

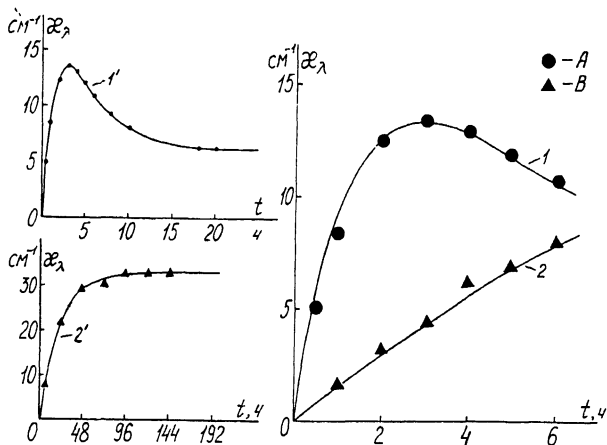
02; 11

© 1992

НЕМОНОТОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА  
ПОРИСТЫМ СТЕКЛОМ В ПРОЦЕССЕ НАСЫЩЕНИЯ  
МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ АДСОРБЦИИ  
ИЗ РАСТВОРОВВ.Н. Бегер, И.Земский, Т.Д. Колесникова,  
А.В. Сечкарев

При исследовании насыщения пластин из мелкопористого силикатного стекла (характерный размер пор  $\sim 80$  А, пористость  $\sim 0.3$  [1]) молекулами органических красителей из растворов нами было обнаружено, что зависимость оптической плотности образцов и показателя поглощения  $\mathcal{K} = D/l$  ( $l$  — толщина образцов) от времени  $t$  в ряде случаев носит немонотонный характер. Наиболее ярко обнаруженная особенность проявляется для наиболее тонких образцов пористого стекла, постепенно исчезая при увеличении их толщины. Так, для образцов толщиной  $l \sim 0.3$  мм зависимость  $\mathcal{K}(t)$  включает участок первоначального увеличения показателя поглощения до максимального значения и участок последующего уменьшения  $\mathcal{K}$  до некоторого равновесного значения (кривые 1, 1' на рисунке). В то же время для образцов толщиной  $l \sim 1.2$  мм увеличение  $\mathcal{K}(t)$  от нуля до равновесного значения происходит практически монотонно (кривые 2, 2'). Оказалось, что выявленная особенность присуща широкому кругу исследованных нами красителей (кумарины, родамины и другие) при введении их в пористое стекло из различных растворителей. Обнаруженный эффект сохраняется при значительном варьировании температуры опыта и исходной концентрации растворов красителей ( $10^{15} - 10^{17}$  см $^{-3}$ ).

Для установления природы обнаруженного эффекта были проведены одновременные измерения показателя поглощения растворов в процессе насыщения из них пористых стекол молекулами красителей. Оказалось, что уменьшение поглощения света растворами красителей во всех случаях носит монотонный характер, свидетельствуя о монотонности поступления красителя из раствора в пористое стекло (в том числе и тогда, когда наблюдается падение поглощения света пористым стеклом со временем). Отсюда следует, что немонотонность изменения поглощения света пористым стеклом вызвана только специфическими изменениями в ансамбле молекул красителей, поступивших в пористое стекло из раствора. Заметим, что при переходе молекул красителя из раствора в адсорбированное состояние происходит изменение свойств каждой отдельной молекулы (например, сдвиг спектра поглощения и изменение поглощательной способности). Однако эти изменения сопутствуют только актам изменения



Зависимость от времени коэффициента поглощения  $k_{\lambda}$  пористого стекла, насыщаемого красителем родамин 6Ж из раствора в диметилсульфоксиде при  $T=293$  К. Измерения на длине волны  $\lambda=530$  нм. Исходная концентрация раствора  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . Толщины образцов  $l$  0,3 мм (А, 1, 1') и 1,2 мм (В, 2, 2'). А, В - эксперимент; 1, 1' - расчет для  $z_d=2.4$  ч,  $z_y=4$  ч,  $K_{\lambda}=0.17$ ; 2, 2' - расчет для  $z_d=2.2$  ч,  $z_y=4$  ч,  $K_{\lambda}=0.98$ .

локального окружения каждой молекулы красителя, которые протекают с весьма малыми временами. Учитывая несоизмеримость этих времен с характерными временами диффузии красителя в пористое стекло, необходимо признать, что изменение спектральных характеристик молекул, сопутствующее актам адсорбции, само по себе не может служить источником наблюдаемой немонотонности зависимости  $k(t)$ .

Таким образом, природа обнаруженного эффекта может быть связана только с поведением ансамбля адсорбированных молекул как целого, процессы в котором вполне могут характеризоваться макроскопическими временами. В частности, в условиях неоднородной совокупности центров адсорбции можно ожидать, что равновесное распределение молекул адсорбата по этим центрам (с преимущественным заполнением наиболее „глубоких“ центров) достигается не сразу, а путем перехода молекул адсорбата с менее „глубоких“ центров, успевших адсорбировать молекулы красителя из раствора. В результате влияния на спектральные характеристики молекулы красителя энергии ее взаимодействия со своим локальным окружением [2], такой процесс, в принципе, мог бы приводить к определенной трансформации спектров поглощения адсорбатов за счет изменения характеристик неоднородного уширения их электронных спектров. Однако практическое отсутствие эффекта немонотонности зависимости  $k(t)$  для достаточно толстых образцов пористого стекла и его появление только в случае тонких образцов свидетельствует

о незначительной роли названного фактора. Наконец, установленная ранее [3] независимость параметров спектров поглощения адсорбированных молекул от их концентрации при ее изменении в пределах  $10^{15}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup> говорит об отсутствии эффекта насыщения совокупности наиболее „глубоких“ центров адсорбции с ростом концентрации молекул адсорбата.

Нам представляется, что обнаруженный эффект обусловлен процессами изменения характера пространственного распределения молекул красителя в пористом стекле после их поступления из раствора, в ходе которых в образце формируются области с повышенной и пониженной локальной концентрацией молекул красителя. При этом возможность оптического обнаружения неравномерности пространственного распределения молекул красителя определяется наличием неоднородностей с характерными размерами, соизмеримыми или превышающими длину волны зондирующего света. С другой стороны, исчезновение описываемого эффекта при переходе от тонких образцов к более толстым указывает верхнюю границу размеров таких неоднородностей. Заметим, что первоначальное распределение молекул красителя в пористом стекле определяется, очевидно, равномерным распределением молекул красителя в растворе, а конечное – распределением наиболее „глубоких“ центров адсорбции, задающих равновесное распределение адсорбированных молекул красителя. Последнее, как указывают результаты спектроскопических исследований [4–5], является фрактальным, причем с весьма низкой величиной фрактальной размерности  $f$  ( $f \approx 1.2$  [5]), существенно отличающейся от евклидовой размерности пространства, содержащего фрактал. Это, как известно из [6], неизбежно связано со значительными вариациями локальной концентрации частиц. Вместе с тем, фрактальные свойства реальных физических систем всегда проявляются только в определенном диапазоне масштабов, ограниченном как со стороны малых, так и со стороны больших величин. Однако вопрос о характерных размерах фрактальных микрокластеров, формируемых молекулами красителей в пористом стекле, до сих пор оставался мало изученным. Обнаруженное в данной работе явление позволяет, по-видимому, подойти к решению этого вопроса.

Очевидно, что наблюдение немонотонной зависимости  $\alpha(t)$  при насыщении пористого стекла молекулами красителей из растворов возможно лишь в тех случаях, когда оказываются соизмеримыми характерное время диффузии молекул красителя в пористое стекло  $\tau_d$  (зависящее от толщины образца  $L$ ) и время формирования фракталов  $\tau_f$  (зависящее от размеров фрактальных микрокластеров и не зависящее от толщины образцов). При этом для пластин, поперечные размеры которых значительно превышают толщину  $L$ , зависимость  $\alpha(t)$  в первом приближении можно описать простым выражением, учитывающим только релаксационный характер обоих рассмотренных процессов (увеличения со временем средней концентрации молекул красителя в пористом стекле вплоть до равновесного значения  $\bar{n}$  и уменьшения средней поглощательной способности ан-

самбля молекул в процессе формирования пространственно неоднородной структуры):

$$x(t) = \sigma_\lambda \bar{n} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\lambda}\right) \right] \left\{ \kappa_\lambda(l) + [1 - \kappa_\lambda(l)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_\lambda}\right) \right\},$$

где  $\sigma_\lambda$  – сечение поглощения света с длиной волны  $\lambda$  одной адсорбированной молекулой красителя,  $\kappa_\lambda(l)$  – коэффициент, характеризующий предельное уменьшение поглощения света образцом пористого стекла толщиной  $l$  с заданной средней концентрацией молекул красителя при их фрактальном распределении по сравнению с равномерным распределением. Действительно, экспериментальные данные для образцов разной толщины оказалось возможным аппроксимировать приведенным выше выражением и оценить характерное время формирования фрактальных микрокластеров молекул адсорбата (несколько часов).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. В. 6. С. 1357–1360.
- [2] Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Н.Г. Бахшиева. Л.: ЛГУ. 1989. 320 с.
- [3] Земский В.И., Мешковский И.К., Соколов И.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. В. 2. С. 328–330.
- [4] Even U., Rademann K., Jorther J., Manor N., Reissfeld R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2164–2167.
- [5] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120–125.
- [6] Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San-Francisco, 1982.

Поступило в Редакцию  
12 мая 1992 г.  
В окончательной редак-  
ции 5 октября 1992 г.