09

# Изменение оптических свойств бутилзамещенного фталоцианина цинка при взаимодействии с аммиаком

© С.И. Расмагин, В.И. Красовский

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119333 Москва, Россия e-mail: rasmas123@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 июня 2024 г. В окончательной редакции 11 октября 2024 г. Принято к публикации 12 октября 2024 г.

Приготовлены растворы бутилзамещенного фталоцианина цинка в тетрагидрофуране и смешанные растворы бутилзамещенного фталоцианина цинка в тетрагидрофуране с водным раствором аммиака. Проведены измерения спектров поглощения света исходного и смешанного растворов бутилзамещенного фталоцианина цинка, а также анализ спектров поглощения света исходного и смешанного и смешанного растворов бутилзамещенного фталоцианина цинка. В результате исследований обнаружено влияние молекул аммиака на молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка в смешанных растворах, которое проявилось в изменении параметров спектров поглощения света. Показано, что молекулы аммиака незначительно увеличивают поглощения света в Q-полосе, практически не изменяют полуширину спектров поглощения и незначительно уменьшают энергию электронных переходов, характерную для Q- и B-полос. Дано возможное объяснение влияния аммиака на параметры спектров поглощения света в молекулах бутилзамещенного фталоцианина цинка.

Ключевые слова: фталоцианин цинка, спектры поглощения, тетрагидрофуран, аммиак, молекулярные орбитали.

DOI: 10.61011/JTF.2025.01.59471.211-24

#### Введение

Давно и широко исследуются оптические, электрические и электрофизические свойства металлфталоцианинов (МРс) с целью выяснения их возможного применения в микроэлектронике, оптоэлектронике, оптике и медицине. МРс, способные растворяться в воде, стараются применять в фотодинамической терапии [1-3]. МРс в качестве эффективных хромофоров могут применяться в солнечных элементах [4,5]. Пленки МРс и дифталоцианинов металлов, особенно с комплексообразователями с положительным зарядом больше двух, можно использовать в газовых сенсорах [6-8]. МРс относятся к органическим полупроводникам, так как на воздухе проявляют полупроводниковые свойства, как правило, р-типа проводимости. По-прежнему, МРс в качестве полупроводников значительно уступают неорганическим полупроводникам в практическом применении. Исследования свойств МРс ведутся как в пленках МРс, так и в растворах МРс в разных растворителях. Пленки МРс при взаимодействии с газами можно использовать в качестве активного слоя для газовых сенсоров [9]. Взаимодействие газов с пленками МРс приводит к изменению оптической плотности пиков Q- и B-полос спектра поглощения, интенсивности фотолюминесценции и поверхностного удельного сопротивления. Растворы МРс можно использовать в качестве активного поглотителя света в ячейках Гретцеля [4,10]. В ячейках Гретцеля с оптическим поглотителем МРс используются в основном В-полоса спектра поглощения света. Свойства МРс сильно зависят от природы металла в качестве комплексообразователя, а также от заместителей на концах бензольных колец. Вместо атомов водорода на концах бензольных колец МРс могут быть атомы хлора, фтора, бутильные группы и другие заместители. Благодаря заместителям на бензольных кольцах МРс намного лучше растворяются в разных органических растворителях. В настоящее время наиболее исследованы свойства МРс переходных металлов (никель, кобальт, медь, цинк и др.). Часть работ посвящена фталоцианинам цинка, в том числе с различными заместителями на концах бензольных колец [11,12]. Оптические свойства фталоцианина цинка определяются его *п*-электронной системой, которую создают двойные сопряженные углерод-азотные связи и двойные сопряженные углерод-углеродные связи.

В настоящей работе были приготовлены исходный раствор бутилзамещенного фталоцианина цинка в тетрагидрофуране (THF) (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) и смешанный раствор в смеси THF + водного раствора аммиака (NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O). В полученных растворах были исследованы линейные оптические свойства. Химическую формулу бутилзамещенного фталоцианина цинка с 8 бутильными группами можно записать в общем виде [Zn(C<sub>32</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>8</sub>] или в краткой форме ZnPcBu<sub>8</sub>, здесь символ Pc обозначает комплекс C<sub>32</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, т.е. усеченную молекулу фталоцианина без комплексобразователя и без 8 атомов водорода. В комплексе бутилзамещенного фталоцианина цинка Zn<sup>2+</sup> будет выступать в качестве



**Рис. 1.** Структура молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка.

комплексообразователя, а  $PcBu_8$  — в качестве лиганда. В реальности в молекуле  $ZnPcBu_8$  ион цинка заряжен положительно  $(Zn^{2+})$ , а лиганд заряжен отрицательно  $((PcBu_8)^{2-})$ , т.е. молекула обладает наведенным дипольным моментом, поэтому в молекуле  $ZnPcBu_8$  ион цинка обладает акцепторными свойствами, а лиганд ( $PcBu_8$ ) проявляет донорные свойства. В молекуле ион цинка  $Zn^{2+}$  связывается с атомами азота тетрапорфиринового макрокольца лиганда двумя ковалентными связями и двумя координационными связями (рис. 1). Расстояние  $Zn^{2+}$ —N между ионом цинка  $Zn^{2+}$  и четырьмя самыми близкими атомами азота N составляет 0.1 nm, расстояние между C и N в макрокольце одинаково и равно 0.13 nm, расстояние между C и C в бензольных кольцах равно 0.13 nm [13,14].

Всего в молекуле бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPcBu<sub>8</sub> имеется 13 сопряженных двойных углерод-углеродных связей и 6 сопряженных двойных углерод-азотных связей. Из 13 сопряженных двойных углерод-углеродных связей 9 принадлежат бензольным кольцам и 4 находятся на изоиндоле. В тетрапорфиринованное макрокольцо молекулы ZnPcBu<sub>8</sub> входят 6 сопряженных двойных углерод-азотных связей. Всего в молекуле бутилзамещенного фталоцианина цинка существует 38 делокализованных л-электронов: 26 на бензольных кольцах и 12 на макрокольце. Эти делокализованные *п*-электроны при воздействии света переходят из основного электронного состояния в возбужденные электронные состояния, и следовательно, создают Qи В-полосы в спектрах поглощения. Также делокализованные *п*-электроны, переходя из возбужденного электронного состояния в основное, вызывают процесс фотолюминесценции.

Целью настоящей работы является исследование влияния молекул аммиака в водном растворе на спектры поглощения света бутилзамещенного фталоцианина цинка в полярном растворителе THF.

## 1. Экспериментальная часть

Был приготовлен раствор бутилзамещенного фталоцианина цинка в полярном растворителе THF. Фталоцианин цинка приобретен в компании Sigma-Aldrich со следующими характеристиками комплекса: Dye content — 97%, Q-band — 650-750 nm, B-band — 340-360 nm. Для получения раствора бутилзамещенного фталоцианина цинка молярной массой M = 1025 g/mol навеску порошка синего цвета массой 1 mg (ZnPcBu<sub>8</sub>) растворили в 100 ml THF. В результате получили гомогенный раствор синего цвета бутилзамещенного фталоцианина цинка в THF [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] с молярной концентрацией  $c = 10^{-5}$  mol/l. У данного раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] в кювете объемом 2001 измерили спектры поглощения света в видимом диапазоне. Затем в раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] был добавлен водный раствор 10% аммиака объемом 50 µl. В результате получился раствор  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$ . Для выяснения влияния молекул аммиака на линейные оптические свойства слабовзаимодействующих молекул бутилзамещенного фталоцианина цинка были измерены спектры поглощения света.

Молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка, растворенного в THF при малых концентрациях порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$  mol/l, находятся далеко друг от друга (очень слабое взаимодействие молекул ZnPcBu<sub>8</sub> между собой). Растворитель THF является полярным координирующим растворителем, поэтому молекулы THF (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) могут образовывать координирующие связи в большей степени с ионами цинка  $(Zn^{2+})$  и в меньшей степени с восемью бутильными группами (С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) на концах бензольных колец. Каждая молекула ZnPcBu<sub>8</sub> окружена множеством молекул THF с дипольным моментом  $\mu = 1.7$  D. Взаимодействие между молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O происходит благодаря дипольным силам Вандер-Ваальса по закону  $F_{d-d} = (C/R^7)$ , здесь  $F_{d-d}$  сила диполь-дипольного притяжения между молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, С — коэффициент, зависящий от электронной поляризуемости и потенциалов ионизации взаимодействующих молекул, *R* — расстояние между взаимодействующими молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O.

поглощения растворах Спектры света в  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  $[ZnPcBu_8 + THF]$ И были получены на спектрометре OceanOptics 2000+ со спектральным диапазоном 300-1100 nm. В качестве источника излучения для получения спектров поглощения света использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 mW.

#### 2. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследовалось влияние молекул аммиака в водном растворе на линейные оптические свойства бутилзамещенного фталоцианина цинка в полярном растворителе ТНF. При добавлении в раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] водного раствора аммиака с дипольным моментом  $\mu = 1.5 \,\mathrm{D}$  происходит взаимодействие небольших молекул аммиака NH<sub>3</sub> с крупными молекулами ZnPcBu<sub>8</sub>. Взаимодействие между молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и NH<sub>3</sub> происходит благодаря дипольным силам Вандер-Ваальса по закону  $F_{d-d} = (C/R^7)$ , здесь  $F_{d-d}$  сила диполь-дипольного притяжения между молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и NH<sub>3</sub>, С — коэффициент, зависящий от электронной поляризуемости и потенциалов ионизации взаимодействующих молекул, *R* — расстояние между взаимодействующими молекулами ZnPcBu<sub>8</sub> и NH<sub>3</sub>. Молекулы NH<sub>3</sub> обладают донорными свойствами благодаря неподеленной паре электронов, а ионы цинка Zn<sup>2+</sup> в молекулах ZnPcBu<sub>8</sub> обладают акцепторными свойствами по причине передачи электронов акцепторному лиганду РсВи8. При взаимодействии между молекулами NH<sub>3</sub> и ионами цинка Zn<sup>2+</sup> в молекулах ZnPcBu<sub>8</sub> происходит передача неподеленной электронной пары NH<sub>3</sub> к иону цинка Zn<sup>2+</sup> по донорно-акцепторному механизму. Данное взаимодействие приводит к созданию координационной связи между ионами цинка Zn<sup>2+</sup> и молекулами NH<sub>3</sub>. Образование координационной связи Zn<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> может приводит к изменению спектров поглощения света и спектров фотолюминесценции [6]. Таким образом, в молекулах бутилзамещенного фталоцианина цинка при взаимодействии с молекулами THF и аммиака, как минимум, могут образоваться 4 координационные связи: 2 координационные связи Zn<sup>2+</sup>-N внутри макрокольца молекулы ZnPcBu<sub>8</sub>, 1 координационная связь Zn<sup>2+</sup>-О с атомом кислорода молекулы THF C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O и 1 координационная связь Zn<sup>2+</sup>-N с атомами азота молекулы аммиака NH<sub>3</sub>. Отметим, что ионы цинка Zn<sup>2+</sup> могут создавать максимум до 6 координационных связей, например, дополнительно 1 координационная связь над плоскостью и другая 1 координационная связь под плоскостью ZnPcBu<sub>8</sub>, с атомами азота или кислорода.

Присутствие в молекулах бутилзамещенного фталоцианина цинка делокализованных  $\pi$ -электронов приводит к заметному поглощению света в видимом диапазоне 350–1000 nm. Для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] были измерены спектры поглощения света без воздействия молекул аммиака NH<sub>3</sub>, и для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] — в процессе воздействия NH<sub>3</sub> (рис. 2). Измерения спектров поглощения света для растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] проводились при температуре  $t = 25^{\circ}$ C.

Анализируя данные спектров поглощения света на рис. 2, наблюдаем, что в растворах имеются два основных пика поглощения и связанные с ними Q- и В-полосы поглощения, а также один пик



**Рис. 2.** Спектры поглощения света для растворов  $ZnPcBu_8$  в оптическом диапазоне 350-1000 nm; *1* — красный спектр поглощения (раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] без воздействия аммиака), *2* — зеленый спектр поглощения (раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] при воздействии аммиака).

поглощения VS, связанный с колебательным спутником. Для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] без воздействия газа NH<sub>3</sub> пик Q-полосы поглощения света соответствует длине волны  $\lambda_m = 678 \text{ nm} \ (E_{\text{O}} = 1.83 \text{ eV}),$ пик В-полосы поглощения соответствует длине волны  $\lambda_m = 353 \,\mathrm{nm}$  ( $E_{\mathrm{B}} = 3.51 \,\mathrm{eV}$ ) и пик VS соответствует длине волны  $\lambda_m = 612 \text{ nm}$  ( $E_{\text{B}} = 2.03 \text{ eV}$ ). Для раствора  $\left[ ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O \right]$  при воздействии газа NH<sub>3</sub> пик О-полосы поглощения света соответствует длине волны  $\lambda_m = 681 \, \text{nm} \, (E_{\text{O}} = 1.82 \, \text{eV}),$ пик В-полосы поглощения соответствует длине волны  $\lambda_m = 356 \,\mathrm{nm}$  ( $E_{\mathrm{B}} = 3.47 \,\mathrm{eV}$ ) и пик VS соответствует длине волны  $\lambda_m = 614 \text{ nm}$  ( $E_{\text{B}} = 2.02 \text{ eV}$ ). Оптическая плотность (D) пика Q-полосы для растворов  $[ZnPcBu_8 + THF]$  и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$ равна соответственно  $D_Q = 1.2$  и  $D_{Q+NH_3} = 1.3$ . Оптическая плотность (D) пика В-полосы для растворов  $[ZnPcBu_8 + THF]$  и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  равна соответственно  $D_{\rm O} = 0.31$  и  $D_{\rm O+NH_2} = 0.32$ . Полуширины пиков Q-полосы для растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  практически совпадают и составляют  $\Delta \lambda = 16$  nm. Полуширины пиков В-полосы для растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  практически одинаковы и равны  $\Delta \lambda = 33$  nm. Оптическая плотность пика Qполосы для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] спектра поглощения при воздействии газа NH<sub>3</sub> увеличилась в 1.1 раза. Оптическая плотность (D) пика В-полосы спектра поглощения для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] практически не изменилась при воздействии газа NH<sub>3</sub>. Полуширины О-полосы спектров поглощения для растворов  $[ZnPcBu_8 + THF]$  и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  одинаковы и равны  $\Delta \lambda = 16 \, \mathrm{nm}$ . Полуширины В-полосы



**Рис. 3.** Спектры поглощения света для растворов  $ZnPcBu_8$ в оптическом диапазоне 550–750 nm; *1* — красный спектр поглощения (раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] без воздействия аммиака), *2* — зеленый спектр поглощения (раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] при воздействии аммиака).

спектров поглощения для растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] практически совпадают и составляют  $\Delta\lambda = 33$  nm. Отличие полуширины спектров поглощения между В- и Q-полосами составляет 17 nm, т.е. В-полоса практически в два раза шире Q-полосы. Анализируя результат воздействия аммиака на раствор [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF], можно прийти к следующим экспериментальным фактам:

1) произошло смещение Q- и В-полос в длинноволновую область на 3 nm;

2) пик оптической плотности Q-полосы спектра поглощения света (СПС) увеличилась в 1.1 раза, величина пика В-полосы СП практически не изменилась;

3) полуширины Q- и B-полос СПС практически не изменились.

Поглощение света в Q-полосе с пиками  $\lambda_m = 678$  и 681 nm происходит на сопряженных двойных углеродуглеродных связях бензольных колец (n = 13) и сопряженных двойных азот-углеродных связях (n = 6) в макроцикле лиганда PcBu<sub>8</sub>. Здесь n — число сопряженных двойных связей C=C и C=N. Для более детального анализа Q-полосы бутилзамещенного фталоцианина цинка добавлен график спектра поглощения в оптическом диапазоне 550-750 nm (рис. 3).

Пики поглощения с длинами волн  $\lambda_m = 678$ 681 nm (Q-полоса) в растворах [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] И  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$ соответствуют И электронному переходу с НОМО  $1a_{1u}(\pi)$  на LUMO НОМО — высшая здесь заполненная  $1e_{g}(\pi^{*}),$ молекулярная орбиталь, LUMO — нижняя свободная молекулярная орбиталь,  $\pi$  — электроны в основном состоянии,  $\pi^*$  — электроны в возбужденном состоянии). Для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] энергетический интервал между основным состоянием НОМО и возбужденным состоянием LUMO составляет  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.83 \,\text{eV}$ (или  $E_Q$ ). Для раствора [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] энергетический интервал между основным состоянием НОМО и возбужденным состоянием LUMO составляет  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.82 \,\text{eV}$  (или  $E_{\text{Q+NH}_2}$ ). Для растворов  $[ZnPcBu_8 + THF]$  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$ И составляет разница интервалов энергетических  $E_{\rm O} - E_{\rm O+NH_2} = 0.01 \, {\rm eV},$ что соответствует энергии валентных колебательных уровней C=N. Данный электронный переход происходит с синглетного основного электронного состояния S<sub>0</sub> на валентные колебательные уровни C=N синглетного первого возбужденного состояния S<sub>1</sub>. Следовательно, в процессе воздействия молекул аммиака на молекулы ZnPcBu<sub>8</sub> поглощение света происходит на более низкий колебательный уровень C=N синглетного первого возбужденного состояния S<sub>1</sub>.

Поглощение света в В-полосе с пиками  $\lambda_m = 353$ 356 nm происходит на сопряженных двойных И углерод-углеродных связях пирольных колец (n = 6), т.е. излучение возбуждает 12 л-электронов в молекуле ZnPcBu<sub>8</sub>. Пики поглощения с длинами волн  $\lambda_m = 353$ и 356 nm (В-полоса) в растворах  $[ZnPcBu_8 + THF]$  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$ соответствуют И электронному переходу c HOMO-1  $1a_{2u}(\pi)$ на LUMO  $1e_g(\pi^*)$ . Для растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  разница энергетических интервалов составляет  $E_{\rm B} - E_{\rm B+NH_3} = 0.04 \, {\rm eV}$ , что соответствует уменьшению энергии валентных колебательных уровней С=С [13,15]. Колебательный уровень C=C соответствует энергии 0.18 eV без воздействия аммиака, и можно предположить, что при воздействии аммиака колебательный уровень соответствует 0.14 eV. Данный электронный переход происходит с синглетного основного электронного уровня S<sub>0</sub> на валентные колебательные уровни С=С синглетного второго возбужденного уровня S2. Следовательно, можно предположить, что при воздействии молекул аммиака на молекулы ZnPcBu<sub>8</sub> поглощение света происходит на более низкий колебательный уровень C=C синглетного второго возбужденного уровня S<sub>2</sub>. Основные параметры СПС растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  без- и при воздействии молекул газа приведены в таблице.

Таким образом, в результате анализа СПС исходного и смешанного растворов  $[ZnPcBu_8 + THF]$ и  $[ZnPcBu_8 + THF + NH_3 + H_2O]$  мы пришли к следующим экспериментальным результатам:

1) в смешанном растворе [ZnPcBu<sub>8</sub>+THF+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O] при воздействии молекул аммиака на молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка оптическая плотность (*D*) пика Q-полосы увеличивается в 1.1 раза, *D* пика B-полосы практически не изменяется. Можно предположить, что рост оптической плотности пика Q-полосы при воздействии молекул аммиака вызван увеличением вероятности электронного перехода HOMO  $1a_{1u}(\pi)$  LUMO  $1e_g(\pi^*)$  или ростом поглощения фотонов

Параметры	Длина волны пика, nm	Полуширина пика, nm	Смещение пика, nm	Энергия электрон- ного перехода, eV	Смещение уровня энергии, eV	Оптическая плотность D	Отношение $D_2/D_1$
Раствор 1 [ZnPcBu <sub>8</sub> +THF] без NH <sub>3</sub>							
В-полоса	353	33		3.51	0.04	0.31	
Q-полоса	678	16		1.83	0.01	1.2	
VS1-колебания спутника	649			1.91		0.22	
VS2-колебания спутника	612	20		2.03	0.01	0.23	
Раствор 2 [ZnPcBu <sub>8</sub> +THF+NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O] с NH <sub>3</sub>							
В-полоса	356	33	3	3.47		0.32	
Q-полоса	681	16	3	1.82		1.3	1.1
VS1-колебания спутника	649			1.91		0.22	
VS2-колебания спутника	614	20	2	2.02		0.24	

Параметры спектров поглощения света растворов [ZnPcBu<sub>8</sub>+THF] и [ZnPcBu<sub>8</sub>+THF+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O] без- (индекс "1") и при (индекс "2") воздействии молекул NH<sub>3</sub>

более низко расположенным колебательным уровнем C=N первого возбужденного состояния  $S_1$ ;

2) полуширина СПС Q- и B-полос в исходном  $[ZnPcBu_8 + THF]$  и смешанном  $[ZnPcBu_8 + THF] + NH_3 + H_2O]$  растворах одинакова. Следовательно, взаимодействие молекул аммиака NH<sub>3</sub> с молекулами бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPcBu<sub>8</sub> не приводит к дополнительному уширению СПС. Поэтому можно предположить, что полуширина СПС определяется в основном взаимодействием молекул THF C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O с молекулами бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPcBu<sub>8</sub>, а с молекулами аммиака бутилзамещенный фталоцианин цинка образует координационные связи, которые не приводят к заметному изменению полуширины СПС;

3) при воздействии молекул аммиака на молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка происходит небольшой сдвиг в спектрах поглощения света в меньшую сторону по энергии приблизительно на 0.01 eV для Q-полосы и на 0.04 eV для B-полосы. Такое небольшое уменьшение энергии характерно для колебательных переходов возбужденных синглетных уровней S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>. Можно предположить, что при поглощении света в процессе воздействия молекул аммиака  $\pi$ -электроны молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка безызлучательно переходят с высокого на более низкий колебательный уровень, который обусловлен валентными колебаниями сопряженными двойными связями C=N и C=C.

## Заключение

В работе создали растворы [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] и исследовали их линейные оптические свойства при воздействии молекул аммиака на молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка. Был проведен анализ изменения СПС бутилзамещенного фталоцианина цинка при воздействии молекул аммиака.

В результате проведенных исследований растворов [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF] и [ZnPcBu<sub>8</sub> + THF + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O] бези при воздействии молекул аммиака можно сделать следующие заключения:

1. Энергия  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  энергетической щели Qполосы бутилзамещенного фталоцианина цинка равна  $E_{\text{Q}} = 1.83 \text{ eV}$  и уменьшается до  $E_{\text{Q+NH}_3} = 1.82 \text{ eV}$  при воздействии молекул NH<sub>3</sub>. Уменьшение энергии можно объяснить электронным переходом с основного синглетного состояния S<sub>0</sub> на более низкий колебательный уровень C=N синглетного первого возбужденного состояния S<sub>1</sub>. Оптическая плотность *D* пика Q-полосы СПС при воздействии молекул NH<sub>3</sub> увеличивается в 1.1 раза по сравнению с *D* без воздействия NH<sub>3</sub>.

2. Энергия  $E_{\rm B}$  электронного перехода, характерная для В-полосы бутилзамещенного фталоцианина цинка, равна 3.51 eV и уменьшается до значения  $E_{\rm B+NH_3} = 3.48$  eV при воздействии молекул NH<sub>3</sub>. Уменьшение энергии можно объяснить электронным перехо-

дом с основного синглетного состояния  $S_0$  на более низкий колебательный уровень C=C синглетного второго возбужденного состояния  $S_2$ . Оптическая плотность (D) пика B-полосы спектра поглощения света при воздействии газа NH<sub>3</sub> практически не изменяется по сравнению с D без воздействия NH<sub>3</sub>.

3. Полуширина пиков Q-, B- и VS-полос СПС в молекулах бутилзамещенном фталоцианине цинка при воздействии молекул NH<sub>3</sub> не изменяется и составляет  $\lambda_m = 16$  nm для Q-полосы,  $\lambda_m = 33$  nm для B-полосы и  $\lambda_m = 20$  nm для VS2-полосы. Это можно объяснить тем, что полуширина Q- и B-полос спектров поглощения света бутилзамещенного фталоцианина цинка определяется в основном взаимодействием с молекулами THF.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R. Bonnett. Chem. Soc. Rev., 24, 19 (1995).
- [2] V.B. Loschenov, V.I. Konov, A.M. Prokhorov. Laser Phys., 10, 1188 (2000).
- [3] D. Hone, P. Walker, R. Evans-Gowing, S. FitzGerald, A. Beeby, I. Chambrier, M.J. Cook, D.A. Russell. Langmuir, 18, 2985 (2002).
- [4] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C. Wamser. JPP, 14, 759 (2010).
- [5] N. Sekar, V. Ghelot. Resonance, 15, 819 (2010).
  DOI: 10.12691/pmc-3-1-1
- [6] F.I. Bohrer, C.N. Colesniuc, J. Park, M.E. Ruidiaz, I.K. Schuller, A.C. Kummel, W.C. Trogler. Am. Chem. Soc., 131, 478 (2009).
- [7] M. Debliquy, D. Lahem, A. Bueno-Martinez, C. Caucheteur. Sensors, 18 (3), 740, 1 (2018). DOI: 10.3390/s18030740
- [8] С.И. Расмагин. Опт. и спектр., 131 (12), 1633 (2023).
  DOI: 10.61011/OS.2023.12.57397.5187-23
- [9] E. Van Faassen, H. Kerp. Sensors and Actuators B, 88, 329–333 (2003).
- [10] S.I. Rasmagin. Phys. Wave Phenomena, 31 (2), 74 (2023).
  DOI: 10.3103/S1541308X23020097
- [11] Т.Н. Могилева, И.П. Ангелов, В.Н. Мантарева, И.З. Енева, Г.М. Михеев. Химическая физика и мезоскопия, 18 (2), 281 (2016).
- [12] G. Chaidogiannos, F. Petraki, N. Glezos, S. Kennou, S. Nešpurek. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 96, 763 (2009).
- [13] R. Aroca, D. Dilella. Phys. Chem. Solids, 43 (8), 707 (1982).
- [14] А.Я. Желтов, В.П. Перевалов. Основы теории цветности органических соединений, учебн. пособие (РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2012), с. 347.
- [15] V. Kavelin, O. Fesenko, H. Dubyna, C. Vidal, T.A. Klar, C. Hrelescu, L. Dolgov. Nanoscale Research Lett., 12 (1), 197 (2017). DOI: 10.1186/s11671-017-1972-5