

02; 11

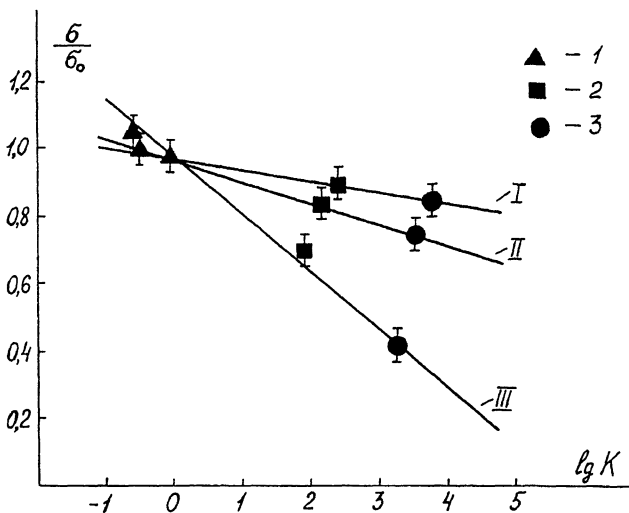
© 1992

НОВЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ „МАТРИЧНОЙ ПАМЯТИ“
ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ
НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В.Н. Б е г е р

Исследование микропористых стекол, активированных молекулами органических красителей, показало большую вариабельность их свойств в зависимости от различных параметров и условий эксперимента. Спектрально-люминесцентные характеристики таких композиций могут существенно варьироваться не только выбором молекул активатора, но также изменением температуры [1] и концентрации молекул [2]. Кроме того, было обнаружено, что спектральные свойства адсорбированных в пористом стекле молекул красителей, такие как положение и форма полос электронного поглощения, зависят от способа введения молекул красителя в пористое стекло, в частности, от вида растворителя, использованного для насыщения пористых стекол красителем при его введении из растворов [3]. Причем оказалось, что отличия электронных спектров поглощения и флуоресценции адсорбатов, полученных насыщением пористого стекла из растворов одного и того же красителя в различных растворителях, сохраняются весьма длительное время. Обнаруженное явление авторами работы [3] было названо „матричной памятью“.

В настоящей работе обнаружено новое проявление „матричной памяти“, состоящее в зависимости интегрального сечения поглощения света σ и величины квантового выхода флуоресценции φ ансамбля адсорбированных молекул от вида растворителя, использованного для введения красителя в пористое стекло, и в сохранении этой зависимости, и после удаления растворителя из пор. Оказалось, что использование растворителей, обладающих большими величинами константы Генри K (характеризующей отношение равновесных концентраций молекул красителя в адсорбенте и в растворе и определяющейся удельной пористостью матрицы и энергией взаимодействия адсорбат-адсорбент, приводит к формированию ансамбля адсорбированных молекул, обладающих меньшими в среднем сечениями поглощения света σ (см. рисунок) и меньшими квантовыми выходами флуоресценции (например, для красителя КН-20, адсорбированного в пористом стекле при введении красителя из растворов в толуоле, величина квантового выхода φ меньше почти в два раза по сравнению с величиной квантового выхода флуоресценции адсорбатов того же красителя той же концентрации, но полученных при введении красителя в пористое стекло из этанольных растворов). Причем, как и в случае ранее обнаруженного эффекта [3], данный



Зависимость среднего интегрального сечения поглощения света $\bar{\sigma}$ адсорбированными молекулами красителей от величины константы Генри K (при $T=293$ К) растворителя, использованного для введения красителя в пористое стекло (σ_0 — интегральное сечение поглощения света соответствующих красителей в растворах этилового спирта). Красители: I — кумарин 30, II — оксазин 17, III — КН-20. Растворители: 1 — этиловый спирт, 2 — толуол, 3 — гексан.

эффект также сохраняется длительное время (более нескольких суток или месяцев — в зависимости от температуры и вида красителя) после удаления растворителя из пористой матрицы. Обнаруженный эффект проявляется на широком круге использованных красителей и растворителей и является, по-видимому, достаточно универсальным при физической адсорбции сложных молекул любой неоднородной поверхностью.

Как было показано в работе [3], эффект „матричной памяти” связан с тем, что равновесной заселение неоднородной совокупности центров адсорбции молекулами красителя происходит в соответствии с равновесным распределением молекул по энергиям взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом, которые, для одних и тех же молекул красителя, различны в присутствии различных растворителей. Сохранение индивидуальных особенностей электронных спектров адсорбатов после удаления растворителя из пор обусловлено низкой трансляционной подвижностью и большими временами релаксации распределения молекул адсорбата по центрам адсорбции к новому равновесному распределению в „сухих” матрицах. Заметим, что отличие характеристик электронных спектров (положение максимумов полос и их полуширина) для различных центров адсорбции обусловлено различными величинами сдвигов электронно-колебательных

ных термов молекул при их переходе из раствора в адсорбированное состояние. Такие сдвиги, являющиеся результатом действия межмолекулярных сил, хорошо изучены для гомогенных систем, например, растворов красителей [4]. Что касается природы неоднородности совокупности центров адсорбции, то в случае пористого стекла она может быть связана с переменностью локальной кривизны поверхности, вызванной немонодисперсностью размеров пор и „шероховатостью“ их поверхности. При этом влияние кривизны поверхности на величину энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент наиболее существенно в случае физической адсорбции сложных многоатомных молекул, взаимодействующих с большим числом атомных группировок поверхности.

Ранее для объяснения эффектов „матричной памяти“, связанных с положением и формой электронных спектров адсорбированных молекул [3], отмечалось, что использование растворителей с большими величинами константы Генри K приводит к тому, что распределение молекул красителя по участкам поверхности различной кривизны сдвигается в сторону более мелких пор (обладающих большей адсорбционной эффективностью). Таким образом, при достаточно больших величинах K значительная доля молекул красителя может оказаться в порах, размеры которых соизмеримы с размераму самих молекул (хотя средний размер пор составляет около 80 Å, а характерные размеры использованных молекул красителей – не более 20 Å). Можно предположить, что адсорбция молекул красителей, обладающих плоскостным строением, на существенно неплоской поверхности приводит к определенному искажению их формы, в частности, к деформации плоскостного строения. В результате этого может нарушиться сопряжение системы π -электронов, ответственных за поглощение света молекулой. В таком случае необходимо признать, что участки поверхности с большей локальной кривизной, очевидно, не только обладают большей адсорбционной способностью, но и в большей мере обуславливают деформацию адсорбированных на них молекул красителей. Таким образом, смещение распределения молекул адсорбата в сторону более мелких пор – при увеличении величины K – должно приводить к увеличению доли „деформированных“ молекул с уменьшенной поглощательной способностью, и, следовательно, – к уменьшению поглощения света всем ансамблем адсорбированных молекул при неизменной средней концентрации, что и наблюдается в эксперименте.

Учитывая, что уменьшение сечения поглощения света, как правило, связано с уменьшением вероятности излучательных переходов не только в поглощении, но и в испускании, вполне понятным становится уменьшение квантового выхода флуоресценции адсорбатов, полученных введением красителя в пористое стекло из растворителей с большими константами Генри K (поскольку величина квантового выхода флуоресценции $\varphi = k_e / (k_e + k_r)$, где k_e – вероятность излучательной дезактивации электронно возбужденной молекулы, k_r – вероятность безызлучательных переходов. Кроме того, не исключено, что проявляется непосредственное увеличение

вероятности K_r безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения при усилении „деформации“ молекул, адсорбированных на участках поверхности с большой локальной кривизной, что также будет приводить к уменьшению квантового выхода флуоресценции.

В заключение отметим два методических момента. 1. Полученные результаты отражают изменения интегрального сечения поглощения по всей полосе поглощения. Изменение сечения поглощения на какой-либо одной длине волны, например, в максимуме полосы поглощения красителя в растворе, могло бы иметь тривиальное объяснение сдвигом и изменением формы полосы поглощения при переходе молекул красителя в адсорбированное состояние. 2. Измерения показали одинаковые результаты при варьировании толщины образцов пористого стекла от 2 до 0.5 мм. Результаты для более тонких образцов (менее 0.3 мм) обладают некоторыми дополнительными особенностями, которые требуют специального рассмотрения и связаны, по-видимому, с характером пространственного распределения молекул адсорбата, обладающего определенной микронеоднородностью.

Автор выражает глубокую признательность А.В. Сечкареву за плодотворные дискуссии и постоянный интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Земский В.И., Либов С.В., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Журн. физич. химии. 1985. Т. 59. В. 1. С. 167-171.
- [2] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.
- [3] Бегер В.Н., Сечкарев А.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 19. С. 83-86.
- [4] Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. ЛГУ. 1989. 320 с.

Поступило в Редакцию
5 марта 1992 г.