ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 843–849

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.28:535.343

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ Al-ФТАЛОЦИАНИНА В СИЛИКАТНОМ НАНОРЕАКТОРЕ

© 2023 г. С. М. Арабей[a],*, И. В. Станишевский[a], Т. А. Павич[b], С. В. Слонская[a]

[a] *Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь*

[b] *Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

**e-mail: serguei.arabei@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.
После доработки 21.11.2022 г.
Принята к публикации 27.11.2022 г.

Исследована эволюция электронных спектров поглощения замещенного Al-фталоцианина, внедренного в нанопористую силикатную гель-матрицу. Разложение контура длинноволновой *Q*-полосы поглощения молекул на фойгтовские компоненты выявило зависимость формирования разных типов примесных центров в нанопорах матрицы, как твердотельном нанореакторе, от времени сушки матрицы. Обсуждаются возможные механизмы влияния внутренней структуры синтезированного силикатного материала в процессе перехода от золя до высушенного ксерогеля на спектральные свойства примесных молекул фталоцианина. Рассмотрены модели взаимодействия молекул примеси с поверхностью нанопор матрицы в процессе сушки и выяснены особенности эволюции образующихся примесных центров.

Ключевые слова: металлофталоцианин, золь–гель-матрица, нанореактор, примесный центр, электронные спектры поглощения, фойгтовские компоненты полосы

DOI: 10.31857/S004445372306002X, **EDN:** JHHYBD

Силикатные матрицы, полученные золь–гель-синтезом [1], т.е. путем гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС), являются твердотельными материалами с развитой системой нанопор. Заполнение наноразмерных полостей растворами органических молекул, приводит к тому, что в ограниченном объеме усиливается взаимодействие примесных молекул с поверхностью нанопор, приводящее к значительным изменениям их химических и физических свойств по сравнению с гомогенным раствором. В работе [2] показано, что алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного фиалоцианина (тетра-(3-фенилтио)-фталоцианин гидроксиалюминий – $(PhS)_4$-PcAlOH), внедренный в силикатную матрицу методом прямого золь–гель-синтеза испытывает существенный гипсохромный сдвиг *Q*-полосы по мере сушки матрицы с сохранением флуоресцентной мономерной формы. Отметим, что $(PhS)_4$-PcAlOH ранее исследовался в составе солнечной ячейки, как компонент адсорбированный на нанокристаллическом TiO_2 пленочном электроде, обеспечивающий сенсибилизацию фотоиндуцированного переноса электронов в ближней ИК-области [3], использовался в качестве компонента многопереходных полимерных солнечных элементов [4], а также был изучен в пленке поливинилового спирта [5, 6]. Перспектива практических применений твердотельных материалов, окрашенных мономерными формами $(PhS)_4$-PcAlOH, стимулировала спектральные исследования эволюции допированной коллоидно-силикатной ТЭОС-системы при ее переходе от состояния золя до прозрачной твердой ксерогельной матрицы и ее дальнейшей сушки. Применение методов молекулярной спектроскопии и численных расчетов позволило изучить эволюцию формирования разных типов примесных центров в нанопорах силикатной матрицы, выступающих в качестве твердотельного нанореактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилтиозамещенный Al-фиалоцианин (Aldrich Chemical Company) как тетра-(3-фенилтио)-фталоцианин алюминия хлорид ($(PhS)_4$-PcAlCl) использовался без дополнительной очистки. Как показано в [7], на стадии синтеза и очистки металлофталоцианинов, а также в процессе приготовления рабочих растворов, т.е. при использовании неосушенных растворителей, протекает процесс их гидролиза, приводящий к замещению анионного лиганда Cl^- центрального иона метал-

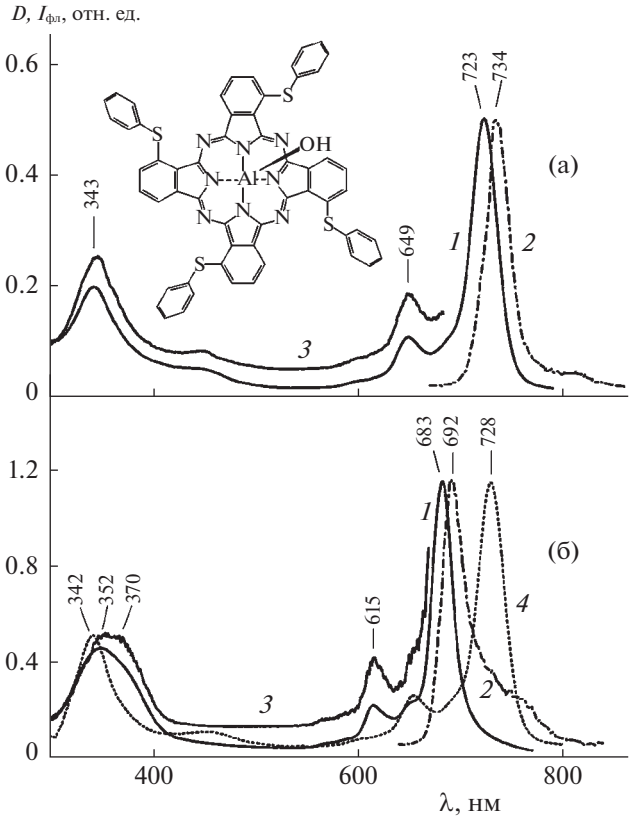


Рис. 1. Спектры поглощения (*1*), флуоресценции при $\lambda_{возб}$ = 343 нм (*2*) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{рег}$ = 735 нм (*3*) $(PhS)_4$-PcAlOH в ДМФА при 298 K (а). Спектры поглощения (*1*), флуоресценции при $\lambda_{возб}$ = = 353 нм (*2*) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{рег}$ = = 693 нм (*3*) $(PhS)_4$-PcAlOH в ТЭОС-матрице при 298 K после 49 суток сушки; спектр поглощения (*4*) $(PhS)_4$-PcAlOH в смеси этанол : вода : формамид : соляная кислота (5 : 5 : 5 : 0.1 моль) (б). На вставке изображена молекулярная структура $(PhS)_4$-PcAlOH.

ла на OH-группу. Можно было полагать, что ион алюминия используемого металофталоцианина также подвергается аналогичному процессу "перелигандирования", поэтому в работе исследуемый фталоцианин обозначен как $(PhS)_4$-PcAlOH. Молекулярная структура $(PhS)_4$-PcAlOH изображена на вставке рис. 1а.

Силикатная нанопористая матрица получена классическим методом золь-гель-синтеза, сводящимся к образованию золя из ТЭОС – $(C_2H_5O)_4Si$ – путем его гидролиза и поликонденсации [7, 8]. Для синтеза использован коммерческий ТЭОС (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Исходная реакционная смесь представляла собой смесь компонентов с молярным соотношением – ТЭОС : этанол : вода : формамид = 1 : 5 : 5 : 5 моль. Введение в исходную смесь формамида обеспечило получение силикатных матриц без растрескивания при их сушке, при этом он отрицательно не влиял на процесс гидролиза и поликонденсации. Для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлялось ~0.1 моль соляной кислоты. При этом молекулы ТЭОС в реакционной среде претерпевают процесс обменного взаимодействия с водой, когда этоксигруппы $-OC_2H_5$ замещаются на гидроксильные –OH. Полный гидролиз одной молекулы ТЭОС требует четыре молекулы воды и реакция описывается следующим уранением:

$$(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH.$$

Реакционная смесь перемешивалась в течение 4 ч до образования высокодисперсного коллоидного раствора. Полученный золь, представляющий двухфазную твердо-жидкостную систему, содержащую гидратированные частицы $Si(OH)_4$, разливали в пластиковые кюветы и добавляли насыщенный раствор $(PhS)_4$-PcAlOH в диметилформамиде (ДМФА) при следующем объемном соотношении компонентов – 3 мл золя : 50 мкл насыщенного раствора фталоцианина. Кюветы плотно закрывались герметизирующей пленкой Parafilm M и оставляли при комнатной температуре в темноте. Процесс перевода золя в гель обеспечивался реакцией поликонденсации (протекала одновременно с процессом гидролиза), когда образованные гидратированные силикатные тетраэдры взаимодействуют между собой посредством силанольных групп ≡Si–OH с образованием силоксановых мостиков ≡Si–O–Si≡:

$$\equiv Si{-}OH + HO{-}Si\equiv \rightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2O,$$

и формируют твердую аморфную пространственную сетку.

Параллельно с этим возможно взаимодействие силанольных групп с этоксигруппами, в результате чего образуются аналогичные силоксановые связи, но уже с выделением спирта:

$$\equiv Si{-}OC_2H_5 + HO{-}Si\equiv \rightarrow$$
$$\rightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + C_2H_5OH.$$

В итоге, низкотемпературные процессы гидролиза и поликонденсации приводят к образованию в течение двух суток твердой нанопористой силикатной матрицы – материала высокого оптического качества, нанопоры которого заполнены многокомпонентным раствором, содержащим молекулы $(PhS)_4$-PcAlOH. Силикатная матрица представляет собой нанопористый полимерный кремний-кислородный каркас (атомы кремния, соединенные силоксановыми связями ≡Si–O–Si≡) с объемной нанопористой структурой и большой площадью поверхности, покрытой множеством силанольных групп ≡Si–OH. На основании того, что синтезируемый силикатный материал

имеет нанопористую структуру, его относят к классу наноматериалов.

После образования силикатной гель-матрицы, ее структура и свойства продолжают изменяться в течение времени – система проходит стадии созревания и сушки. С целью удаления из нанопор матрицы жидких компонентов (воды, этанола, формамид, ДМФА) в покрывающей пленке формировали отверстие диаметром ~1 мм и гель-матрицы длительное время (до 70 сут) выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сушки приводил к заметному уменьшению объема геля, в результате чего силикатные матрицы претерпевают усадку до ~35% от исходного объема.

Измерения электронных спектров поглощения проводились на спектрофотометре PB 2201B (ЗАО "Солар", Беларусь). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции получены на спектрофлуориметре СМ 2203 ("Солар", Беларусь). Все измерения выполнены при комнатной температуре. Выводы об образовании новых типов примесных центров $(PhS)_4$-PcAlOH в силикатном нанореакторе основывались на результатах анализа спектрального положения, профиля и полуширины длинноволновой *Q*-полосы поглощения, как наиболее чувствительной к состоянию π-электронной системы макроцикла. Структура контура *Q*-полосы $(PhS)_4$-PcAlOH на разных этапах сушки матрицы анализировалась численными методами путем его разложения на фойгтовские компоненты. Для предполагаемого числа компонент (от трех до шести) их параметры (интенсивность, положение максимума и полуширина) определялись с помощью оригинальных скриптов, реализованных на языках известных математических пакетов [9, 10]. Скрипты содержали встроенные в пакеты и литературные апробированные процедуры [11–13], основанные на хорошо известных градиентных (Левенберга–Марквардта) и безградиентных (Нелдера–Мида) алгоритмах оптимизации. С целью увеличения вероятности нахождения глобальных оптимальных решений расчеты многократно повторялись (типично, сотни и тысячи раз) с рандомизацией всех начальных значений оптимизируемых параметров. Далее полученные результаты оценивались статистически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH в ДМФА (рис. 1а, спектр *1*) и силикатной ТЭОС-матрице высушенной в течение 49 сут (рис. 1б, спектр 1), имеют вид, характерный для спектров поглощения металлофталоцианинов. Спектр поглощения в ДМФА имеет интенсивную *Q*(0–0)-полосу при 723 нм, которая соответствует переходам в дважды вырожденное электронное состояние. Более слабые полосы в области 600–700 нм являются генетическими ей электронно-колебательными полосами. Полосу в ближней УФ-области при 343 нм (*B*-полоса) по аналогии с металлопорфиринами называют полосой Соре. Полоса низкой интенсивности в области 400–480 нм соответствует n–π^*-переходам, ориентированным почти перпендикулярно плоскости макроцикла [14]. Как видно из рис. 1б (спектр *1*) полосы поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH в высушенной нанопористой силикатной матрице претерпевают существенные спектральные смещения (например, *Q*-полоса смещена гипсохромно на 40 нм), с сохранением общего вида спектра.

При возбуждении в полосу Соре наблюдается интенсивная флуоресценция $(PhS)_4$-PcAlOH как в ДМФА (рис. 1а, спектр *2*), так и в ТЭОС-матрице (рис. 1б, спектр *2*). Подобие спектров возбуждения флуоресценции (рис. 1а,б, спектры *3*) спектрам поглощения свидетельствует о мономерной форме $(PhS)_4$-PcAlOH в растворе и в силикатной матрице.

Эволюция коллоидно-силикатной системы от состояния золя до прозрачной нанопористой твердой силикатной матрицы представляет собой сложный процесс испарения жидких компонент реакционной смеси из нанопор, усадку и увеличение ее механической прочности. Как показал эксперимент, эти процессы существенно влияют на спектральные свойства примесных молекул $(PhS)_4$-PcAlOH. На рис. 2 (спектр *1*) изображена длинноволновая полоса поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH в силикатной гель-матрице, зарегистрированная после 4 сут с момента формирования твердого каркаса. По отношению к раствору в ДМФА наблюдается незначительный (~1 нм) батохромный сдвиг *Q*-полосы (724 нм), обусловленный многокомпонентным составом жидкой среды, заполняющей нанопоры. В процессе сушки матрицы исследуемая полоса испытывает как спектральный гипсохромный сдвиг, так и заметную трансформацию ее контура (рис. 2, спектры *1*–*4*). Видно, что после 49 сут сушки (спектр *4*) гипсохромный сдвиг полосы достигает $\Delta\lambda \approx 41$ нм ($\Delta\nu \approx 820$ см$^{-1}$). При этом вид спектра поглощения и наблюдаемая интенсивная флуоресценция свидетельствуют о сохранении мономерной формы примесных молекул, т.е. молекулы $(PhS)_4$-PcAlOH не взаимодействуют друг с другом. Более длительная сушка (более 50 сут) не влияет на спектральное положение и форму полос.

Зависимость положения максимума *Q*-полосы поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH от длительности сушки силикатной матрицы имеет характерный S-образный вид (вставка рис. 2), который является индикатором изменения состояния системы. В данном случае S-кривая свидетельствует о пе-

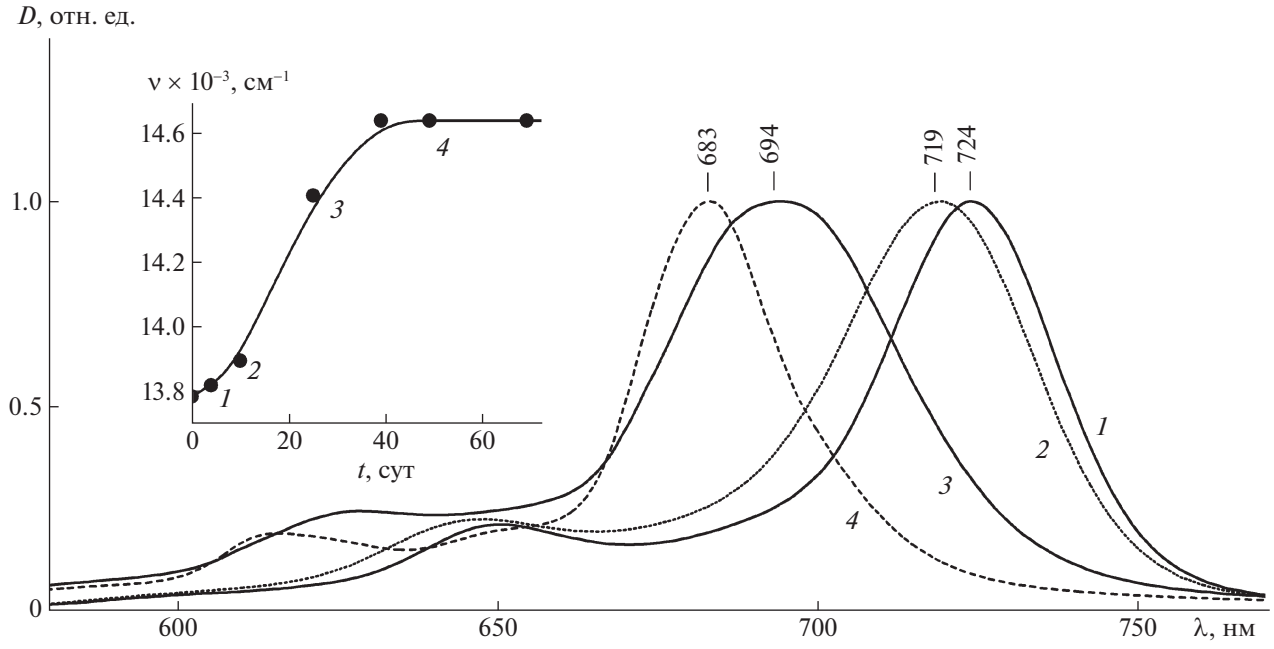


Рис. 2. Длинноволновая область спектра поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH в ТЭОС-матрице после 4 (*1*), 10 (*2*), 25 (*3*) и 49 (*4*) сут сушки ксерогеля. На вставке – зависимость положения максимума *Q*-полосы поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH от длительности сушки ксерогеля.

реходе системы из одного спектрального состояния в другое, т.е. указывает на временной процесс структурных перестроек примесных центров в силикатном нанопористом материале. Поскольку химические превращения осуществляются произвольно в полостях наноразмерного масштаба (нанопорах), то они играют роль нанореакторов, где формируются качественно новые состояния примесных молекул.

В работах [15, 16] установлено, что тетра-краун-фталоцианинат Al(III) способен взаимодействовать с анионами OH^- и F^- в различных органических средах с образованием шестикоординированного комплекса с двумя аксиально связанными ионами. Такие комплексы проявляют гипсохромный сдвиг спектров поглощения и имеют интенсивную флуоресценцию. В настоящей работе выполнен тестовый эксперимент по исследованию спектра поглощения смеси этанол : вода : формамид : соляная кислота (соотношение 5 : 5 : 5 : 0.1 моль) с добавкой $(PhS)_4$-PcAlOH в ДМФА, т.е. аналога реакционной смеси (без ТЭОС), используемой для синтеза силикатной матрицы. Раствор хранился в темноте для исключения фотопревращений при комнатной температуре и показал стабильность спектра поглощения в течение 20 сут. Спектр изображен на рис. 1б (спектр *4*), из которого видно, что *Q*-полоса сдвинута батохромно (728 нм) относительно полосы в ДМФА (723 нм). На S-образной кривой этому положению максимума *Q*-полосы соответствует “0” точка – максимум *Q*-полосы в первые часы после формирования силикатного каркаса гель-матрицы.

Для установления связи временного гипсохромного спектрального сдвига максимума *Q*-полосы поглощения, а также изменения формы ее контура, с механизмами и эволюцией взаимопревращений примесных центров формирующих данную полосу, было выполнено разложение контура на фойгтовские компоненты и определены их параметры для разных этапов сушки. Результаты разложения представлены на рис. 3.

На начальной стадии процесса сушки (до 10 сут) смещение максимума длинноволновой полосы поглощения незначительное (рис. 2). Предположительно смещение вызвано уплотнением структуры геля и частичным вытеснением жидких компонент из нанопор матрицы. При сушке до 20–25 сут гипсохромный сдвиг *Q*-полосы достигает ~30 нм, что может быть связано с интенсивным испарением растворителей (вода, этанол, формамид, ДМФА) из нанопор матрицы и, как следствие, с разрушением исходной сольватной оболочки молекул $(PhS)_4$-PcAlOH. При этом, как показывают результаты разложения контура, возникает новая спектральная форма, гипсохромно сдвинутая до $\lambda_{max} \approx 699$ нм (рис. 3а–г, кривые *3*), максимальное содержание которой наблюдается после 25 сут сушки (рис. 3в). Можно полагать, что эта спектральная форма соответ-

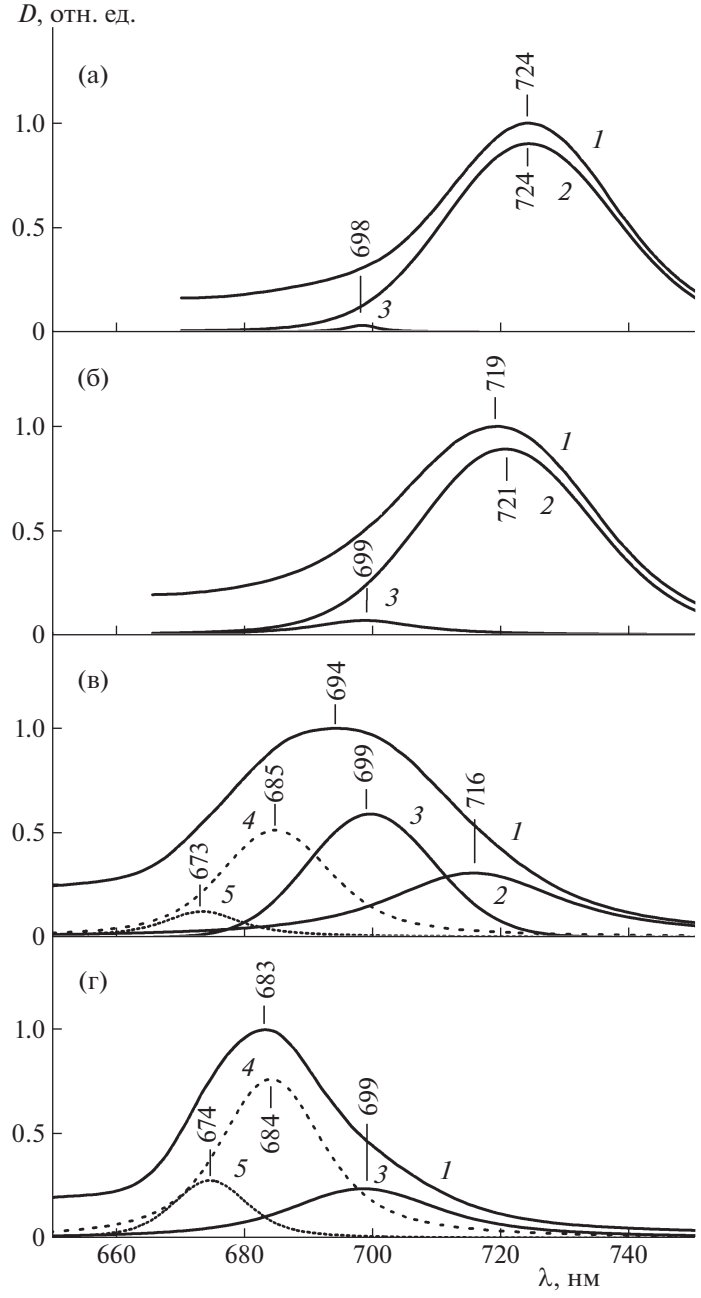


Рис. 3. Разложение длинноволновой полосы поглощения $(PhS)_4$-PcAlOH в силикатном ксерогеле (кривые *1*) на фойгтовские компоненты (кривые *2*–*5*) после 4 (а), 10 (б), 25 (в) и 49 (г) сут сушки материала.

ствует молекулам $(PhS)_4$-PcAlOH в относительно свободном состоянии (аналог газообразной фазы), поскольку поры матрицы уже практически полностью очищены от жидких компонентов (возможно, за исключением формамида, температура кипения которого достаточно высокая) и эффективно проявляются сорбционные свойства поверхности нанопор. Подтверждением этому служит исчезновение исходной спектральной формы (рис. 3а–г, кривые *2*) как результат деструкции ее исходного сольватного окружения в нанопорах матрицы. Аналогичное спектральное поведение наблюдается, например, для молекул свободного основания фталоцианина, *Q*-полоса поглощения которого в жидком хинолине и в 1-хлорнафталине расположена при 698 нм [17], тогда как в статической газовой фазе она смещена до 686 нм [18], а в сверхзвуковой свободной струе до 661 нм [19]. Удаление сольватного слоя, который обусловлен (сформирован) слабыми физиче-

скими ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями молекул примеси и растворителя, не изменяет химическую структуру $(PhS)_4$-PcAlOH.

Одновременно с поцессом удаления из нанопор жидких продуктов гидролиза происходит уплотнение структуры нанопористой матрицы, приводящее к значительному уменьшению размеров пор. При этом свободные молекулы $(PhS)_4$-PcAlOH приближаются к поверхности нанопор, взаимодействуют с ней, что дает начало формированию новых типов примесные центры. Как показывают результаты разложения *Q*-полосы поглощения, уже после 25 сут сушки (рис. 3в) в сложном контуре полосы появляются две заметные компоненты при 685 и 673 нм (кривые *4* и *5*, соответственно). Дальнейшая сушка матрицы, приводящая к образованию ксерогеля, показывает, что эти компоненты усиливаются с одновременным ослаблением компоненты *3* (рис. 3г). Образование, накопление и стабилизация новых спектральных форм при 684 и 674 нм (рис. 3г, кривые *4* и *5*) можно связать с процессами химического взаимодействия молекул $(PhS)_4$-PcAlOH с реакционными центрами поверхности нанопор силикатной матрицы. По мере заполнения таких реакционных центров скорость спектрального смещения экспериментальной многокомпонентной *Q*-полосы замедляется, и S-образная кривая после 40 сут сушки достигает стационарного состояния (см. вставку рис. 2).

По аналогии с поверхностью кремнезема [20, 21], можно полагать, что поверхность нанопор силикатной матрицы имеет два типа центров химической адсорбции примеси – координационно ненасыщенные атомы Si силоксановых ≡Si–O–Si≡ групп и гидроксилы силанольных ≡Si–OH-групп. В [20, 21] предполагается, что поверхностные атомы металлов, обладающие координационной ненасыщенностью, являются центрами химической адсорбции. В частности, атомы кремния имеют свободные 3*d*-орбитали, которые могут акцептировать (участвовать в образовании донорно-акцепторной связи) неподеленную пару *p*-электронов внешней электронной оболочки ($3s^2 3p^4$) атома серы примесной молекулы $(PhS)_4$-PcAlOH. Таким путем образуется новый тип примесных центров молекул $(PhS)_4$-PcAlOH при их взаимодействии с кремний-кислородным каркасом матрицы. В этом случае можно утверждать, что пористая структура наноразмерного масштаба золь-гель-матрицы выступает в качестве нанореактора, в котором образуются новые химические связи с примесными мономерными молекулами.

При увеличении концентрации молекул $(PhS)_4$-PcAlOH у поверхности нанопор (по мере сушки матрицы) аксиальные анионные OH-лиганды металлофталоцианина могут участвовать в образовании других по природе типов примесных центров. Аксиальные OH-лиганды примесных молекул способны вступать в реакцию конденсации с изолированными поверхностными силанольными H–O–Si≡$_{матр}$-группами, связываясь через кислородный мостик с поверхностью нанопор силикатного каркаса и выделяя молекулы H_2O:

$$(PhS)_4\text{-PcAl–O–H} + \text{H–O–Si}\equiv_{матр} \rightarrow$$
$$\rightarrow (PhS)_4\text{-PcAl–O–Si}\equiv_{матр} + H_2O.$$

Такие механизмы взаимодействия с поверхностью имеют химическую природу, поскольку образуется новая химическая связь между примесью и матрицей. При этом структурные изменения не приводят к агрегации примесных молекул.

Как отмечалось в [2], отдельные молекулы $(PhS)_4$-PcAlOH способны участвовать и в реакции поликонденсации алкоксисиланов на начальной стадии формирования трехмерной силикатной сетки, когда гидратированные силикатные тетраэдры взаимодействуют с аксиальным OH-лигандом молекулы, в результате чего Al-фталоцианин образует единый каркас с полимерным силикатным материалом и располагается на поверхности нанопор в виде бокового заместителя.

Можно полагать, что количественное заселение разных типов примесных центров на поверхности нанопор зависит и от процесса дегидратации поверхности во время сушки, который протекает путем конденсации близкораположенных силанольных групп с образованием новой прочной силоксановой связи и выделением воды:

$$_{матр}\text{≡Si–OH} + \text{H–O–Si}\equiv_{матр} \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{≡Si–O–Si≡} + H_2O,$$

увеличивая количество центров химической адсорбции первого типа и уменьшая второго.

Анализ полуширин фойгтовских компонент косвенно подтверждает предложенный механизм превращений примесных молекул $(PhS)_4$-PcAlOH в силикатном нанореакторе. Так, полуширина длинноволновой фойгтовской компоненты *Q*-полосы (рис. 3а–г, кривые *2*) имеет величину $\Delta\nu \approx 600$ см$^{-1}$, что характерно для неоднородного уширения спектральных полос молекул в жидком растворе. По мере разрушения сольватной оболочки (сушка матрицы), $\Delta\nu$ уменьшается до ~500 см$^{-1}$ – молекулы, находясь в объеме нанопор, переходят в свободное парообразное состоянии (рис. 3а–г, кривые *3*). При взаимодействии молекул $(PhS)_4$-PcAlOH с поверхностью нанопор образуются коротковолновые примесные центры, неоднородное уширение полос которых уменьшается до ~400 см$^{-1}$ и ~300 см$^{-1}$ (рис. 3а–г, кривые *4* и *5* соответственно). Уменьшение $\Delta\nu$ для коротковолновых фойтовских компонент мо-

жет быть связано с тем, что любой активный центр поверхности нанопор (силанольные и силоксановые группы) может взаимодействовать только с одной молекулой $(PhS)_4$-PcAlOH, в результате чего поверхность покрывается одним слоем примесных молекул. Поскольку в силикатной матрице имеет место диапазон размеров нанопор (в этом смысле их поверхность неоднородна), то активные центры не являются абсолютно независимыми друг от друга. В результате неоднородное уширение спектральных полос адсорбированных на поверхности молекул полностью не снимается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция электронных спектров поглощения молекул Al-фталоцианина, внедренных в нанопористую силикатную гель-матрицу. Спектральное положение максимума *Q*-полосы поглощения в зависимости от времени сушки матрицы описывается S-образной кривой, которая отражает эволюционный переход от состояния примесных молекул в объеме нанопор, до их взаимодействия с силикатным каркасом. Разложение контура *Q*-полосы на фойгтовские компоненты показало временную зависимость формирования разных типов примесных центров в нанопорах матрицы, выступающих в качестве твердотельного нанореактора. Длинноволновый участок S-кривой отражает процесс деструкции сольватной оболочки примесных молекул фталоцианина, а коротковолновый – взаимодействие молекул с поверхностью нанопор, приводящее к формированию устойчивых во времени спектральных форм. Рассмотрены возможные механизмы взаимодействия примесных молекул $(PhS)_4$-PcAlOH с поверхностью нанопор неорганического силикатного каркаса при переходе от золя к высушенному ксерогелю, а также обсуждается природа образующихся примесных центров.

Авторы выражают благодарность профессору Орсэйского института молекулярных наук Claudine CREPIN-GILBERT (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, France) за предоставление Al-фталоцианина и плодотворное обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф21МС-017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hench L.L., West J.K.* // Chem. Rev. 1990. V. 90. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1021/cr00099a003
2. *Арабей С.М., Павич Т.А., Станишевский И.В., Crepin C.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2022. Т. 89. № 2. С. 145. https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-145-152
3. *Komori T., Amao Y.* // J. Porph. Phthal. 2003. V. 7. № 2. P. 131. https://doi.org/10.1142/S1088424603000185
4. *Anctil A., Landi B.J., Raffaelle R.P.* // 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: (PVSC 2009); Philadelphia, Pennsylvania, USA, 7–12 June 2009 / 2009. P. 1344.
5. *Frackowiak D., Wiktorowicz K., Planner A. et al.* // Intern. J. Photoenergy. 2002. V. 4. № 2. P. 51. https://doi.org/10.1155/S1110662X02000090
6. *Frackowiak D., Ion R.-M., Waszkowiak A.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 51. P. 13154. https://doi.org/10.1021/jp0212592
7. *Павич Т.А., Арабей С.М., Соловьев К.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2018. Т. 85. № 1. С. 5.
8. *Павич Т.А., Станишевский И.В., Кожич Д.Т. и др.* // Там же. 2020. Т. 87. № 4. С. 611
9. Matlab. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Matlab.
10. Scilab. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab.
11. *Abrarov S.M., Quine B.M.* // Appl. Mathem. Comput. 2011. V. 218. № 5. P. 1894. https://doi.org/10.1016/j.amc.2011.06.072
12. *Abrarov S.M., Quine B.M.* // arXiv:1205.1768v1 [math.NA]. 2012. https://doi.org/10.48550/arXiv.1205.1768.
13. *Gao F., Han L.* // Comput. Optim. Appl. 2012. V. 51. № 1. P. 259. https://doi.org/10.1007/s10589-010-9329-3
14. *Waszkowiak A., Frackowiak D., Wiktorowicz K., Miyake J.* // Acta Biochim. Pol. 2002. V. 49. № 3. P. 633. https://doi.org/10.18388/abp.2002_3772
15. *Lapkina L.A., Konstantinov N.Yu., Larchenko V.E. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. P. 859. https://doi.org/10.1142/S108842460900005X
16. *Лапкина Л.А., Киракосян Г.А., Ларченко В.Е. и др.*// Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 179. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020075
17. *Lever A.B.P.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965. V. 7. P. 27. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60314-3
18. *Eastwood D., Edwards L., Gouterman M., Steinfeld J.* / J. Mol. Spectrosc. 1966. V. 20. № 4. P. 381. https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90009-9
19. *Fitch P.S.H., Haynam C.A., Levy D.H.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 3. P. 1064. https://doi.org/10.1063/1.440278
20. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.
21. *Киселев В.Ф.* / Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 124.