

07

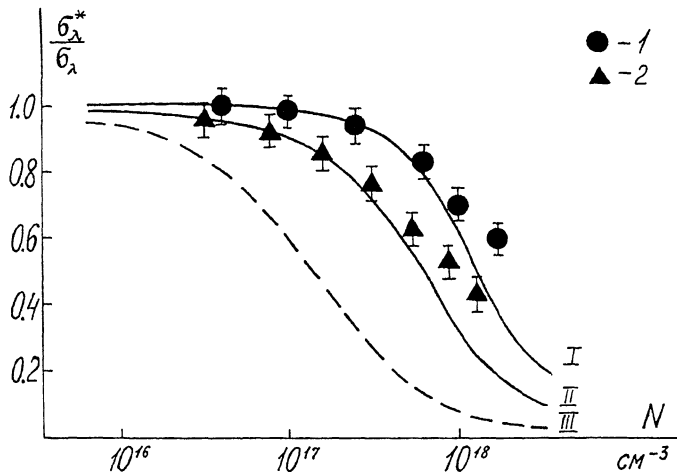
© 1992

НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА БЕРА ДЛЯ АДСОРБИРОВАННЫХ
В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

В.Н. Б е г е р

Пористые стекла, активированные молекулами органических красителей, находят широкое применение в различных областях прикладной оптики [1, 2]. Это стимулирует интенсивное исследование их свойств, которые часто оказываются весьма необычными. Причем особенности таких композиций связаны как со спецификой межмолекулярных взаимодействий каждой отдельной молекулы красителя со своим локальным окружением в гетерогенных условиях [3], так и с нетривиальными свойствами ансамбля адсорбированных молекул [4]. Специфический характер пространственного распределения молекул приводит к микроскопическим особенностям, обусловленным изменением парного взаимодействия молекул красителя между собой, проявляющегося в концентрационных зависимостях параметров спектров флуоресценции адсорбированных молекул [4, 5]. Вместе с тем, до сих пор не известны непосредственные проявления особенностей пространственного распределения адсорбированных молекул в свойствах макроскопических объемов, содержащих большое количество молекул адсорбата.

В настоящей работе исследована зависимость поглощения света пористыми стеклами, активированными молекулами органических красителей, от концентрации молекул активатора. Было установлено, что закон Бугера-Ламберта-Бера (связывающий интенсивность I света, прошедшего через поглощаемую среду толщины l с интенсивностью падающего света I_0 соотношением $I = I_0 \exp(-K_\lambda \cdot l)$, где $K_\lambda = \sigma_\lambda \cdot N$, σ_λ - сечение поглощения света одной поглощающей молекулой, N - концентрация таких молекул, хорошо выполняется только для достаточно толстых образцов ($l \gtrsim 0.5$ мм), в то время как для более тонких образцов ($l \lesssim 0.3$ мм) наблюдаются заметные отступления от этого закона. Количественно обнаруженный эффект может быть описан формальным введением эффективного сечения поглощения света σ_λ^* , зависящего от средней концентрации молекул красителя N и толщины образца l . Результаты экспериментов показывают (см. рисунок) заметное уменьшение σ_λ^* с ростом концентрации молекул N , причем степень проявления эффекта увеличивается с уменьшением толщины образцов l . Наличие обнаруженного эффекта только в случае тонких образцов и его отсутствие для толстых образцов не позволяет привлечь для его объяснения эффекты межмолекулярного взаимодействия молекул красителя между собой, приводящие к изменению поглощательной способности



Зависимость эффективного сечения σ_{λ}^* поглощения света адсорбированными в пористом стекле молекулами красителя родамин 6Ж от концентрации молекул N . Длина волны зондирующего излучения $\lambda = 520$ нм. Толщины образцов $l \approx 220$ мкм (1) и 150 мкм (2). Расчетные кривые для $L = 20$ мкм и $l = 220$ мкм (I), $L = 20$ мкм и $l = 150$ мкм (II), $L = 50$ мкм и $l = 150$ мкм (III). Введение красителя во все образцы осуществлялось из этанольных растворов; $\sigma_{\lambda} \approx 2 \cdot 10^{-16}$ см².

молекул (что часто является причиной нарушения закона Бера в концентрированных растворах, например, при агрегировании молекул при больших концентрациях растворов). Более вероятно, что обнаруженный эффект связан с характером пространственного распределения молекул адсорбата в адсорбенте. Очевидно, что если это распределение является неравномерным и характерные размеры L случайно распределенных неоднородностей (областей с различающимися локальными концентрациями молекул) превосходит длину волны зондирующего света λ , то при толщинах l , соизмеримых с L , закон Бера будет нарушаться. Для приближенных оценочных расчетов может быть принята упрощенная „Дискретная“ модель, в которой локальная концентрация молекул может принимать только два значения („сгущения“ и „пустоты“), а распределение областей неоднородности по размерам монодисперсно с характерной величиной L . Физической реализацией такой модели может быть квазиодномерная структура в виде „клубка нитей“ или трехмерной „сети“ с размером ячейки $L > \lambda$ и толщиной нити $r_0 \ll \lambda$. Поглощение света такой средой может быть приближенно описано следующим выражением с учетом случайного взаимного расположения ячеек:

$$I = I_0 \exp(-\sigma_\lambda^* \cdot Nl),$$

$$\sigma_\lambda^* = \frac{1}{Nl} \cdot \ln \frac{1 + \frac{L}{2\lambda} \exp\left(1 - \frac{L}{\lambda}\right)}{\frac{L}{2\lambda} \exp\left(1 - \frac{L}{\lambda}\right) + \exp\left\{-\sigma_\lambda \cdot Nl \left[1 + \left(\frac{L}{2\lambda} - 1\right) \exp\left(1 - \frac{L}{\lambda}\right)\right]\right\}}.$$

Приведенное выражение представляет, таким образом, видоизмененный закон Бугера–Ламберта–Бера с учетом наличия „пустот” и уменьшения их влияния по мере увеличения толщины слоя.

Заметим, что в приведенном выражении все параметры, кроме величины L , обычно известны или могут быть легко определены независимыми методами. Из этого следует, что любая точка на экспериментальной зависимости $\sigma_\lambda^*(N)$ может быть использована

для определения величины L и для построения по ней расчетной кривой $\sigma_\lambda^*(N)$. Причем значение N , определенное из экспериментальной кривой для какого-либо одного значения l , может быть использовано для построения расчетных кривых $\sigma_\lambda^*(N)$ и для любых других значений величины l . Данное обстоятельство может быть использовано для проверки адекватности модели и для оценки погрешности определения величины L . Расчетные кривые на приведенном рисунке построены для величины $L = 20$ мкм, обеспечивающей наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных кривых. Обращает на себя внимание хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых, учитывая значительную упрощенность модели. Некоторое расхождение расчетных кривых с данными эксперимента может быть связано с тем, что по мере увеличения концентрации адсорбированных молекул происходит „насыщение” квазиодномерных структур и равномерное заполнение всего объема матрицы. На этом же рисунке для сравнения построена расчетная кривая для $L = 50$ мкм. Видно, что в этом случае расхождение с экспериментом весьма заметное. Это свидетельствует о критичности зависимости

$\sigma_\lambda^*(N)$ от величины L и о достаточной монодисперсности размеров областей концентрационной неоднородности.

Отметим, что косвенные указания на неоднородный характер пространственного распределения адсорбированных в пористом стекле молекул красителей были получены ранее (например, в работах [4, 5]) спектроскопическими методами при исследовании концентрационных зависимостей параметров спектров флуоресценции адсорбатов, определяющихся процессами безызлучательной миграции энергии электронного возбуждения. В частности, было показано, что распределение молекул красителей в пористом стекле носит фрактальный характер с весьма низкой величиной фрактальной размерности γ (в ряде случаев $\gamma \approx 1$ [5]), что свидетельствует о возникновении в пористом стекле квазиодномерных подсистем адсорбированных молекул, характеризующихся значительными вариациями локальной концентрации молекул. Однако спектроскопические эксперименты не позволяли оценить характерный размер фрактальных кластеров адсорбированных молекул (строго говоря, необходимо говорить о

верхнем пределе масштабов, в которых сохраняются фрактальные свойства подсистем молекул, а не о кластерах, так как последний термин более употребителен для систем, возникающих в результате непосредственного взаимодействия образующих его частиц, чего, в случае адсорбированных молекул красителей, скорее всего нет).

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что выявленная величина характерной пространственной неоднородности L адсорбированных в пористом стекле молекул красителей отражает типичный размер фрактальных структур, сформированных молекулами адсорбата в адсорбенте.

Автор выражает благодарность А.В. Сечкареву за полезные дискуссии и постоянный интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А л ь т ш у л е р Г.Б., Д у л ь н е в а Е.Г., К р ы л о в К.И., М е ш к о в с к и й И.К., У р б а н о в и ч В.С. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. В. 6. С. 1222-1227.
- [2] Г р е х о в И.В., З е м с к и й В.И., М е ш к о в с к и й И.К.// Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 11. С. 695-698.
- [3] З е м с к и й В.И., М е ш к о в с к и й И.К., С е ч к а р е в А.В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. В. 6. С. 1357-1360.
- [4] E v e n U., R a d e m a n n K., J o r t h e r J., M a n o r N., R e i s f e l d R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 24. P. 2164-2167.
- [5] Б е г е р В.Н., З е м с к и й В.И., К о л е с н и к о в Ю.Л., М е ш к о в с к и й И.К., С е ч к а р е в А.В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.

Поступило в Редакцию
11 марта 1992 г.