

02; 11

© 1991

ПРОЯВЛЕНИЕ „МАТРИЧНОЙ ПАМЯТИ“
В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

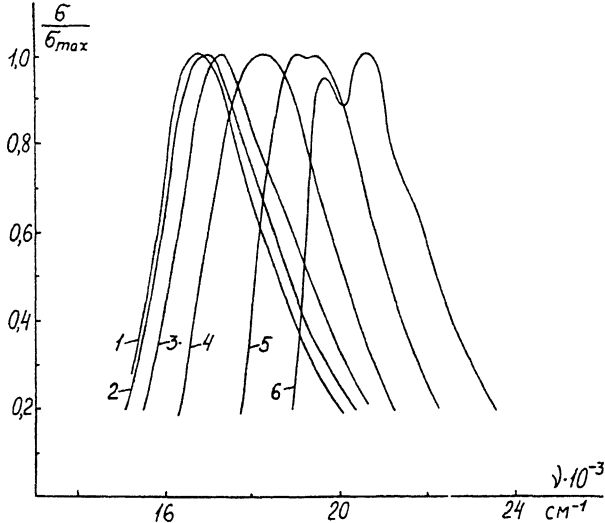
В.Н. Бегер, А.В. Сечкарев

Микрогетерогенные среды, построенные на основе молекул органических красителей, адсорбированных в пористых силикатных стеклах, являются перспективными материалами, находящими широкое применение в прикладной оптике [1]. Исследование спектральных характеристик таких сред привело к обнаружению ряда качественных отличий свойств молекул красителей в условиях адсорбции по сравнению с растворами [2-4].

В настоящей работе исследовано влияние растворителя на спектральные свойства адсорбированных молекул при их введении в пористое стекло из растворов и установлено, что особенности спектров адсорбатов, полученных адсорбцией из различных растворителей, сохраняются и после удаления растворителя из пор. На рисунке на примере оксазина 17 показана трансформация спектра адсорбата с изменением растворителя, использованного для введения красителя в пористое стекло.

Известно, что при переходе молекулы из раствора в адсорбированное состояние возможен как батохромный, так и гипсохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции. Сдвиг электронных спектров обусловлен изменением взаимодействия молекулы с ее локальным окружением и проявляется в тех случаях, когда энергия этого взаимодействия для возбужденной и невозбужденной молекулы различна [5]. Очевидно, что межмолекулярное взаимодействие при адсорбции неоднородной поверхностью приведет к неоднородному уширению спектров. Действительно, неоднородное уширение спектров красителей, адсорбированных в пористом стекле, проявляется в батохромном сдвиге их полос флуоресценции при переходе от стоковского возбуждения к антистоксову [6, 7]. Неоднородность поверхности связана с немонодисперсностью размеров пор и с ее „шероховатостью“, то есть с переменной локального радиуса кривизны поверхности, определяющего энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия адсорбат-адсорбент (обычно преобладающего над специфическими взаимодействиями в случае сложных многоатомных молекул) [8].

Зависимость адсорбционного потенциала от локальной кривизны поверхности влияет не только на спектральные характеристики индивидуальной молекулы, но и задает характер распределения молекул адсорбата в адсорбенте (по участкам различной кривизны),



Спектры поглощения оксазина 17 в растворах этанола (4), толуола (5), гексана (6) и в „сухом“ пористом стекле при введении красителя из этанола (3), толуола (2) и гексана (1). Константы Генри (при 293 К) составляют 0.4; 140 и 30000 соответственно.

формируя тем самым неоднородную составляющую спектров ансамбля молекул. При введении молекул красителя в пористое стекло из растворов следует иметь в виду также межмолекулярные взаимодействия адсорбат-растворитель и растворитель-адсорбент. В случае многоатомных молекул оба эти взаимодействия можно учесть, приведя численные характеристики в выражениях, описывающих взаимодействие молекулы с неплоской поверхностью [8], в соответствии с диэлектрической проницаемостью растворителя, заполняющего поры. При этом характер зависимости энергии взаимодействия молекулы с поверхностью W от радиуса ее кривизны ρ не изменится: $W(\rho) = W_0 \theta(\rho)$, где $W(\rho)$ - энергия перехода молекулы красителя из раствора в адсорбированное состояние в присутствии растворителя для неплоской поверхности, W_0 - аналогичная величина для плоской поверхности, $\theta(\rho)$ - коэффициент, учитывающий изменение энергии взаимодействия молекулы с поверхностью при изменении локальной кривизны последней. В соответствии со сказанным, $W(\rho)$ и W_0 зависят не только от характеристик адсорбента и адсорбата, но и от растворителя. Оценки величины W для различных случаев были нами сделаны на основе констант Генри, полученных из эксперимента: $W = kT \ln \frac{k_f}{\alpha}$, где α - удельный объем пор (0.25-0.30 для использованного

пористого стекла), k - постоянная Больцмана, T - температура, K . Так, для родамина 6Ж при его введении в пористое стекло из раствора в этаноле (при 293 K), $K_r = 75$, что дает величину $W \approx 14$ кДж/моль, хорошо согласующуюся с данными, полученными нами независимым путем, из температурных измерений.

Распределение $N(\rho)$ адсорбированных молекул по участкам поверхности с различной кривизной ρ отражает распределение молекул адсорбата по уровням энергии взаимодействия с поверхностью и может быть описано выражением вида

$$N(\rho) = \frac{1}{S_0} \varphi_s(\rho) \left[1 + \exp\left(\frac{W_{max} - W(\rho) - \mu}{kT}\right) \right]^{-1},$$

где μ - определяется из условия $\int N(\rho) d\rho = N$, N - общее число адсорбированных молекул, $\varphi_s(\rho)$ - плотность распределения площади поверхности пор по участкам различной кривизны поверхности ($\int \varphi_s(\rho) d\rho = S_\Sigma$), S_0 - площадь, занимаемая одной молекулой, W_{max} - энергия взаимодействия молекулы с поверхностью минимального радиуса кривизны (с учетом доступности такого участка для данной молекулы). В приведенном выражении не учтено взаимодействие молекул адсорбата между собой. Такое упрощение оправдано для использованных степеней покрытия поверхности (не превышавших 0.01 монослоя) и при отсутствии димеров.

Таким образом, обнаруженная в эксперименте зависимость спектральных характеристик адсорбированных молекул от способа их введения в пористое стекло из растворов объясняется наличием неоднородной составляющей электронных спектров адсорбатов, формирование которой происходит в соответствии с характеристиками молекулы, пористого стекла и растворителя через энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент. В частности, батохромный сдвиг спектров поглощения и их симбатное сужение при переходе от адсорбатов, полученных адсорбцией из растворов с низкими константами Генри, к адсорбатами, полученным из растворов с более высокими константами Гери (см. рис.), обусловлен сдвигом распределения $N(\rho)$ в сторону более мелких пор и его сужение при увеличении W с ростом K_r .

После удаления растворителя распределение молекул в пористом стекле, возникшее при адсорбции, становится метастабильным. Времена релаксации („старения“) образцов с удаленным растворителем можно оценить по формуле Френкеля $\tau' = \frac{1}{2} \nu \exp \frac{W'}{kT}$.

Частота межмолекулярных колебаний адсорбированной молекулы красителя у поверхности ν имеет порядок 10^{12} с⁻¹, энергия взаимодействия молекулы красителя с поверхностью пористого стекла в „сухой“ матрице W' - порядка сотен кДж/моль. Это дает τ' не менее 10^7 с, что обеспечивает длительное сохранение

распределения молекул, создавшегося при адсорбции (в присутствии же растворителя \mathcal{W} имеет порядок от нескольких кДж/моль до нескольких десятков кДж/моль – в зависимости от растворителя, соответственно τ – не более 10^{-6} с, – что и обеспечивает возможность формирования равновесного распределения молекул адсорбата в пористом стекле).

Таким образом, ансамбль адсорбированных в пористом стекле молекул красителей обладает своеобразной „памятью” о процессе своего формирования. Обнаруженное явление открывает дополнительные возможности управления спектральными свойствами адсорбатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. // Изв. АН СССР. 1979. Т. 43. В. 2. С. 237-238.
- [2] Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. В. 6. С. 1357-1360.
- [3] Земский В.И., Либов С.В., Сечкарев А.В. // Журн. прикл. спектр. 1987. Т. 46. В. 1. С. 60-64.
- [4] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.М., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Опти. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.
- [5] Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. ЛГУ, 1989. 320 с.
- [6] Бегер В.Н., Земский В.И., Стулков И.Г. // Тез. докл. XX Всес. съезда по спектроскопии. Ч. 2. Киев. 1988. С. 201.
- [7] Земский В.И., Сечкарев А.В., Стулков И.Г., Дейнека Г.А. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 5. С. 1024-1029.
- [8] Сечкарев А.В., Бегер В.Н. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, ЛГУ. 1991. В. 5. С. 69-92.

Поступило в Редакцию
15 августа 1991 г.