

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: rasmus123@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 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 В-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, *p*-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 В-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 основ-

ном 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 π -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_4H_8O) и смешанный раствор в смеси THF + водного раствора аммиака ($NH_3 + H_2O$). В полученных растворах были исследованы линейные оптические свойства. Химическую формулу бутилзамещенного фталоцианина цинка с 8 бутильными группами можно записать в общем виде $[Zn(C_{32}H_8N_8)(C_4H_9)_8]$ или в краткой форме $ZnPcBu_8$, здесь символ Pс обозначает комплекс $C_{32}H_8N_8$, т.е. усеченную молекулу фталоцианина без комплексообразователя и без 8 атомов водорода. В комплексе бутилзамещенного фталоцианина цинка ион цинка Zn^{2+} будет выступать в качестве

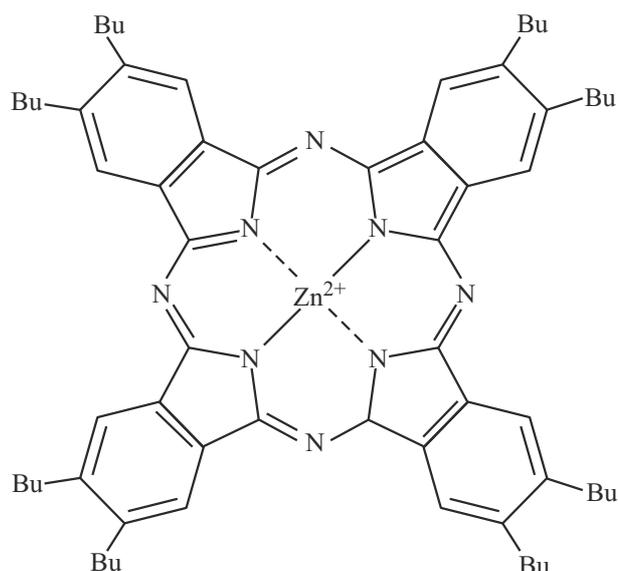


Рис. 1. Структура молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка.

комплексообразователя, а PcBu_8 — в качестве лиганда. В реальности в молекуле ZnPcBu_8 ион цинка заряжен положительно (Zn^{2+}), а лиганд заряжен отрицательно ($(\text{PcBu}_8)^{2-}$), 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 $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$ 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_8 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 тетрапорфириновое макрокольцо молекулы ZnPcBu_8 входят 6 сопряженных двойных углерод-азотных связей. Всего в молекуле бутилзамещенного фталоцианина цинка существует 38 делокализованных π -электронов: 26 на бензольных кольцах и 12 на макрокольце. Эти делокализованные π -электроны при воздействии света переходят из основного электронного состояния в возбужденные электронные состояния, и следовательно, создают Q- и B-полосы в спектрах поглощения. Также делокализованные π -электроны, переходя из возбужденного электронного состояния в основное, вызывают процесс фотолуминесценции.

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 $M = 1025 \text{ g/mol}$ навеску порошка синего цвета массой 1 mg (ZnPcBu_8) растворили в 100 ml THF. В результате получили гомогенный раствор синего цвета бутилзамещенного фталоцианина цинка в THF [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}$] с молярной концентрацией $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$. У данного раствора [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}$] в кювете объемом 200 l измерили спектры поглощения света в видимом диапазоне. Затем в раствор [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}$] был добавлен водный раствор 10% аммиака объемом 50 μl . В результате получился раствор [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$]. Для выяснения влияния молекул аммиака на линейные оптические свойства слабозаимодействующих молекул бутилзамещенного фталоцианина цинка были измерены спектры поглощения света.

Молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка, растворенного в THF при малых концентрациях порядка $10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol/l}$, находятся далеко друг от друга (очень слабое взаимодействие молекул ZnPcBu_8 между собой). Растворитель THF является полярным координирующим растворителем, поэтому молекулы THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) могут образовывать координирующие связи в большей степени с ионами цинка (Zn^{2+}) и в меньшей степени с восемью бутильными группами (C_4H_9) на концах бензольных колец. Каждая молекула ZnPcBu_8 окружена множеством молекул THF с дипольным моментом $\mu = 1.7 \text{ D}$. Взаимодействие между молекулами ZnPcBu_8 и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ происходит благодаря дипольным силам Ван-дер-Ваальса по закону $F_{d-d} = (C/R^7)$, здесь F_{d-d} — сила диполь-дипольного притяжения между молекулами ZnPcBu_8 и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, C — коэффициент, зависящий от электронной поляризуемости и потенциалов ионизации взаимодействующих молекул, R — расстояние между взаимодействующими молекулами ZnPcBu_8 и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Спектры поглощения света в растворах [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}$] и [$\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$] 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 THF. При добавлении в раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ водного раствора аммиака с дипольным моментом $\mu = 1.5 \text{ D}$ происходит взаимодействие небольших молекул аммиака NH_3 с крупными молекулами ZnPcBu_8 . Взаимодействие между молекулами ZnPcBu_8 и NH_3 происходит благодаря дипольным силам Ван-дер-Ваальса по закону $F_{d-d} = (C/R^7)$, здесь F_{d-d} — сила диполь-дипольного притяжения между молекулами ZnPcBu_8 и NH_3 , C — коэффициент, зависящий от электронной поляризуемости и потенциалов ионизации взаимодействующих молекул, R — расстояние между взаимодействующими молекулами ZnPcBu_8 и NH_3 . Молекулы NH_3 обладают донорными свойствами благодаря неподеленной паре электронов, а ионы цинка Zn^{2+} в молекулах ZnPcBu_8 обладают акцепторными свойствами по причине передачи электронов акцепторному лиганду PcBu_8 . При взаимодействии между молекулами NH_3 и ионами цинка Zn^{2+} в молекулах ZnPcBu_8 происходит передача неподеленной электронной пары NH_3 к иону цинка Zn^{2+} по донорно-акцепторному механизму. Данное взаимодействие приводит к созданию координационной связи между ионами цинка Zn^{2+} и молекулами NH_3 . Образование координационной связи $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ может приводить 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 $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$ внутри макрокольца молекулы ZnPcBu_8 , 1 координационная связь $\text{Zn}^{2+}-\text{O}$ с атомом кислорода молекулы THF $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и 1 координационная связь $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$ с атомами азота молекулы аммиака NH_3 . Отметим, что ионы цинка Zn^{2+} могут создавать максимум до 6 координационных связей, например, дополнительно 1 координационная связь над плоскостью и другая 1 координационная связь под плоскостью ZnPcBu_8 , с атомами азота или кислорода.

Присутствие в молекулах бутилзамещенного фталоцианина цинка делокализованных π -электронов приводит к заметному поглощению света в видимом диапазоне 350–1000 nm. Для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ были измерены спектры поглощения света без воздействия молекул аммиака NH_3 , и для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ — в процессе воздействия NH_3 (рис. 2). Измерения спектров поглощения света для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ проводились при температуре $t = 25^\circ\text{C}$.

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

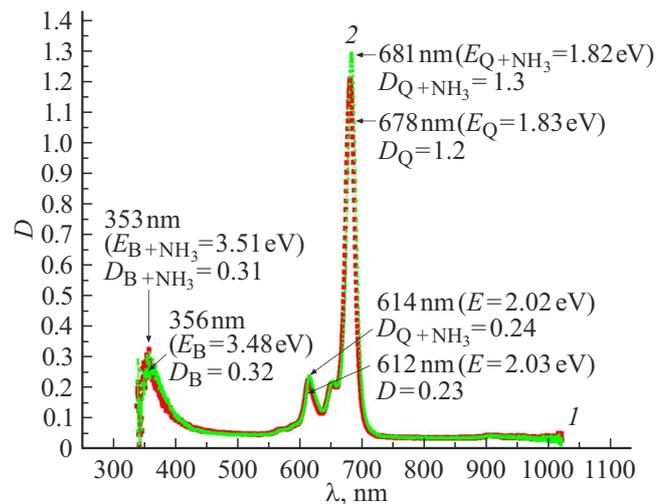


Рис. 2. Спектры поглощения света для растворов ZnPcBu_8 в оптическом диапазоне 350–1000 nm; 1 — красный спектр поглощения (раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ без воздействия аммиака), 2 — зеленый спектр поглощения (раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ при воздействии аммиака).

поглощения VS, связанный с колебательным спутником. Для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ без воздействия газа NH_3 пик Q-полосы поглощения света соответствует длине волны $\lambda_m = 678 \text{ nm}$ ($E_Q = 1.83 \text{ eV}$), пик В-полосы поглощения соответствует длине волны $\lambda_m = 353 \text{ nm}$ ($E_B = 3.51 \text{ eV}$) и пик VS соответствует длине волны $\lambda_m = 612 \text{ nm}$ ($E_B = 2.03 \text{ eV}$). Для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ при воздействии газа NH_3 пик Q-полосы поглощения света соответствует длине волны $\lambda_m = 681 \text{ nm}$ ($E_Q = 1.82 \text{ eV}$), пик В-полосы поглощения соответствует длине волны $\lambda_m = 356 \text{ nm}$ ($E_B = 3.47 \text{ eV}$) и пик VS соответствует длине волны $\lambda_m = 614 \text{ nm}$ ($E_B = 2.02 \text{ eV}$). Оптическая плотность (D) пика Q-полосы для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ равна соответственно $D_Q = 1.2$ и $D_{Q+\text{NH}_3} = 1.3$. Оптическая плотность (D) пика В-полосы для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ равна соответственно $D_Q = 0.31$ и $D_{Q+\text{NH}_3} = 0.32$. Полуширины пиков Q-полосы для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ практически совпадают и составляют $\Delta\lambda = 16 \text{ nm}$. Полуширины пиков В-полосы для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ практически одинаковы и равны $\Delta\lambda = 33 \text{ nm}$. Оптическая плотность пика Q-полосы для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ спектра поглощения при воздействии газа NH_3 увеличилась в 1.1 раза. Оптическая плотность (D) пика В-полосы спектра поглощения для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ практически не изменилась при воздействии газа NH_3 . Полуширины Q-полосы спектров поглощения для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ одинаковы и равны $\Delta\lambda = 16 \text{ nm}$. Полуширины В-полосы

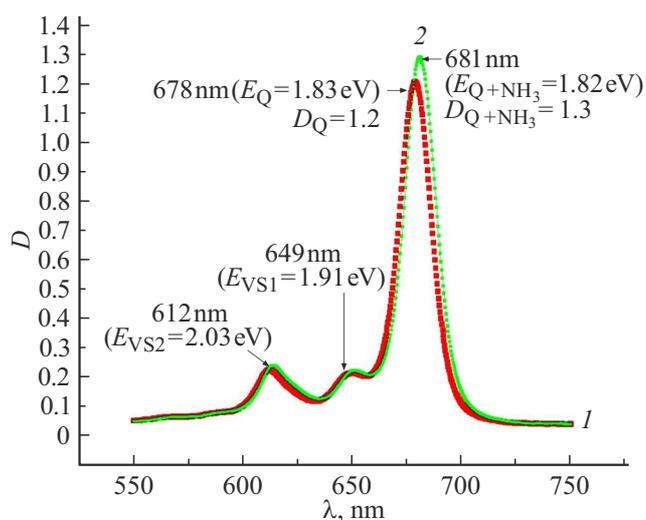


Рис. 3. Спектры поглощения света для растворов ZnPcBu_8 в оптическом диапазоне 550–750 нм; 1 — красный спектр поглощения (раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ без воздействия аммиака), 2 — зеленый спектр поглощения (раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ при воздействии аммиака).

спектров поглощения для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ практически совпадают и составляют $\Delta\lambda = 33$ нм. Отличие полуширины спектров поглощения между В- и Q-полосами составляет 17 нм, т.е. В-полоса практически в два раза шире Q-полосы. Анализируя результат воздействия аммиака на раствор $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$, можно прийти к следующим экспериментальным фактам:

- 1) произошло смещение Q- и В-полос в длинноволновую область на 3 нм;
- 2) пик оптической плотности Q-полосы спектра поглощения света (СПС) увеличилась в 1.1 раза, величина пика В-полосы СПС практически не изменилась;
- 3) полуширины Q- и В-полос СПС практически не изменились.

Поглощение света в Q-полосе с пиками $\lambda_m = 678$ и 681 нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях бензольных колец ($n = 13$) и сопряженных двойных азот-углеродных связях ($n = 6$) в макроцикле лиганда PcBu_8 . Здесь n — число сопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$. Для более детального анализа Q-полосы бутилзамещенного фталоцианина цинка добавлен график спектра поглощения в оптическом диапазоне 550–750 нм (рис. 3).

Пики поглощения с длинами волн $\lambda_m = 678$ и 681 нм (Q-полоса) в растворах $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ соответствуют электронному переходу с НОМО $1a_{1u}(\pi)$ на ЛУМО $1e_g(\pi^*)$, здесь НОМО — высшая заполненная молекулярная орбиталь, ЛУМО — нижняя свободная молекулярная орбиталь, π — электроны в основном состоянии, π^* — электроны в возбужденном состоянии). Для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ энергетический интервал

между основным состоянием НОМО и возбужденным состоянием ЛУМО составляет $E_{\text{НОМО-ЛУМО}} = 1.83$ eV (или E_Q). Для раствора $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ энергетический интервал между основным состоянием НОМО и возбужденным состоянием ЛУМО составляет $E_{\text{НОМО-ЛУМО}} = 1.82$ eV (или $E_{Q+\text{NH}_3}$). Для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ разница энергетических интервалов составляет $E_Q - E_{Q+\text{NH}_3} = 0.01$ eV, что соответствует энергии валентных колебательных уровней $\text{C}=\text{N}$. Данный электронный переход происходит с синглетного основного электронного состояния S_0 на валентные колебательные уровни $\text{C}=\text{N}$ синглетного первого возбужденного состояния S_1 . Следовательно, в процессе воздействия молекул аммиака на молекулы ZnPcBu_8 поглощение света происходит на более низкий колебательный уровень $\text{C}=\text{N}$ синглетного первого возбужденного состояния S_1 .

Поглощение света в В-полосе с пиками $\lambda_m = 353$ и 356 нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях пирольных колец ($n = 6$), т.е. излучение возбуждает 12 π -электронов в молекуле ZnPcBu_8 . Пики поглощения с длинами волн $\lambda_m = 353$ и 356 нм (В-полоса) в растворах $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ соответствуют электронному переходу с НОМО-1 $1a_{2u}(\pi)$ на ЛУМО $1e_g(\pi^*)$. Для растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ разница энергетических интервалов составляет $E_B - E_{B+\text{NH}_3} = 0.04$ eV, что соответствует уменьшению энергии валентных колебательных уровней $\text{C}=\text{C}$ [13,15]. Колебательный уровень $\text{C}=\text{C}$ 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_0 на валентные колебательные уровни $\text{C}=\text{C}$ синглетного второго возбужденного уровня S_2 . Следовательно, можно предположить, что при воздействии молекул аммиака на молекулы ZnPcBu_8 поглощение света происходит на более низкий колебательный уровень $\text{C}=\text{C}$ синглетного второго возбужденного уровня S_2 . Основные параметры СПС растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ без- и при воздействии молекул газа приведены в таблице.

Таким образом, в результате анализа СПС исходного и смешанного растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ мы пришли к следующим экспериментальным результатам:

- 1) в смешанном растворе $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ при воздействии молекул аммиака на молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка оптическая плотность (D) пика Q-полосы увеличивается в 1.1 раза, D пика В-полосы практически не изменяется. Можно предположить, что рост оптической плотности пика Q-полосы при воздействии молекул аммиака вызван увеличением вероятности электронного перехода НОМО $1a_{1u}(\pi)$ ЛУМО $1e_g(\pi^*)$ или ростом поглощения фотонов

Параметры спектров поглощения света растворов $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ без- (индекс „1“) и при (индекс „2“) воздействии молекул NH_3

Параметры	Длина волны пика, nm	Полуширина пика, nm	Смещение пика, nm	Энергия электронного перехода, eV	Смещение уровня энергии, eV	Оптическая плотность D	Отношение D_2/D_1
Раствор 1 $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ без NH_3							
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 $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ с NH_3							
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	

более низко расположенным колебательным уровнем $\text{C}=\text{N}$ первого возбужденного состояния S_1 ;

2) полуширина СПС Q- и В-полос в исходном $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и смешанном $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ растворах одинакова. Следовательно, взаимодействие молекул аммиака NH_3 с молекулами бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPcBu_8 не приводит к дополнительному уширению СПС. Поэтому можно предположить, что полуширина СПС определяется в основном взаимодействием молекул THF $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ с молекулами бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPcBu_8 , 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 В-полосы. Такое небольшое уменьшение энергии характерно для колебательных переходов возбужденных синглетных уровней S_1 и S_2 . Можно предположить, что при поглощении света в процессе воздействия молекул аммиака π -электроны молекулы бутилзамещенного фталоцианина цинка безызлучательно переходят с высокого на более низкий колебательный уровень, который обусловлен валентными колебаниями сопряженными двойными связями $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$.

Заключение

В работе создали растворы $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ 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 $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF}]$ и $[\text{ZnPcBu}_8 + \text{THF} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ без и при воздействии молекул аммиака можно сделать следующие заключения:

1. Энергия $E_{\text{НОМО}} - \text{ЛУМО}$ энергетической щели Q-полосы бутилзамещенного фталоцианина цинка равна $E_Q = 1.83 \text{ eV}$ и уменьшается до $E_{Q+\text{NH}_3} = 1.82 \text{ eV}$ при воздействии молекул NH_3 . Уменьшение энергии можно объяснить электронным переходом с основного синглетного состояния S_0 на более низкий колебательный уровень $\text{C}=\text{N}$ синглетного первого возбужденного состояния S_1 . Оптическая плотность D пика Q-полосы СПС при воздействии молекул NH_3 увеличивается в 1.1 раза по сравнению с D без воздействия NH_3 .

2. Энергия E_V электронного перехода, характерная для В-полосы бутилзамещенного фталоцианина цинка, равна 3.51 eV и уменьшается до значения $E_{V+\text{NH}_3} = 3.48 \text{ eV}$ при воздействии молекул NH_3 . Уменьшение энергии можно объяснить электронным переходом

дом с основного синглетного состояния S_0 на более низкий колебательный уровень C=C синглетного второго возбужденного состояния S_2 . Оптическая плотность (D) пика В-полосы спектра поглощения света при воздействии газа NH_3 практически не изменяется по сравнению с D без воздействия NH_3 .

3. Полуширина пиков Q-, В- и VS-полос СПС в молекулах бутилзамещенном фталоцианине цинка при воздействии молекул NH_3 не изменяется и составляет $\lambda_m = 16$ nm для Q-полосы, $\lambda_m = 33$ nm для В-полосы и $\lambda_m = 20$ nm для VS2-полосы. Это можно объяснить тем, что полуширина Q- и В-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. Мангарева, И.З. Енева, Г.М. Михеев. Химическая физика и мезоскопия, **18** (2), 281 (2016).
- [12] G. Chaidogiannos, F. Petraki, N. Glezos, S. Kennou, S. Nešpúrek. 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