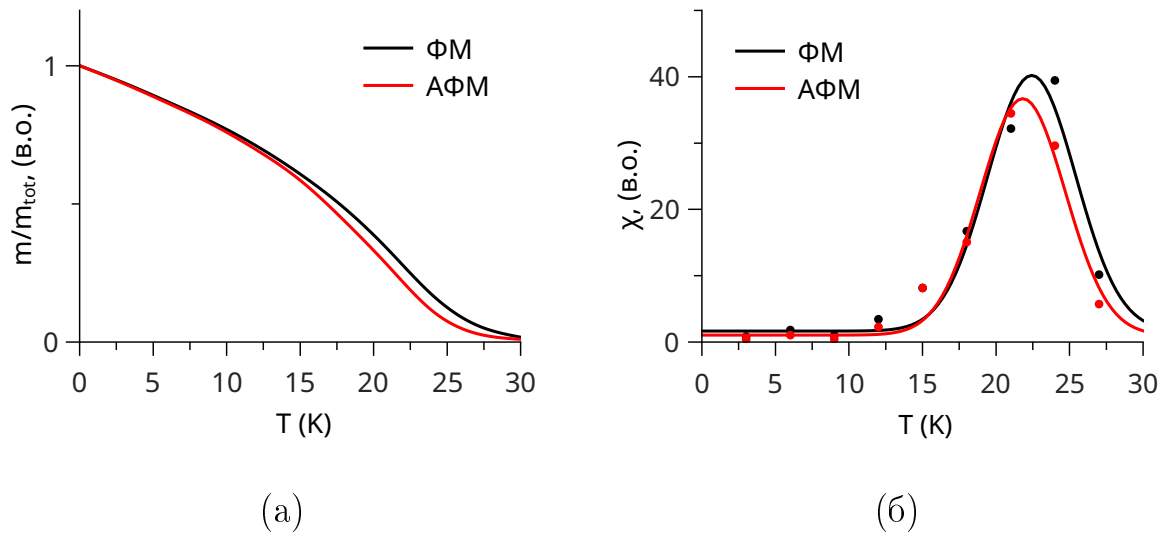


Рис. 2.42: Температурні залежності намагніченості (а) та магнітної сприйнятливості (б) у ферромагнітному та антиферромагнітному (АФМ-1) комплексі Co-MOF-74.

приєднання, що обмежена радіусом  $r_c$  із формалізму PAW. Абсолютне значення намагніченості атомів марганцю однакове для ФМ та АФМ-1 станів і трохи перевищує значення  $3 \mu_B$  (Табл. 2.8). Така особливість (рівність абсолютного значення локального магнітного моменту) спостерігається і у комплексах MOF-74 на основі заліза та кобальту.

Розглянемо магнітні властивості комплексів MOF-74, отримані на основі моделі Гейзенберга. Температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості у ФМ Mn-MOF-74 матеріалі показані на Рис. 2.40. Знайдено, що у Mn-MOF-74 температура Кюрі  $T_C$  становить 4.3 K, в той час як АФМ-1 стану не виявлено взагалі. У Fe-MOF-74  $T_C$  має значення 1.5 K (Рис. 2.41), а у Co-MOF-74 - 22.4 K (Рис. 2.42).

Розглянемо детально електронні та оптичні властивості металорганічних комплексів MOF-74.

ПМ матеріал Mn-MOF-74 є виродженим напівпровідником р-типу (Рис. 2.43, а). Верх валентної зони та дно зони провідності знаходяться в точці  $T$  незвідної частини першої зони Бріллюена, як і в Mg-MOF-74. Валентна зо-

на в околі рівня Фермі представлена в основному d-станами марганцю, тоді як дно зони провідності - р-станами кисню та вуглецю (Рис. 2.44, а). Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$  у ПМ матеріалі Mn-MOF-74 дорівнює 5.4. Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  має максимуми в ІЧ діапазоні енергій (Рис. 2.45), що відповідає р-d переходам між заселеними та незаселеними рівнями у валентній зоні навколо рівня Фермі (Рис. 2.44, а). Максимум  $\varepsilon_2$  за енергії фотона 2.2 eV відповідає переходам між глибокими р-станами кисню та незаселеними d-станами марганцю у валентній зоні вище рівня Фермі.

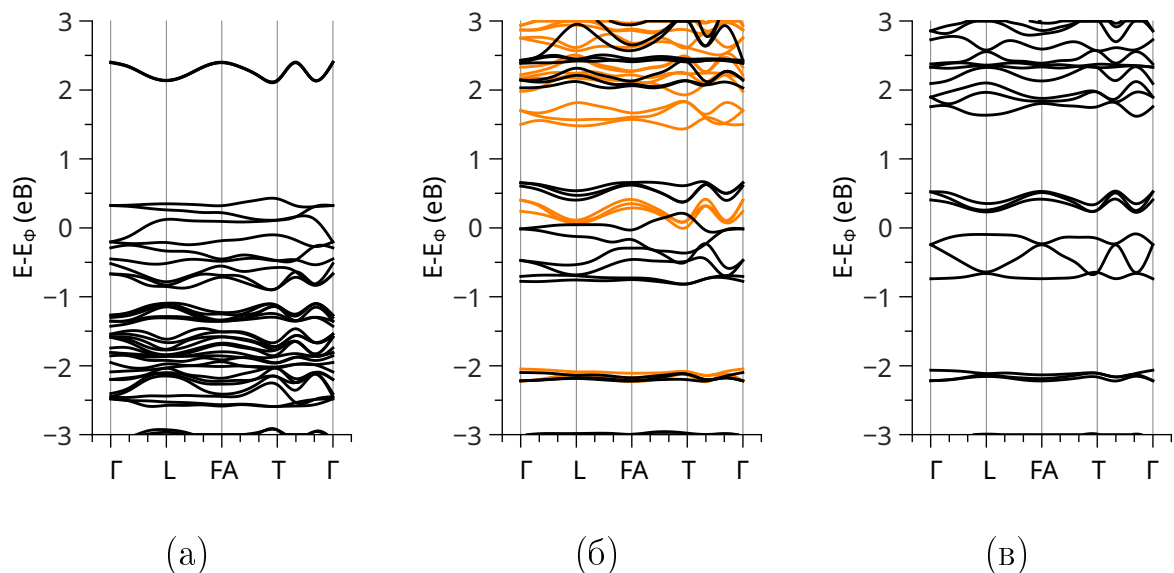


Рис. 2.43: Електронний енергетичний спектр у Mn-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отриманий у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Для ФМ стану (б) криві чорного кольору - енергетичні рівні електронів зі спіном вгору, помаранчевого - зі спіном вниз. Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

У ФМ фазі, матеріал Mn-MOF-74 є виродженим напівпровідником n-типу для електронів зі спіном вгору та виродженим напівпровідником р-типу для електронів зі спіном вниз (Рис. 2.43, б). Для електронів обидвох магнітних орієнтацій міжзонна щілина знаходиться точці  $T$  першої зони

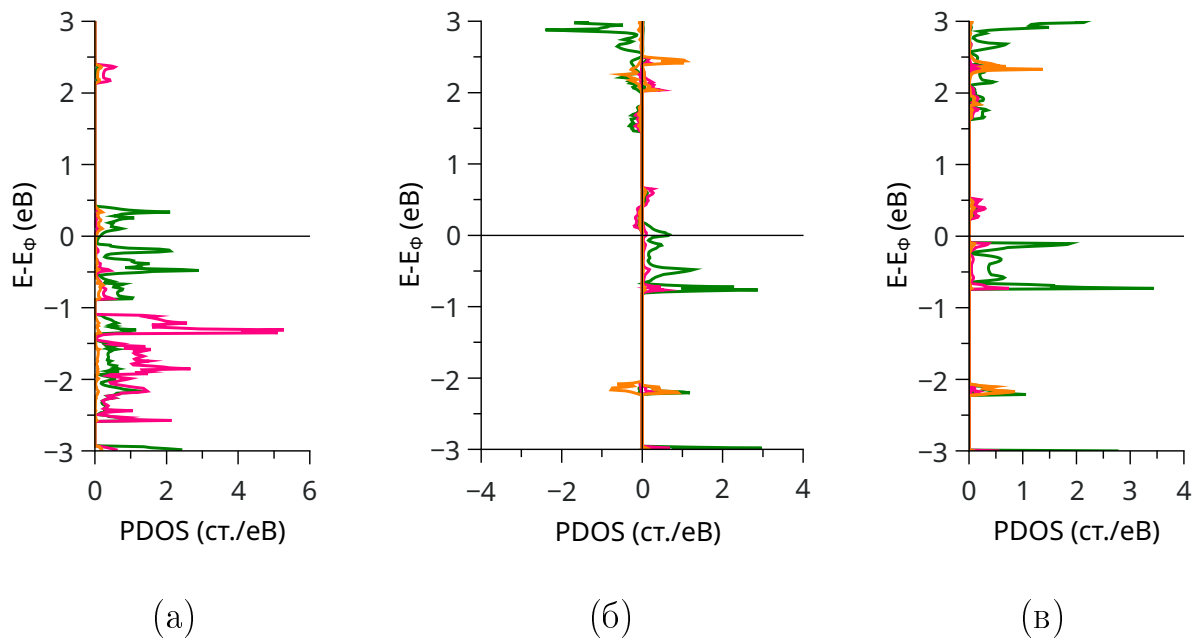


Рис. 2.44: Парціальна густина електронних станів у Mn-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отримана у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

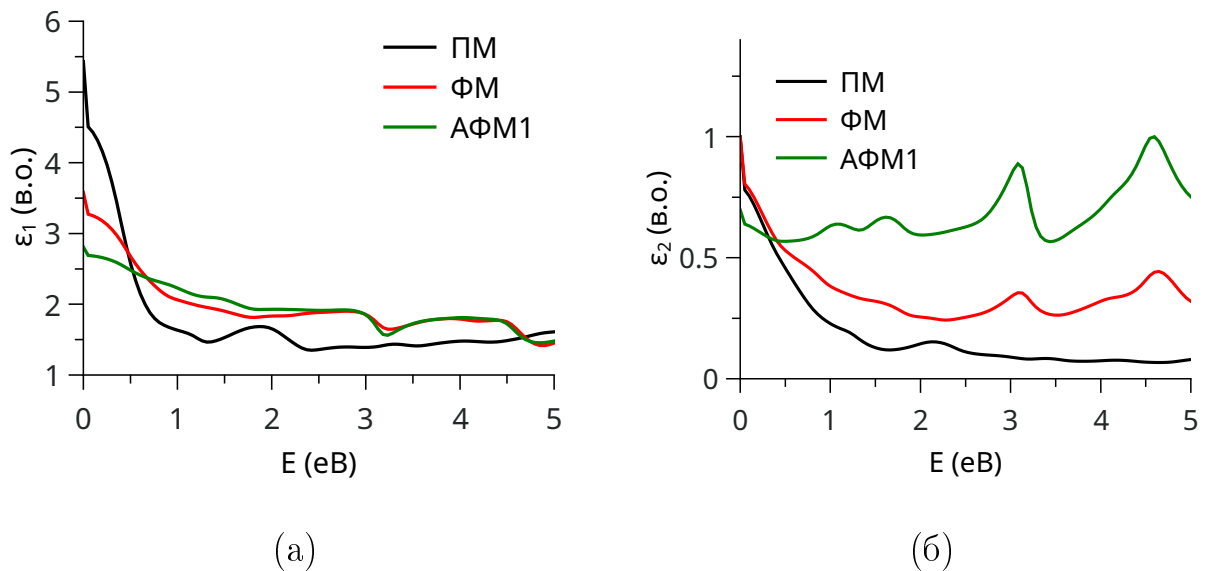


Рис. 2.45: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції у Mn-MOF-74, отримані на основі результатів функціоналу РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ) для ПМ, ФМ та АФМ-1 станів.

Бріллоена. Ширина забороненої зони  $E_g$  у електронів зі спіном вгору становить 0.15 еВ, зі спіном вниз - 2.04 еВ.

У електронів зі спіном вгору валентна зона представлена d-станами марганцю, тоді як зона провідності - р-станами кисню та вуглецю. У електронів зі спіном униз парціальний склад густини станів подібний до Mg-MOF-74 - верхні рівні валентної зони представлені р-станами вуглецю, а нижні рівні зони провідності - р-станами кисню (Рис. 2.44, б). d-стани електронів зі спіном униз знаходяться високо по шкалі енергії у зоні провідності. Рівень Фермі для електронів цієї спінової орієнтації практично відповідає дну зони провідності.

Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$  для ФМ матеріалі Mn-MOF-74 дорівнює 3.6. Максимуми уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2$  у ІЧ зоні відповідають переходам електронів зі спіном вгору між d-станами марганцю у валентній зоні та р-станами кисню у зоні провідності.  $\varepsilon_2$  не має максимуму в околі енергії фотона 2 еВ, що відповідає міжзонній щілині для електронів зі спіном вниз, оскільки в цьому разі переходи між станами із однаковим орбітальним числом заборонені (між р-станами вуглецю та р-станами кисню) (Рис. 2.44, б).

АФМ Mn-MOF-74 є напівпровідником р-типу (Рис. 2.43, в). Верх валентної зони та дно зони провідності локалізовані в точці  $L$ . Ширина забороненої зони  $E_g$  становить 0.33 еВ. Рівень Фермі зміщений від середини  $E_g$  на 0.05 еВ. Верхні рівні валентної зони в основному представлені d-станами марганцю та р-станами кисню (Рис. 2.44, в). У валентній зоні спостерігається домінування р-станів кисню та вуглецю.

Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$  для АФМ матеріалу Mn-MOF-74 дорівнює 2.8. Як і в ФМ стані, максимуми  $\varepsilon_2$  у ІЧ діапазоні відповідають переходам електронів зі спіном вгору між d-станами марганцю у валентній зоні та р-станами кисню у зоні провідності.

Перейдемо до аналізу електронних та оптичних властивостей комплексу

Fe-MOF-74. Електронний енергетичний спектр у ПМ матеріалі Fe-MOF-74 показаний на Рис. 2.46, а. Дно зони провідності та верх валентної зони містяться в точці  $T$ . Величина міжзонної щілини  $E_g$  становить приблизно 2 еВ, що практично еквівалентно значенню у Mg-MOF-74. Верхні рівні валентної зони представлені в основному р-станами вуглецю, в той час як на нижніх рівнях зони провідності домінують р-стани кисню (Рис. 2.44, а). Діелектрична константа  $\epsilon_1(0)$  у ПМ матеріалі Fe-MOF-74 дорівнює 1.9, тобто є майже втричі меншою ніж у ПМ Mn-MOF-74. Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2$  показана на Рис. 2.48, б. Зростання значення  $\epsilon_2$  помітна в околі енергії фотона 2 еВ, що відповідає міжзонній щілині.

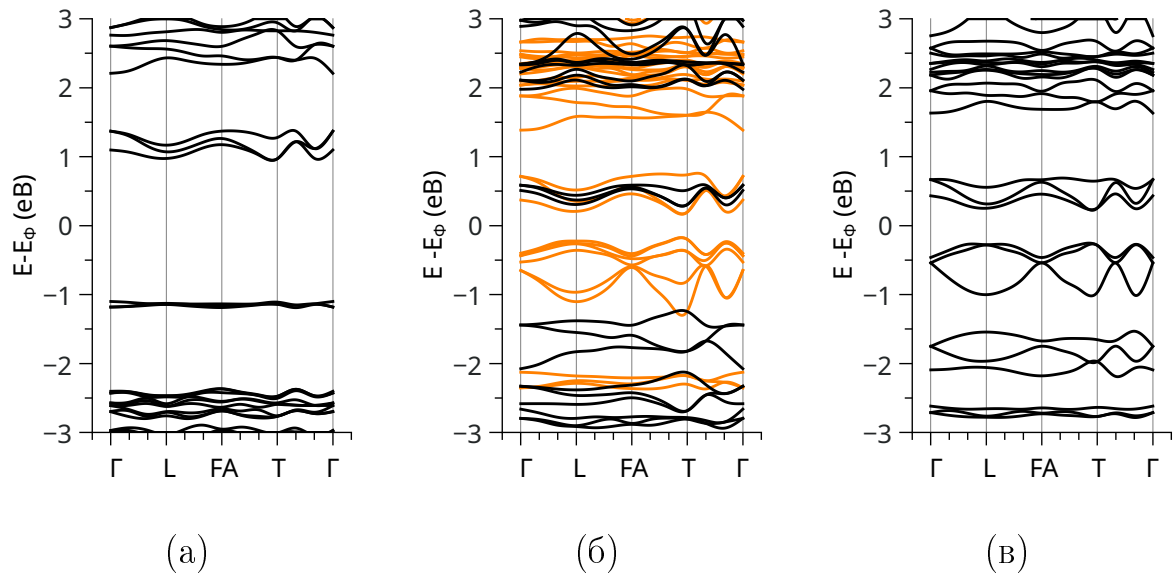


Рис. 2.46: Електронний енергетичний спектр у Fe-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отриманий у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Для ФМ стану (б) криві чорного кольору - енергетичні рівні електронів зі спіном вгору, помаранчевого - зі спіном вниз. Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

Розглянемо електронні властивості ФМ стану у матеріалі Fe-MOF-74. Як для електронів зі спіном вгору, так і для електронів зі спіном вниз, верх валентної зони та дно зони провідності локалізовані в точці  $T$  (Рис.



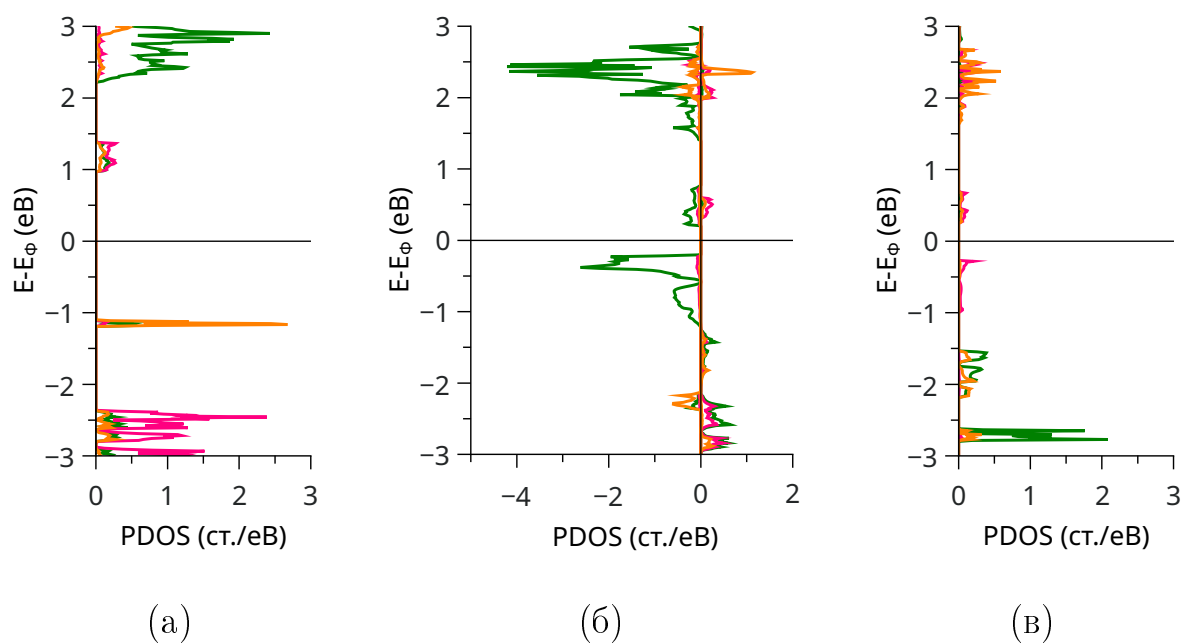


Рис. 2.47: Парціальна густина електронних станів у Fe-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отримана у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

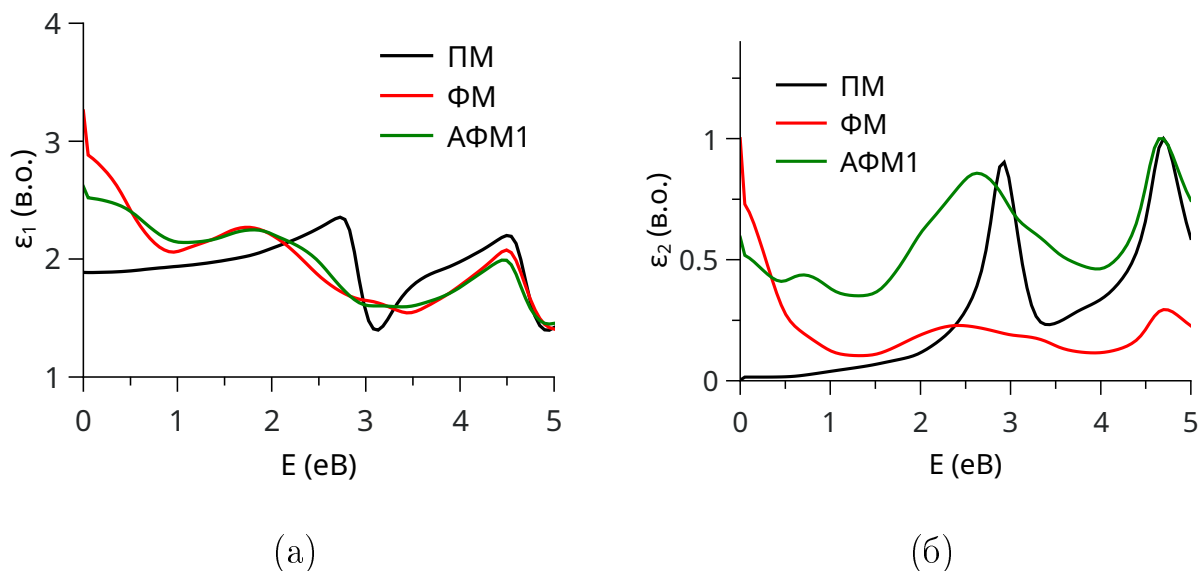


Рис. 2.48: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції у Fe-MOF-74, отримані на основі результатів функціоналу РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ) для ПМ, ФМ та АФМ-1 станів.

2.46, б). Величина  $E_g$  для електронів зі спіном вгору дорівнює 1.6 еВ, а для електронів зі спіном вниз - 0.4 еВ. Для електронів зі спіном вгору, верхні енергетичні рівні валентної зони представлені d-станами заліза, р-станами кисню та вуглецю (Рис. 2.47, б), а дно зони провідності - р-станами кисню та вуглецю. Щодо електронів зі спіном униз, то ми спостерігаємо домінування d-станів заліза як у валентній зоні, так і в зоні провідності. Значення  $\varepsilon_1(0)$  є вищим, ніж для ПМ стану, і дорівнює 3.3. Максимум діелектричної функції  $\varepsilon_2$  (Рис. 2.48, б) для енергій фотона, менших 0.5 еВ, пояснюється переходами електронів зі спіном вниз між р-станами кисню та d-станами заліза (Рис. 2.47, б). Поглинання в діапазоні енергії від 1.5 до 3 еВ відбувається за рахунок переходів електронів зі спіном вгору між d-станами кисню у валентній зоні та р-станами кисню у зоні провідності.

В АФМ комплексі Fe-MOF-74 верх валентної зони та дно зони провідності локалізовані у точці  $T$  (Рис. 2.46, в). Величина міжзонної щілини  $E_g$  становить приблизно 0.5 еВ. Верхні рівні валентної зони та нижні рівні зони провідності представлені р-станами кисню та вуглецю (Рис. 2.47, в). Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0) = 2.6$ . Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  виявляє незначний максимум поглинання для енергії фотона приблизно 0.7 еВ, що пояснюється переходами електронів між р-станами кисню та вуглецю у верхній частині валентної зони та частково присутніми d-станами заліза у зоні провідності. Поглинання для енергій фотона в інтервалі від 2 до 3 еВ відповідає переходам між d-станами заліза глибоко у валентній зоні та р-станами кисню і вуглецю у зоні провідності.

Перейдемо до розгляду властивостей металорганічного комплексу Co-MOF-74. Електронний енергетичний спектр у ПМ матеріалі Co-MOF-74 зображений на Рис. 2.49, (а). Даний матеріал у даному магнітному стані є виродженим напівпровідником р-типу. Ширина забороненої зони  $E_g$  становить 1.8 еВ. У валентній зоні, в околі рівня Фермі, спостерігається домінування d-станів кобальту, тоді як нижні рівні зони провідності представлені

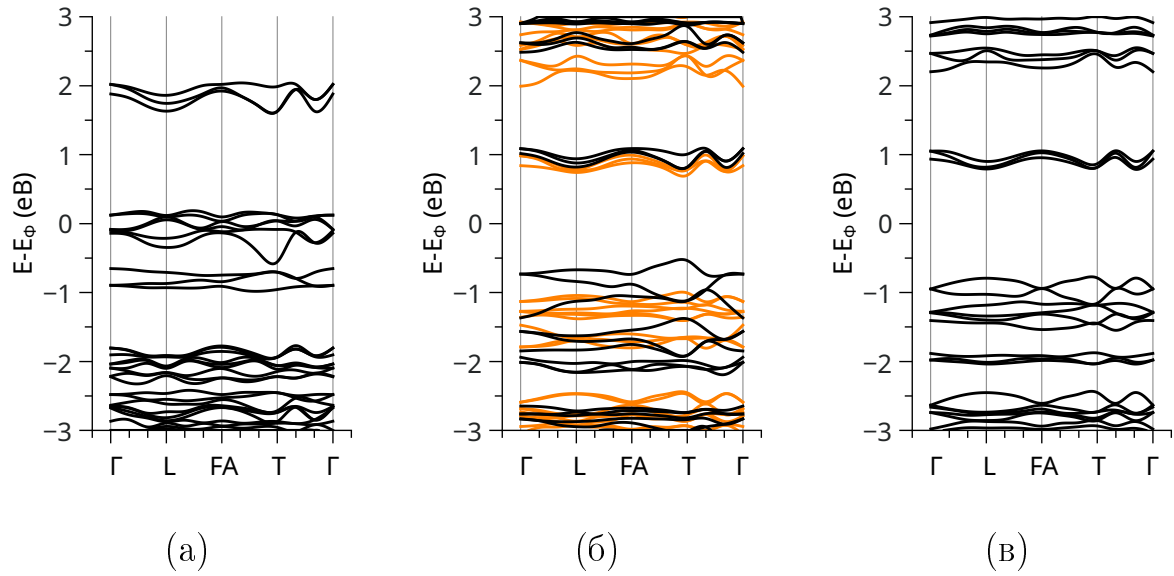


Рис. 2.49: Електронний енергетичний спектр у Co-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отриманий у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Для ФМ стану (б) криві чорного кольору - енергетичні рівні електронів зі спіном вгору, помаранчевого - зі спіном вниз. Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

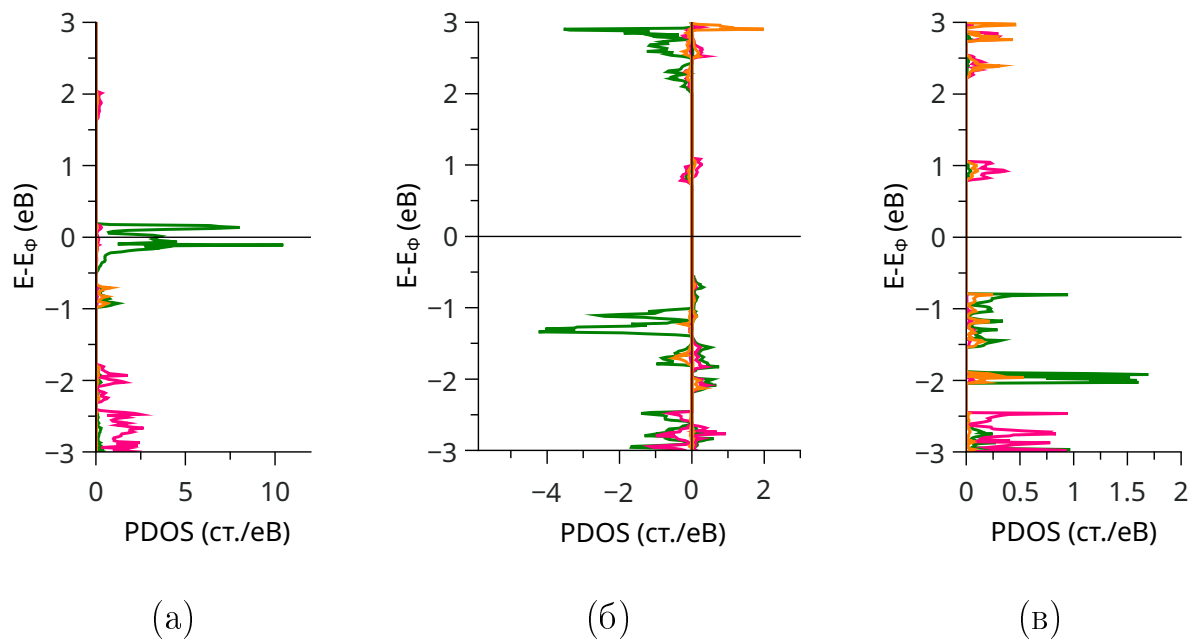


Рис. 2.50: Парціальна густина електронних станів у Co-MOF-74 для ПМ (а), ФМ (б) та АФМ-1 (в) станів, отримана у наближенні РВЕ0 ( $\alpha = 0.5$ ). Рівень Фермі є точкою відліку на шкалі енергії

p-станами кисню та вуглецю (Рис. 2.50, а). Діелектрична константна  $\varepsilon_1(0)$  для ПМ стану дорівнює 4.0. Розглянемо  $\varepsilon_2$  для ПМ Co-MOF-74, що показана на Рис. 2.51. Ми спостерігаємо максимум для енергії фотона в околі 1.2 eВ, що відповідає переходам у валентній зоні між p-станами карбону а d-станами кобальту (Рис. 2.50, а). Максимуми  $\varepsilon_2$  для енергій фотона, вищих за 2 eВ, спричинені переходами між d-електронами кобальту в околі рівня Фермі і p-станами кисню та вуглецю у зоні провідності.

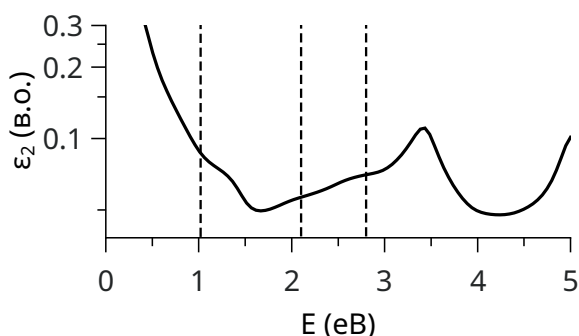


Рис. 2.51: Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  у ПМ Co-MOF-74, отримана на основі результатів функціоналу PBE0 ( $\alpha = 0.5$ ). Чорні пунктирні лінії показують положення експериментальних максимумів поглинання - [80].

Перейдемо до електронного спектру ФМ матеріалу Co-MOF-74 (Рис. 2.49, б). Верх валентної зони та дно зони провідності електронів обох спінових орієнтацій локалізовані в точці  $T$ . Міжзонна щілина  $E_g$  у електронів зі спіном вгору дорівнює 1.5 eВ, а зі спіном вниз - 1.7 eВ. Парціальний склад енергетичних зон виглядає наступним чином (Рис. 2.50, б). У електронів зі спіном вниз верхні рівні валентної зони в основному представлені d-станами кобальту. Їх концентрація є набагато вищою, ніж у випадку електронів зі спіном вгору. У носіїв обох спінових орієнтацій, нижні рівні зони провідності представлені p-станами кисню та вуглецю. У АФМ Co-MOF-74 міжзонна щілина  $E_g$  становить 1.6 eВ (Рис. 2.49, в). Верхні рівні валентної зони в основному представлені d-станами кобальту та p-станами вуглецю

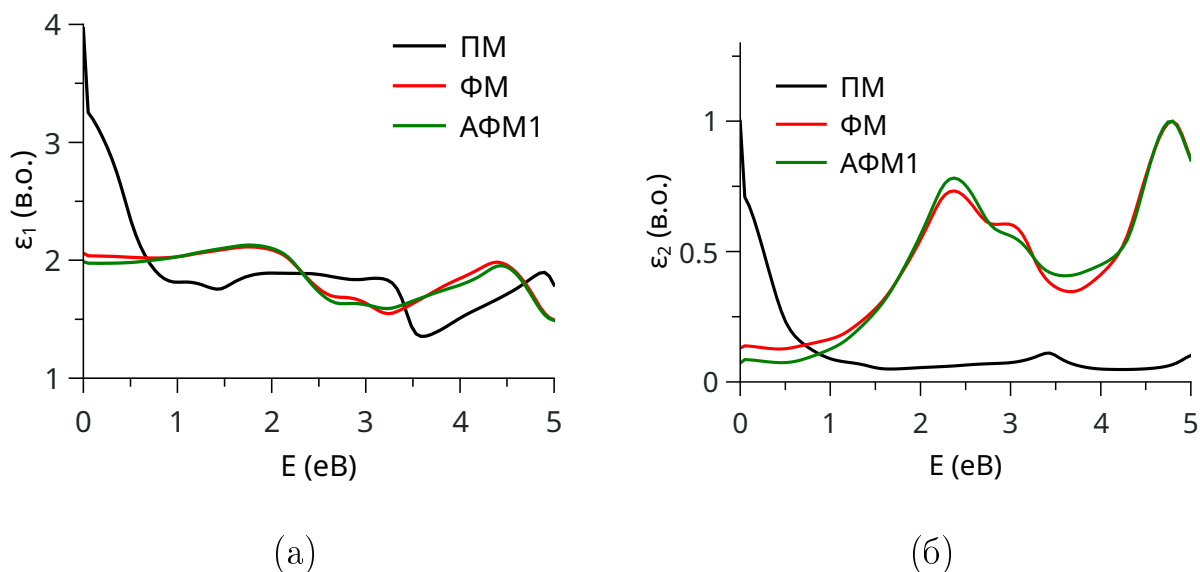


Рис. 2.52: Уявна (б) частини діелектричної функції у Co-MOF-74, отримані на основі результатів функціоналу PBE0 ( $\alpha = 0.5$ ) для ПМ, ФМ та АФМ-1 станів.

(Рис. 2.50, в). Нижні рівні зони провідності складають р стани кисню та вуглецю. Діелектрична константа для ФМ та АФМ станів Co-MOF-74 має приблизно однакове значення - 2.0 і 2.1, відповідно. Характер кривих  $\varepsilon_2$  подібний у ФМ та АФМ Co-MOF-74 (Рис. 2.52, б).

Електронні властивості Ni-MOF-74 подібні до властивостей Mg-MOF-74. Величина міжзонної енергетичної  $E_g$  щілини становить 2.0 eV (Рис. 2.53, а). Верхні стани валентної зони в основному представлені р-станами вуглецю (Рис. 2.53, б), в той час як дно зони провідності формують переважно р-стани кисню. Діелектрична константа  $\varepsilon_1(0)$  для Ni-MOF-74 приблизно дорівнює 2.0 (Рис. 2.54, а). Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$  має слабкий максимум в околі енергії фотона 2 eV (Рис. 2.54, б), що відповідає міжзонній щілині  $E_g$  (Рис. 2.53). Наступний максимум спостерігається за значення енергії фотона 3 eV, що відповідає переходам між р-станами вуглецю у валентній зоні та d-станами нікелю у зоні провідності (Рис. 2.53, б).

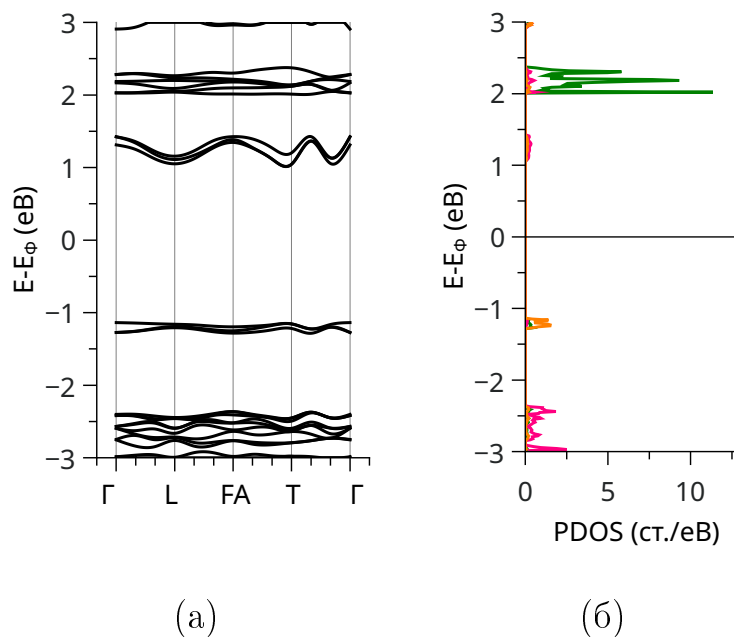


Рис. 2.53: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції у Ni-MOF-74, отримані на основі даних із методу GGA-PBE.

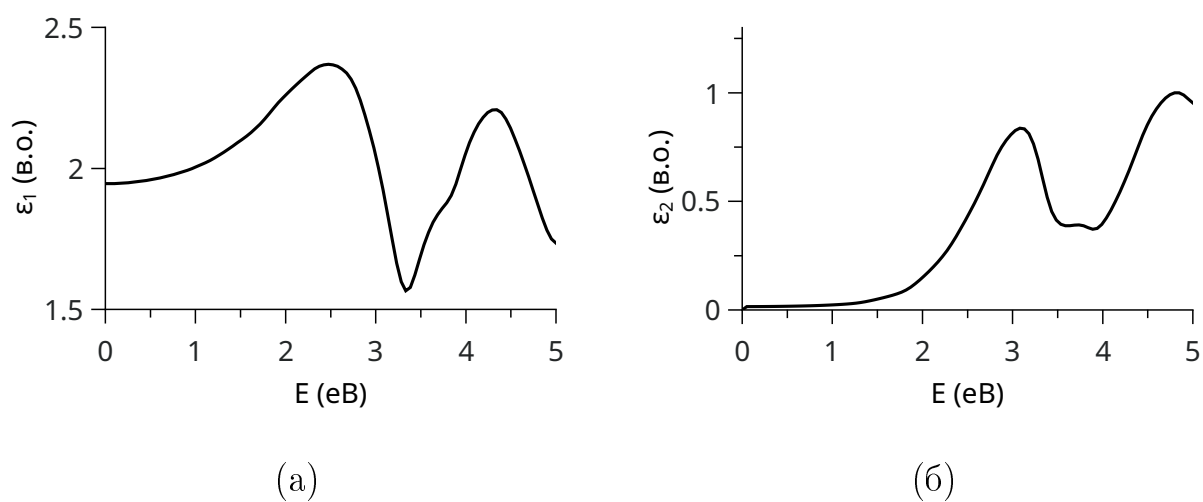


Рис. 2.54: Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції у Ni-MOF-74, отримані на основі даних із методу GGA-PBE.

**2.4.4. Аналіз отриманих властивостей металорганічної наноструктури MOF-74.** Розпочнемо аналіз отриманих фізичних властивостей металорганічних наноструктур MOF-74 із магнетизму. Розрахунки основного стану показали, що ФМ та АФМ стани є енергетично вигідними, порівняно з ПМ фазою у комплексах із марганцем, залізом та кобальтом. Даний етап моделювання показав, що матеріали у ФМ та АФМ-1 фазах повні енергії зв'язку є дуже близькими (Табл. 2.8). Відмінність повних енергій систем у ФМ/АФМ-1 та ПМ станах залежить від кількості неспарених d-електронів - зменшується від марганцю до кобальту.

З отриманих параметрів електронної структури матеріалів, які містять 3d перехідні елементи, неможливо одержати інформацію про магнітне впорядкування та магнітні фазові переходи. Такі задачі розв'язуються за допомогою моделі Гейзенберга, у якій змінними є спінові моменти, а параметрами - обмінні інтеграли. Останні були знайдені у даному дослідженні на основі результатів розрахунку електронного енергетичного спектру цих матеріалів. Встановлено, що за низьких температур наноструктура Co-MOF-74 перебуває у АФМ-1 фазі, найвища температура існування якої - температура Нееля  $T_N = 21.8$  К. Вище температури  $T_N$  матеріал перебуває у фазі ФМ і за температури Кюрі  $T_C = 22.4$  переходить у ПМ стан.

У Ni-MOF-74 не виявлено жодного магнітного упорядкування. Підставою для такого висновку є результати самоузгодженого розрахунку електронної структури, які показали нульову намагніченість для всіх стартових спінових конфігурацій.

Металорганічні комплекси із марганцем, залізом та кобальтом розглядались як одновимірні магнітні матеріали [110, 111, 112, 113].

Також можливе вивчення зміни магнітних властивостей із абсорбцією газів та рідин [114, 115]. Окрім детектування поглинутих газів, з допомогою магнітного поля можна контролювати процеси абсорбції-десорбції [116, 117]. У випадку наноструктур MOF-74 із марганцем, залізом та ко-

бальтом необхідно дослідити розігрів та зміну геометрії зразків у змінному магнітному полі.

Розрахунок основного стану показав, що у ПМ фазі Mn-MOF-74 та Co-MOF-74 є виродженими напівпровідниками р-типу. Металорганічні комплекси із магнієм, залізом та нікелем є напівпровідниками із майже ідентичним значенням міжзонної щілини  $E_g = 2$  еВ. У Mg-Fe- та Ni-MOF-74 верхні стани валентної зони та дно зони провідності представлені р-станами вуглецю та кисню, тоді як у Mn-MOF-74 та Co-MOF-74 наявні d-стани перехідного металу в околі рівня Фермі. Очевидно, що Mn-MOF-74 та Co-MOF-74 мають більші значення діелектричних констант - 5.4 та 4.0, відповідно, тоді як у Mg-Fe- та Ni-MOF-74 ці константи дорівнюють 1.8, 1.9 та 2.0, відповідно. Розраховане значення  $\varepsilon_1(0)$  у Co-MOF-74 дорівнює експериментальному значенню, отриманому за температур, нижчих 200 К [118]. Матеріали із низьким значенням діелектричної проникності, Mg-Fe- та Ni-MOF-74, можна досліджувати як low-k діелектричні шари у гібридних органічних/неорганічних електронних елементах, як це показано на прикладі МДН-структури Pt/ZIF-8/Si/GaIn [119]. Також Mg-Fe- та Ni-MOF-74 можна розглядати як альтернативу прозорим керамічним діелектричним у мікрохвильовому діапазоні плівкам у радіоелектронних мікроелементах [91, 92]. Додатково, у Fe-MOF-74 значення  $\varepsilon_1(0)$  можна змінити (збільшити) дією зовнішнього магнітного поля.

Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2$ , отримана для ПМ фази Mn-MOF-74 та Co-MOF-74 має максимуми в ІЧ зоні оптичного випромінювання, що відповідає р-d переходам у структурних одиницях метал-оксид. У всіх досліджуваних ПМ комплексах MOF-74  $\varepsilon_2$  має максимум за енергії фотона 2 еВ (величина міжзонної щілини  $E_g$ ), що відповідає  $\pi - \pi^*$  переходам в органічній складовій. Наступний пік поглинання спостерігається при енергії 3.0-3.2 еВ. На прикладі Mg-MOF-74 ми бачимо, що цей пік відповідає переходам між глибокими s-станами магнію у валентній зоні та



p-станами кисню у зоні провідності. Встановлене значення оптичної щільності у наноструктурах MOF-74 (близько 2 eV), робить їх перспективними для дослідження в якості матеріалів для елементів фотовольтаїки. Однак, дані структури володіють низькою провідністю, зокрема через високу ефективну масу носії заряду. В такому випадку рекомендовано дослідження в тонкоплівкових системах MOF-74-електроліт-колектор/електрод (комірки Гретцеля) [93, 94].

Розрахунок основного стану у MOF-74 із перехідними елементами був виконаний із використанням гібридного функціоналу PBE0 із значенням параметра  $\alpha = 0.5$ . Ця величина була обрана шляхом порівняння розрахованої залежності  $\varepsilon_2$  у Co-MOF-74 із експериментальним спектром поглинання (Рис. 2.51).

## 2.5. Висновки до розділу 2

В даному розділі наведено опис та аналіз отриманих електронних, оптичних та магнітних властивостей чотирьох груп металорганічних сполук: фталоціанінів перехідних металів, двовимірних комплексів на основі гексамінобензену та гексамінотрифенилену, координаційного полімеру на основі піразиндитіолату міді і нікелю, металорганічного комплексу MOF-74 із перехідними елементами.

Для фталоціанінів перехідних металів отримана електронна енергетична структура. Встановлено вплив сильнокорельованих d-електронів перехідних елементів. Отримано уявну частину діелектричної функції на основі одночастинкових (GGA-PBE, PBE0) та багаточастинкових (BSE) підходів. Для фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту дані фізичні параметри отримані у ПМ та ФМ фазах. Проаналізовані екситонні властивості даних молекулярних структур.

Отримано закони дисперсії електронів у двовимірних металорганічних

комплексах: гексаамінобензен нікелю та міді, гексамінотрифенилен нікелю та міді. Вплив сильних кореляції d-електронів перехідних елементів вивчений і проаналізований з використанням двох гібридних обмінно-кореляційних функціоналів - PBE0 та HSE06. Знайдені частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції.

Вивчено електронну структуру комплексів на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Отримано оптичні властивості даних матеріалів - дійсна та уявна частина діелектричної функції у одночастинкових та квазічастинкових наближеннях.

Проведено аналіз магнітних властивостей металорганічного комплексу MOF-74. Виявлені температурні інтервали існування АФМ, ФМ та ПМ фаз даного матеріалу. Для кожної фази отримані електронні та оптичні властивості. Магнітні властивості зазначених матеріалів проаналізовані на основі моделі Гейзенберга, тобто знайдені температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості.

## ВИСНОВКИ

В даній дисертації розв'язано важливе завдання мікро- та наносистемної техніки - досліджено електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів. Знання фізичних властивостей даної групи матеріалів, особливості електронної структури, магнетизм, діелектричні та оптичні характеристики необхідні для розроблення електронних компонентів. На основі виконаних досліджень отримано наступні наукові та практичні результати:

1. Зроблено огляд квантово-механічних методів дослідження. Розглянуто теорію функціоналу густини, гібридні обмінно-кореляційні функціонали, квазічастинкові методи дослідження на основі функції Гріна - метод GWA (статичне екранування) та рівняння Бете-Солпітера (динамічне екранування). Описано метод проекційно приєднаних хвиль (PAW). На основі моделі Гейзенберга вивчені магнітні властивості матеріалів у феро- та антиферомагнітній фазах.

2. Псевдопотенціали у формалізмі PAW, необхідні для розрахунків структурних, електронних, оптичних та магнітних властивостей досліджуваних структур, згенеровані у даній роботі за допомогою програми AtomPAW. Тестування псевдопотенціалів на реалістичність було виконане розрахунком рівноважних значень структури матеріалів.

3. Структурна оптимізація об'єктів виконана за методом Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно. Отримані оптимізовані рівноважні параметри ґратки та координати атомів.

4. Отримано електронну енергетичну структуру у фталоціанінах марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді та цинку. У фталоціанінах марганцю, заліза та кобальту досліджено парамагнітний та феромагнітний ста-

ни. Проведено аналіз впливу сильноскорельованих d-електронів перехідних металів з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу. Отримано діелектричну функцію  $\epsilon_2$  для даного ряду металорганічних сполук. Виявлено добре зіставлення її максимумів з наявними експериментальними спектрами поглинання. Визначено оптичні властивості даних сполук із урахуванням екситонних ефектів. Встановлено, що в матеріалах із діелектричною проникністю, меншою за 2, енергія зв'язку екситона є більшою 1 еВ.

5. Проведено розрахунок електронних властивостей двовимірних металорганічних комплексів на основі гексаамінобензену та гексамінотрифенілену нікелю та міді. Встановлено значний вплив сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів на параметри електронного енергетичного спектру, а також на частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції. Визначено, що гексаамінобензени нікелю та міді мають металеву структуру електронних енергетичних рівнів, а гексамінотрифенілени нікелю та міді - вироджені напівпровідники p-типу.

6. Виконано розрахунок електронних властивостей пористих структур на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Визначено, що дані сполуки є виродженими напівпровідниками p-типу. Розраховано частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції. Встановлено, що заміна міді на нікель у структурних блоках метал-сірка приводить до збільшення оптичної щільності із 1.3 до 2.0 еВ, а також до зменшення величини діелектричної константи. Обидва матеріали мають максимум поглинання, який спостерігається за енергією фотона, менших 1 еВ. Встановлено, що у  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2$  та  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2$  цей пік відповідає p-d переходам в структурних одиницях мідь-азот.

7. Проведено аналіз пара-, феро- та антиферомагнітних фаз у металорганічних комплексах MOF-74 із вмістом марганцю, заліза, кобальту та нікелю. Встановлено, що Mn-MOF-74 та Fe-MOF-74 є феромагнетика-

ми за температур, нижчих за 4 К. Для сполуки Co-MOF-74 знайдено, що нижче температури  $T_N = 21.8$  К цей матеріал є антиферромагнетиком, а в інтервалі  $T_N < T < T_C$  - ферромагнетиком, температура Кюрі  $T_C$  якого дорівнює 22.4 К. Отримано температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості. Для цих магнітних фаз проведено розрахунок електронного енергетичного спектру з урахуванням сильних кореляцій d-електронів. Встановлено, що Mg-, Fe- та Ni-MOF-74 є власними напівпровідниками із близькими значеннями ширини забороненої зони. Координаційні полімери MOF-74 із марганцем та кобальтом є виродженими напівпровідниками р-типу. Mg-, Fe- та Ni-MOF-74 характеризуються низькими значеннями діелектричної проникності, що вказує на сильний вплив екситонних ефектів на форму кривих оптичних констант  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$ . Для всіх матеріалів характерний максимум поглинання за енергії фотона приблизно 2 eV, що відповідає  $\pi - \pi^*$  переходам у органічній складовій.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. An updated roadmap for the integration of metal“organic frameworks with electronic devices and chemical sensors / Ivo Stassen, Nicholas Burtch, Alec Talin et al. // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — Vol. 46. — P. 3185–3241. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00122C>.
2. The chemistry and applications of metal-organic frameworks / Hiroyasu Furukawa, Kyle E. Cordova, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi // *Science*. — 2013. — Vol. 341, no. 6149. — <https://science.sciencemag.org/content/341/6149/1230444.full.pdf>.
3. Metal“organic frameworks: Structures and functional applications / Long Jiao, Joanne Yen Ru Seow, William Scott Skinner et al. // *Materials Today*. — 2019. — Vol. 27. — P. 43 – 68. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136970211830885X>.
4. Syrotyuk S., Klysko Y. Excitonic properties of perylene diimide based dyes // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2019. — Vol. 11, no. 2. — P. 02028. — [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02028](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02028).
5. Klysko Y., Syrotyuk S. Excited state properties of polycyclic hydrocarbons based dyes // *Condensed Matter Physics*. — 2019. — Vol. 22, no. 1. — P. 14701. — <https://arxiv.org/abs/1903.11509>.
6. Klysko Y., Syrotyuk S. Heteroatom-doped derivatives of cyclopentadithiophene“benzothiadiazole. quasiparticle study // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2018. — Vol. 674, no. 1. — P. 31–39. — <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578509>.
7. Syrotyuk S., Klysko Y. Hybrid functional analysis of porous coordination polymers  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  and  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  // *Condensed Matter Physics*. — 2020. — Vol. 23, no. 3. — P. 33703. — <https://arxiv.org/abs/2009.14693>.

8. Syrotyuk S., Klysko Y. Electronic properties of transition-metal phthalocyanines obtained within a hybrid functional and bethe-salpeter approach // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. — 2020. — Vol. 12, no. 5. — P. 05018. — [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05018](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05018).
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Nov. — Vol. 136. — P. B864–B871. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
10. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Nov. — Vol. 140. — P. A1133–A1138. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
11. Fermi E. *Atti accad. naz. lincei, cl* // *Sci. Fis. Mat. Nat.* — 1927.
12. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Oct. — Vol. 77. — P. 3865–3868. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
13. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Dec. — Vol. 50. — P. 17953–17979. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
14. Ernzerhof M., Scuseria G. E. Assessment of the perdew“burke“ernzerhof exchange-correlation functional // *The Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110, no. 11. — P. 5029–5036. — <https://doi.org/10.1063/1.478401>.
15. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides / Fabien Tran, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Pavel Novák // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Oct. — Vol. 74. — P. 155108. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.155108>.
16. Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, no. 18. — P. 8207–8215. — <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.

17. Adamo C., Scuseria G. E., Barone V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the pbe0 model // The Journal of chemical physics. — 1999. — Vol. 111, no. 7. — P. 2889–2899.
18. Communication: One third: A new recipe for the pbe0 paradigm /  
Ciro A. Guido, Eric Br©mond, Carlo Adamo, Pietro Cortona // The Journal of Chemical Physics. — 2013. — Vol. 138, no. 2. — P. 021104. — <https://doi.org/10.1063/1.4775591>.
19. Arnaud B., Alouani M. Implementation of an all-electron gw approximation using the projector augmented wave method: I. formulation and application to the electronic structure of semiconductors. — 1999. — cond-mat/9911313.
20. Onida G., Reining L., Rubio A. Electronic excitations: Density-functional versus many-body green<sup>TM</sup>s-function approaches // Rev. Mod. Phys. — 2002. — June. — Vol. 74, no. 2. — P. 601–659. — Access mode: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.74.601>.
21. Recent developments in the abinit software package / X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo et al. // Computer Physics Communications. — 2016. — 8. — Vol. 205. — P. 106–131.
22. Adler S. L. Quantum theory of the dielectric constant in real solids // Phys. Rev. — 1962. — Apr. — Vol. 126. — P. 413–420. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.126.413>.
23. Marzari N., Vanderbilt D. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands // Physical Review B. — 1997. — Nov. — Vol. 56, no. 20. — P. 12847–12865. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.12847>.
24. Souza I., Marzari N., Vanderbilt D. Maximally localized wannier functions for entangled energy bands // Phys. Rev. B. — 2001. — Dec. — Vol. 65. — P. 035109. — Access mode:



- <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.035109>.
25. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions / Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Young-Su Lee et al. // *Computer Physics Communications*. — 2008. — Vol. 178, no. 9. — P. 685–699. — Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465507004936>.
  26. Tb2j: A python package for computing magnetic interaction parameters / Xu He, Nicole Helbig, Matthieu J. Verstraete, Eric Bousquet // *Computer Physics Communications*. — 2021. — Jul. — Vol. 264. — P. 107938. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2021.107938>.
  27. Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials / R F L Evans, W J Fan, P Chureemart et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — feb. — Vol. 26, no. 10. — P. 103202. — Access mode: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/10/103202>.
  28. The abinitproject: Impact, environment and recent developments / Xavier Gonze, Bernard Amadon, Gabriel Antonius et al. // *Computer Physics Communications*. — 2020. — Vol. 248. — P. 107042. — Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519303741>.
  29. Zn phthalocyanine derivatives for solution-processed small molecule organic solar cells / Fatma Aslihan Sari, Mehmet Kazici, Ersan Harputlu et al. // *ChemistrySelect*. — 2018. — Vol. 3, no. 48. — P. 13692–13699. — <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/slct.201802991>.
  30. Electronic structure of c60/zinc phthalocyanine/v2o5 interfaces studied using photoemission spectroscopy for organic photovoltaic applications / Chang Jin Lim, Min Gyu Park, Min Su Kim et al. // *Molecules*. — 2018. — Vol. 23, no. 2. — P. 449.
  31. Impact of triplet excited states on the open-circuit voltage of organic solar cells / Johannes Benduhn, Fortunato Piersimoni, Giacomo Londi et al. // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — Vol. 8, no. 21. — P. 1800451.

32. Two dimensional self-assembly zinc porphyrin and zinc phthalocyanine heterojunctions with record high power conversion efficiencies / Junting Yu, Zhou Jiang, Yifan Hao et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2018. — jun. — Vol. 30, no. 25. — P. 25LT02. — <https://doi.org/10.1088>
33. Organic photodetective device based on metal phthalocyanine / MD Pavlova, IA Lamkin, SA Tarasov, AV Solomonov // Journal of Physics: Conference Series / IOP Publishing. — Vol. 1038. — 2018. — P. 012104.
34. Molecular layers of znpc and fepc on au (111) surface: Charge transfer and chemical interaction / Sareh Ahmadi, M Nina Shariati, Shun Yu, Mats Göthelid // The Journal of chemical physics. — 2012. — Vol. 137, no. 8. — P. 084705.
35. Highly-efficient and low-temperature perovskite solar cells by employing a bi-hole transport layer consisting of vanadium oxide and copper phthalocyanine / Ting Lei, Hua Dong, Jun Xi et al. // Chem. Commun. — 2018. — Vol. 54. — P. 6177–6180. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CC03672A>.
36. P3ht/phthalocyanine nanocomposites as efficient hole-transporting materials for perovskite solar cells / Qikun Hu, Ehsan Rezaee, Qingshun Dong et al. // Solar RRL. — 2019. — Vol. 3, no. 1. — P. 1800264.
37. Porous silicon-copper phthalocyanine heterostructure based photoelectrochemical cell / A. Betty C., Padma N, Shalav Arora et al. // Applied Surface Science. — 2018. — Vol. 428. — P. 463 – 468. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217328234>.
38. Multifunctional bilayer template for near-infrared-sensitive organic solar cells / Hyungchae Kim, Han Gyeol Park, Min-Jae Maeng et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2018. — Vol. 10, no. 19. — P. 16681–16689. — PMID: 29676150. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03468>.

39. Inverted near-infrared organic photodetector with oriented lead (ii) phthalocyanine molecules via substrate heating / Min-Soo Choi, Siwoo Lee, Hyo Jung Kim, Jang-Joo Kim // *Organic Electronics*. — 2018. — Vol. 61. — P. 164 – 169. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156611991830260X>.
40. Brogdon P., Cheema H., Delcamp J. H. Near-infrared-absorbing metal-free organic, porphyrin, and phthalocyanine sensitizers for panchromatic dye-sensitized solar cells // *ChemSusChem*. — 2018. — Vol. 11, no. 1. — P. 86–103. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201701441>.
41. Synthesis and characterization of silver tungstate/iron phthalocyanine nanocomposite for electronic applications / Aikkara Sreedevi, Karathan Parakkandi Priyanka, Kurup Kuniyil Babitha et al. // *The European Physical Journal B*. — 2017. — Vol. 90, no. 6. — P. 102.
42. A red tandem organic light-emitting diode based on organic photovoltaic-type charge generation layer / Dan Zhao, Huihui Liu, Yanqin Miao et al. // *Organic Electronics*. — 2016. — Vol. 32. — P. 1 – 6. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119915302494>.
43. Effects of thermal preparation on copper phthalocyanine organic light emitting diodes / Sul A Choi, Kyungchul Kim, Su Jin Lee et al. // *Journal of Luminescence*. — 2016. — Vol. 171. — P. 149–153.
44. Biotinylated-cationic zinc (ii) phthalocyanine towards photodynamic therapy / Basma Ghazal, Esra Nur Kaya, Ali Husain et al. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. — 2019. — Vol. 23, no. 01n02. — P. 46–55.
45. Activated t cells exhibit increased uptake of silicon phthalocyanine pc 4 and increased susceptibility to pc 4-photodynamic therapy-mediated cell death / David C Soler, Jennifer Ohtola, Hideaki Sugiyama et al. // *Photochemical & Photobiological Sciences*. — 2016. — Vol. 15, no. 6. — P. 822–831.
46. Kvitschal A., Cruz-Cruz I., Hummelgen I. A. Copper phthalocyanine

- cyanine based vertical organic field effect transistor with naturally patterned tin intermediate grid electrode // *Organic Electronics*. — 2015. — Vol. 27. — P. 155 – 159. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119915301233>.
47. Microwave-based sensors with phthalocyanine films for acetone, ethanol and methanol detection / Artur Rydosz, Erwin Maciak, Krzysztof Wincza, Slawomir Gruszczynski // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2016. — Vol. 237. — P. 876–886.
48. Iron phthalocyanine decorated nitrogen-doped graphene biosensing platform for real-time detection of nitric oxide released from living cells / Huiying Xu, Chong Liao, Yujie Liu et al. // *Analytical chemistry*. — 2018. — Vol. 90, no. 7. — P. 4438–4444.
49. Comparative investigation of peripheral and nonperipheral zinc phthalocyanine-based polycarbazoles in terms of optical, electrical, and sensing properties / Tugba Soganci, Yasemin Baygu, Nilgun Kabay et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2018. — Vol. 10, no. 25. — P. 21654–21665. — PMID: 29870222. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06206>.
50. Hu J., Wu R. Control of the magnetism and magnetic anisotropy of a single-molecule magnet with an electric field // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Feb. — Vol. 110. — P. 097202. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.097202>.
51. Substrate-controlled ferromagnetism in iron phthalocyanine films due to one-dimensional iron chains / Thomas Gredig, Corneliu N Colesniuc, Scott A Crooker, Ivan K Schuller // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86, no. 1. — P. 014409.
52. Ferromagnetic exchange coupling between fe phthalocyanine and ni (111) surface mediated by the extended states of graphene / Andrea Candini, Valerio Bellini, David Klar et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, no. 31. — P. 17670–17676.

53. Kuch W., Bernien M. Controlling the magnetism of adsorbed metal-organic molecules // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 29, no. 2. — P. 023001.
54. Influence of electron correlation on the electronic structure and magnetism of transition-metal phthalocyanines / Iulia Emilia Brumboiu, Soumyajyoti Haldar, Johann Luder et al. // *Journal of chemical theory and computation*. — 2016. — Vol. 12, no. 4. — P. 1772–1785.
55. Synthesis, structure, and optical properties of manganese phthalocyanine thin films and nanostructures / Lu Meng, Kai Wang, Yuyan Han et al. // *Progress in Natural Science: Materials International*. — 2017. — Vol. 27, no. 3. — P. 329 – 332. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007116302374>.
56. Seoudi R., El-Bahy G., Sayed Z. E. Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films // *Optical Materials*. — 2006. — Vol. 29, no. 2. — P. 304 – 312. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705004325>.
57. Influence of electron correlation on the electronic structure and magnetism of transition-metal phthalocyanines / Iulia Emilia Brumboiu, Soumyajyoti Haldar, Johann Luder et al. // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2016. — Vol. 12, no. 4. — P. 1772–1785. — PMID: 26925803. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00091>.
58. Determination of the ground state of manganese phthalocyanine in an argon matrix using magnetic circular dichroism and absorption spectroscopy / Bryce E. Williamson, Thomas C. VanCott, Michael E. Boyle et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1992. — Vol. 114, no. 7. — P. 2412–2419. — <https://doi.org/10.1021/ja00033a016>.
59. Molecular thin films: A new type of magnetic switch / S. Heutz, C. Mitra, W. Wu et al. // *Advanced Materials*. — 2007. — Vol. 19, no. 21. — P. 3618–3622. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200701458>.

60. Transition metal phthalocyanines: Insight into the electronic structure from soft x-ray spectroscopy / T. Kroll, R. Kraus, R. Schünfelder et al. // The Journal of Chemical Physics. — 2012. — Vol. 137, no. 5. — P. 054306. — <https://doi.org/10.1063/1.4738754>.
61. A density functional theory study of the manganese-phthalocyanine / Daniele Stradi, Cristina Díaz, Fernando Martín, Manuel Alcamí // Theoretical Chemistry Accounts. — 2011. — Mar. — Vol. 128, no. 4. — P. 497–503. — Access mode: <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0852-1>.
62. Liao M.-S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=fe, co, ni, cu, zn, mg // The Journal of Chemical Physics. — 2001. — Vol. 114, no. 22. — P. 9780–9791. — <https://doi.org/10.1063/1.1367374>.
63. 2p x-ray absorption of iron-phthalocyanine / Piter S Miedema, Sebastian Stepanow, Pietro Gambardella, Frank M F de Groot // Journal of Physics: Conference Series. — 2009. — nov. — Vol. 190. — P. 012143. — Access mode:
64. Magnetic properties of  $\alpha$ -iron(ii) phthalocyanine / M. Evangelisti, J. Bartolomé, L. J. de Jongh, G. Filoti // Phys. Rev. B. — 2002. — Oct. — Vol. 66. — P. 144410. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.144410>.
65. Baba S., Suzuki A., Oku T. Electronic structures and magnetic/optical properties of metal phthalocyanine complexes // AIP Conference Proceedings. — 2016. — Vol. 1709, no. 1. — P. 020012. — <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4941211>.
66. Ishikawa N. Phthalocyanine-Based Magnets // Functional Phthalocyanine Molecular Materials. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. — P. 211–228. — ISBN: 978-3-642-04752-7. — Access mode: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7_7).
67. Mixed-valence behavior and strong correlation effects of metal phthalocyanines adsorbed on metals / S. Stepanow, P. S. Miedema, A. Mugarza

- et al. // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Jun. — Vol. 83. — P. 220401. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.220401>.
68. Electronic structure of copper phthalocyanine from  $G_0W_0$  calculations / Noa Marom, Xinguo Ren, Jonathan E. Moussa et al. // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Nov. — Vol. 84. — P. 195143. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195143>.
69. Fischer S. A., Cramer C. J., Govind N. Excited-state absorption from real-time time-dependent density functional theory: Optical limiting in zinc phthalocyanine // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* — 2016. — Vol. 7, no. 7. — P. 1387–1391. — PMID: 27007445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00282>.
70. High electrical conductivity in  $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$ , a semiconducting metal-organic graphene analogue / Dennis Sheberla, Lei Sun, Martin A. Blood-Forsythe et al. // *Journal of the American Chemical Society.* — 2014. — Vol. 136, no. 25. — P. 8859–8862. — PMID: 24750124. <https://doi.org/10.1021/ja502765n>.
71.  $\text{Cu}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ : An electrically conductive 2d metal-organic framework for chemiresistive sensing / Michael G. Campbell, Dennis Sheberla, Sophie F. Liu et al. // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2015. — Vol. 54, no. 14. — P. 4349–4352. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201411854>.
72. Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance / Dawei Feng, Ting Lei, Maria R Lukatskaya et al. // *Nature Energy.* — 2018. — Vol. 3, no. 1. — P. 30–36.
73. Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks  $\text{M}_3(\text{hexaiminobenzene})_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) / Jin-Hu Dou, Lei Sun, Yicong Ge et al. // *Journal of the American Chemical Society.* — 2017. — Vol. 139, no. 39. — P. 13608–13611.

74. A highly conductive mof of graphene analogue  $\text{Ni}_3(\text{HTP})_2$  as a sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries / Dong Cai, Mengjie Lu, La Li et al. // *Small*. — 2019. — Vol. 15, no. 44. — P. 1902605. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml.201902605>.
75. Chemiresistive sensor arrays from conductive 2d metal-organic frameworks / Michael G. Campbell, Sophie F. Liu, Timothy M. Swager, Mircea Dinc' // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — Vol. 137, no. 43. — P. 13780–13783. — PMID: 26456526. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09600>.
76. Chemiresistive sensing of ambient  $\text{CO}_2$  by an autogenously hydrated  $\text{Cu}_3(\text{hexaminobenzene})_2$  framework / Ivo Stassen, Jin-Hu Dou, Christopher Hendon, Mircea Dinc' // *ACS Central Science*. — 2019. — Vol. 5, no. 8. — P. 1425–1431. — <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00482>.
77. Wechsler S. C., Amir F. Z. Superior electrochemical performance of pristine nickel hexaaminobenzene mof supercapacitors fabricated by electrophoretic deposition // *ChemSusChem*. — 2020. — Vol. 13, no. 6. — P. 1491–1495. — <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201902691>.
78. Two-dimensional metal-organic frameworks with high thermoelectric efficiency through metal ion selection / Yuping He, Catalin D. Spataru, Francois L'conard et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 19. — P. 19461–19467. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP03310A>.
79. Le K. N., Hendon C. H. Pressure-induced metallicity and piezoreductive transition of metal-centres in conductive 2-dimensional metal-organic frameworks // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2019. — Vol. 21. — P. 25773–25778. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04797B>.
80. Robust ultramicroporous metal-organic frameworks with benchmark affinity for acetylene / Yun-Lei Peng, Tony Pham, Pengfei Li et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — Vol. 57, no. 34. — P. 10971–



10975. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201806732>.
81. Construction of large-area ultrathin conductive metal-organic framework films through vapor-induced conversion / Kuo Yuan, Tianqun Song, Xiaoting Zhu et al. // *Small*. — 2019. — Vol. 15, no. 12. — P. 1804845. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml.201804845>.
82. Unraveling the semiconducting/metallic discrepancy in  $\text{Ni}_3(\text{hitp})_2$  / Michael E. Foster, Karl Sohlberg, Mark D. Allendorf, A. Alec Talin // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — Vol. 9, no. 3. — P. 481–486. — PMID: 29316790. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b03140>.
83. Proposed modification of the graphene analogue  $\text{Ni}_3(\text{hitp})_2$  to yield a semiconducting material / Michael E. Foster, Karl Sohlberg, Catalin D. Spataru, Mark D. Allendorf // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120, no. 27. — P. 15001–15008. — <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05746>.
84. Single crystals of electrically conductive two-dimensional metal-organic frameworks: Structural and electrical transport properties / Robert W. Day, D. Kwabena Bediako, Mehdi Rezaee et al. // *ACS Central Science*. — 2019. — Vol. 5, no. 12. — P. 1959–1964. — <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b01006>.
85. Bettinger H. F. Carbon nanotubes—basic concepts and physical properties. by s. reich, c. thomsen, j. maultzsch. // *ChemPhysChem*. — 2004. — Vol. 5, no. 12. — P. 1914–1915. — <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cphc.200400387>.
86. Electroconductive porous coordination polymer  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  composed of donor and acceptor building units / Shinya Takaishi, Miyuki Hosoda, Takashi Kajiwara et al. // *Inorganic Chemistry*. — 2009. — Vol. 48, no. 19. — P. 9048–9050. — <https://doi.org/10.1021/ic802117q>.
87. Conductivity, doping, and redox chemistry of a microporous dithiolene-based metal-organic framework / Yoji Kobayashi, Benjamin Jacobs,

- Mark D. Allendorf, Jeffrey R. Long // *Chemistry of Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 14. — P. 4120–4122. — <https://doi.org/10.1021/cm101238m>.
88. Chemiresistive detection of gaseous hydrocarbons and interrogation of charge transport in  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{2,3-pyrazinedithiolate})_2]$  by gas adsorption / Michael L. Aubrey, Matthew T. Kapelewski, Jonathan F. Melville et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2019. — Vol. 141, no. 12. — P. 5005–5013. — PMID: 30827099. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00654>.
89. Electrical bistability in a metal–organic framework modulated by reversible crystalline-to-amorphous transformations / Jing-Wei Xiu, Guan-E Wang, Ming-Shui Yao et al. // *Chem. Commun.* — 2017. — Vol. 53. — P. 2479–2482. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC09310H>.
90. Robust microporous metal–organic frameworks for highly efficient and simultaneous removal of propyne and propadiene from propylene / Yun-Lei Peng, Chaohui He, Tony Pham et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2019. — Vol. 58, no. 30. — P. 10209–10214. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201904312>.
91. Sebastian M. T., Jantunen H. Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: A review // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2010. — Vol. 7, no. 4. — P. 415–434. — <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1744-7402.2009.02482.x>.
92. Sebastian M. T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // *International Materials Reviews*. — 2015. — Vol. 60, no. 7. — P. 392–412. — <https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000007>.
93. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (ii/iii)–based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency / Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao et al. // *Science*. — 2011. — Vol. 334, no. 6056. — P. 629–634. — <https://science.sciencemag.org/content/334/6056/629.full.pdf>.
94. Mof-sensitized solar cells enabled by a pillared porphyrin framework / Erik D. Spörcke, Leo J. Small, Michael E. Foster et al. // *The Jour-*

- nal of Physical Chemistry C. — 2017. — Vol. 121, no. 9. — P. 4816–4824. — <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11251>.
95. Computational and experimental studies on the adsorption of CO, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> on Mg-MOF-74 / L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan et al. // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114, no. 25. — P. 11185–11191. — <https://doi.org/10.1021/jp102574f>.
96. Ni-MOF-74 as sensing material for resonant-gravimetric detection of ppb-level CO / Yanqing Lv, Pengcheng Xu, Haitao Yu et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2018. — Vol. 262. — P. 562 – 569. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518303344>.
97. Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(DOBDC) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) / Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Eric D. Bloch et al. // Chem. Sci. — 2014. — Vol. 5. — P. 4569–4581. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C4SC02064B>.
98. Metal-organic framework CO-MOF-74-based host-guest composites for resistive gas sensing / Ina Strauss, Alexander Mundstock, Marvin Treger et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2019. — Vol. 11, no. 15. — P. 14175–14181. — PMID: 30900448. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22002>.
99. Interaction of acid gases SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with coordinatively unsaturated metal organic frameworks: M-MOF-74 (M = Zn, Mg, Ni, Co) / Kui Tan, Sebastian Zuluaga, Hao Wang et al. // Chemistry of Materials. — 2017. — Vol. 29, no. 10. — P. 4227–4235. — <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00005>.
100. Selective adsorption of ethylene over ethane and propylene over propane in the metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(DOBDC) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) / Stephen J. Geier, Jarad A. Mason, Eric D. Bloch et al. // Chem. Sci. — 2013. — Vol. 4. — P. 2054–2061. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC00032J>.
101. Effect of metal in M<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> and M<sub>2</sub>(DOBDC) MOFs for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separa-

- tions: A combined density functional theory and experimental study / Marie V. Parkes, Dorina F. Sava Gallis, Jeffery A. Greathouse, Tina M. Nenoff // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Vol. 119, no. 12. — P. 6556–6567. — <https://doi.org/10.1021/jp511789g>.
102. M<sub>2</sub>(m-dobdc) (m = mn, fe, co, ni) metal-organic frameworks as highly selective, high-capacity adsorbents for olefin/paraffin separations / Jonathan E. Bachman, Matthew T. Kapelewski, Douglas A. Reed et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Vol. 139, no. 43. — P. 15363–15370. — PMID: 28981259. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06397>.
103. Carbon dioxide adsorption by physisorption and chemisorption interactions in piperazine-grafted ni<sub>2</sub>(dobdc) (dobdc = 1,4-dioxido-2,5-benzenedicarboxylate) / Anita Das, Peter D. Southon, Ming Zhao et al. // *Dalton Trans.* — 2012. — Vol. 41. — P. 11739–11744. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C2DT31112G>.
104. Preparation of fe-co based mof-74 and its effective adsorption of arsenic from aqueous solution / Jianqiang Sun, Xiaobing Zhang, Anping Zhang, Chunyang Liao // *Journal of Environmental Sciences*. — 2019. — Vol. 80. — P. 197 – 207. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074218330262>.
105. Understanding the h<sub>2</sub> sorption trends in the m-mof-74 series (m = mg, ni, co, zn) / Tony Pham, Katherine A. Forrest, Rahul Banerjee et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Vol. 119, no. 2. — P. 1078–1090. — <https://doi.org/10.1021/jp510253m>.
106. Hydrogen storage in the expanded pore metal-organic frameworks m<sub>2</sub>(dobpdc) (m = mg, mn, fe, co, ni, zn) / David Gygi, Eric D. Bloch, Jarad A. Mason et al. // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Vol. 28, no. 4. — P. 1128–1138. — <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04538>.
107. Xu G., Zuo Y., Huang B. Metal-organic framework-74-ni/carbon nanotube composite as sulfur host for high perfor-


- mance lithium-sulfur batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2018. — Vol. 830-831. — P. 43 – 49. — Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665718306945>.
108. Metal organic frameworks as tunable linear magnets / Kwanghyo Son, Rae Kyung Kim, Suhwan Kim et al. // *physica status solidi (a)*. — 2020. — Vol. 217, no. 12. — P. 1901000. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201901000>.
109. An in situ high-temperature single-crystal investigation of a dehydrated metal-organic framework compound and field-induced magnetization of one-dimensional metal-oxygen chains / Pascal D. C. Dietzel, Yusuke Morita, Richard Blom, Helmer Fjellvg // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2005. — Vol. 44, no. 39. — P. 6354–6358. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200501508>.
110. Atomic-scale magnetic domain walls in quasi-one-dimensional fe nanostripes / M. Pratzler, H. J. Elmers, M. Bode et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Aug. — Vol. 87. — P. 127201. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.127201>.
111. Electronic structure and magnetic properties of the spin-1/2 heisenberg system CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / O Janson, W Schnelle, M Schmidt et al. // *New Journal of Physics*. — 2009. — nov. — Vol. 11, no. 11. — P. 113034. — Access mode: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/11/113034>.
112. Novel ordering of an  $s = 1/2$  quasi-1d ising-like antiferromagnet in magnetic field / S. Kimura, T. Takeuchi, K. Okunishi et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Feb. — Vol. 100. — P. 057202. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.057202>.
113. Longitudinal spin density wave order in a quasi-1d ising-like quantum antiferromagnet / S. Kimura, M. Matsuda, T. Masuda et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Nov. — Vol. 101. — P. 207201. — Access mode: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.207201>.

114. Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material / Gregory J. Halder, Cameron J. Kepert, Boujemaa Moubaraki et al. // *Science*. — 2002. — Vol. 298, no. 5599. — P. 1762–1765. — <https://science.sciencemag.org/content/298/5599/1762.full.pdf>.
115. Two-step spin conversion for the three-dimensional compound tris(4,4-bis-1,2,4-triazole)iron(ii) diperchlorate / Yann Garcia, Olivier Kahn, Louis Rabardel et al. // *Inorganic Chemistry*. — 1999. — Vol. 38, no. 21. — P. 4663–4670. — PMID: 11671189. <https://doi.org/10.1021/ic990511q>.
116. Magnetic induction swing adsorption: An energy efficient route to porous adsorbent regeneration / M. Munir Sadiq, Haiqing Li, Anita J. Hill et al. // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Vol. 28, no. 17. — P. 6219–6226. — <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02409>.
117. Efficient delivery of oxygen via magnetic framework composites / Leena Melag, M. Munir Sadiq, Stefan J. D. Smith et al. // *J. Mater. Chem. A*. — 2019. — Vol. 7. — P. 3790–3796. — Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA07739H>.
118. Liquid self-diffusion of h<sub>2</sub>o and dmf molecules in co-mof-74: molecular dynamics simulations and dielectric spectroscopy studies / J. M. Bermdez-Garca, J. M. Vicent-Luna, S. Y±ez — *Vilaret al.* // *Phys.Chem.Chem.Phys.* — 2016. — Vol. 18. — P. 19605 — 19612. — Accessmode : <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP02477G>.
119. Metal-organic framework zif-8 films as low- dielectrics in microelectronics / Salvador Eslava, Liping Zhang, Santiago Esconjauregui et al. // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25, no. 1. — P. 27–33. — <https://doi.org/10.1021/cm302610z>.



“Затверджую”

Проректор з науково-педагогічної  
роботи Національного університету  
“Львівська політехніка”

 Давидчак О.Р.

» \_\_\_\_\_ 2021 р.

### АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта  
Клиска Юрія Володимировича «Електронні, оптичні та магнітні властивості  
металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та  
наноспінтроники» представленої на здобування наукового ступеня доктора філософії  
у навчальному процесі кафедри напівпровідникової електроніки

Комісія в складі: голова комісії – директор Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” Стрихалюк Б.М. та члени комісії – зав. кафедри напівпровідникової електроніки професор Дружинін А.О., професор кафедри напівпровідникової електроніки Островський І.П., професор кафедри напівпровідникової електроніки Малик О.П. склала даний акт про те, що результати дисертації аспіранта Клиска Ю.В. «Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроники» використовуються у навчальному процесі на кафедрі напівпровідникової електроніки Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки під час викладання (лекційний матеріал, лабораторні та практичні заняття) дисциплін, що входять до навчального плану підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів за спеціальністю 153 – «Мікро- і наносистемна техніка», а саме:

- представлений у дисертації підхід до розрахунку властивостей багатоелектронних систем, наноструктур та кристалічних матеріалів у лекційних заняттях з курсу «Квантова механіка та статистична фізика» (бакалаврський рівень підготовки) та на лабораторних заняттях з моделювання електроніки систем в програмних пакетах Maple та AVINIT;
- нові знання про методи отримання електронних, оптичних та магнітних властивостей матеріалів електроніки використовуються в лекційних заняттях з курсу „Фізика напівпровідників та діелектриків” (бакалаврський рівень підготовки);

Голова комісії  
Директор Інституту телекомунікацій,  
радіоелектроніки та  
електронної техніки, д.т.н., доц.



Стрихалюк Б.М.

Члени комісії:  
Зав. кафедри  
напівпровідникової електроніки, д.т.н., проф.



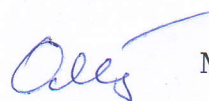
Дружинін А.О.

Професор кафедри  
напівпровідникової електроніки, д.т.н., проф.



Островський І.П.

Професор кафедри  
напівпровідникової електроніки, д.ф.-м.н., проф.



Малик О.П.



“Затверджую”

Проректор з наукової роботи  
Національного університету  
«Львівська політехніка»

Демидов І.В.

2021 р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта  
Клиска Юрія Володимировича «**Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроники**» представленої на здобування наукового ступеня доктора філософії при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/МОДУС кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка»

Комісія в складі: голова комісії – начальник науково-дослідної частини д.т.н. Небесний Р.В. та члени комісії – д.т.н., проф., зав.каф. напівпровідникової електроніки Дружинін А.О., завідувачка відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень к.т.н. Лазько Г.В. та начальниці планово-фінансової групи Чулой Т.М. цим актом підтверджують, що результати дисертації аспіранта Клиска Юрія Володимировича «Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроники» використано при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/Модус «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації» № державної реєстрації 0121U107736.

В результаті досліджень, виконаних аспірантом Клиском Ю.В.:

- відпрацьовано методологію розрахунку основного стану багатоелектронних систем — молекул, полімерів, наноструктур та кристалічних матеріалів. Вивчено методи врахування сильних кореляцій d- та f-електронів.
- Вивчено методи структурної оптимізації геометрії матеріалів, а також методи молекулярної динаміки.
- Вивчено методи отримання електронних та оптичних властивостей з урахуванням екситонних ефектів — розрахунок властивостей збуджених станів із урахуванням динамічного екранування.

Голова комісії  
Начальник НДЧ, д.т.н..

Небесний Р.В.

Члени комісії:  
д.т.н., проф.,  
зав.каф. напівпровідникової електроніки.

Дружинін А.О

Завідувачка відділу науково-організаційного  
супроводу наукових досліджень к.т.н.

Лазько Г.В.

Начальниця планово-фінансової групи

Чулой Т.М.