

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2007 г. Ю. А. Гордеева; Д. П. Чугаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: jlian@mail.ru

Исследованы процессы ассоциации молекул красителей различного типа (метиленовый голубой и эозин), внедренных в матрицу пористого силикатного стекла с разными размерами пор. По анализу спектров поглощения определены степень ассоциации и угол между мономерными молекулами в димерах красителей, адсорбированных в пористом стекле. Показано наличие неоднородностей в распределении сложных молекул красителей в матрице пористого стекла, обуславливающих высокую эффективность процессов ассоциации.

Коды OCIS: 160.2750, 160.4760.

Поступила в редакцию 05.06.2006.

Процессы межмолекулярного взаимодействия сложных молекул в условиях физической адсорбции в порах нанометровых размеров представляют интересную тему для исследований, потому как интерес к оптическим материалам на основе органических многоатомных молекул, адсорбированных в пористых силикатных стеклах (ПСС), обусловлен возможностью эффективного использования таких материалов в квантовой электронике и прикладной оптике [1].

В данной работе были использованы матрицы ПСС, представленные набором образцов пористых натриево-боросиликатных стекол, модифицированных на основе базового состава $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Матрица ПСС представляет собой сквозно-пористый силикатный каркас, полученный в результате выщелачивания предварительно термообработанных стекол состава $\text{SiO}_2 - 70, \text{Na}_2\text{O} - 7, \text{B}_2\text{O}_3 - 23\%$. В результате фазового разделения в стекле возникают близкие по форме к сферическим каплям области химической неоднородности с повышенным содержанием Na_2O и B_2O_3 и сетка кремнезема, обедненная окислами натрия и бора. При обработке прошедшего ливкацию натриевоборосиликатного стекла кислотой или водой происходит избирательное разрушение и сквозное выщелачивание только натриево-боратного компонента, а в результате остается силикатная матрица, имеющая губчато-корпускулярное строение [2, 3]. Структура подобных матриц исследовалась посредством различных методов, в том числе метода десорбции бензола [4]. Результаты измерений показывают, что исследованные пористые стекла характеризуются одноцентровым распределением пор по размерам с преобладанием пор определенного радиуса. В данной работе были использованы матрицы ПСС со средними радиусами пор 1,3, 1,7, 3,3 и 6,5 нм¹.

¹ Образцы ПСС и характеристические данные о размерах пор предоставлены Институтом химии силикатов РАН (Санкт-Петербург).

Наличие областей, отличающихся концентрацией молекул красителей, должно влиять на процессы, эффективность которых зависит от расстояния между молекулами. К таким процессам относится комплексообразование молекул, находящихся в основном состоянии (ассоциация); наличие локальных областей с повышенной концентрацией активных молекул красителей ведет к росту эффективности их ассоциации. Об эффективности процессов ассоциации можно судить по изменению спектров поглощения [5].

Известно, что адсорбция в ПСС может приводить к существенным изменениям спектров и фотохимического поведения веществ по сравнению с растворами [6–9]. В частности, это было установлено при изучении адсорбатов на ПСС антраценовой фосфониевой соли [8], спиропиранов [6] и фенантренина [9]. В [6] было установлено, что по химической структуре ПСС сходны с силикагелями, а фотохромные свойства адсорбированных в силикагелях спиропиранов заметно отличаются от типичных для растворов. В статье [7] было установлено, что реакция фотоокисления протекает в ограниченном объеме ПСС так же эффективно, как в однородной полимерной матрице: силикатный каркас ПСС не препятствует протеканию реакции сенсibilизированного фотоокисления антраценовых соединений, внедренных в его поры совместно с полимерными молекулами. При исследовании [8] люминесценции и фотохромии фосфониевой соли было установлено, что квантовый выход ее расхода в ПСС имеет тот же порядок величины, что и в этанольных растворах (по положению и форме спектры в ПСС аналогичны спектрам в этаноле), но изменения формы спектра в результате фотореакции не происходит, а изменяется лишь интенсивность поглощения, что свидетельствует о протекании фотореакции, приводящей к разрушению антраценового ядра.

При исследовании фенантренина в микропористом ПСС [9] было установлено, что, как и в ра-

створах, он превращается при облучении в основном в производные фенантрена, жестко связанные с поверхностью стекла метильными группами (для силиконированных ПСС). У необезвоженных ПСС в неполярных иммерсиях определяющее влияние на центры поглощения адсорбатов фенантренхинона оказывает вода. Специфичность адсорбатов на ПСС заключается в том, что изменения, вызываемые в них облучением, остаются локализованными несравнимо более длительное время, чем в растворах, но жесткой фиксации продуктов в местах облучения не происходит.

В данной работе представлены результаты исследования процессов ассоциации для двух красителей, различающихся по размеру и строению молекул: метиленового голубого (катионного) и эозина (анионного).

Введение красителя в поры осуществлялось выдержкой образцов ПСС в этанольном растворе красителя нужной концентрации в течение 20 мин. Спектры поглощения регистрировались после высыхания образцов (испарения этанола). Концентрация красителей в исходных этанольных растворах, из которых происходила адсорбция, возрастала от 1×10^{-6} до $1,4 \times 10^{-3}$ моль/л для эозина и от 1×10^{-5} до 8×10^{-4} моль/л для метиленового голубого.

Для адсорбированных в стекле молекул красителей с увеличением концентрации наблюдается заметное изменение соотношения коротковолнового и длинноволнового максимумов поглощения, причем для метиленового голубого заметен рост коротковолнового максимума поглощения более явный, чем для эозина (рис. 1).

Проведенный в данной статье анализ основан на предположении существования в растворах и ПСС

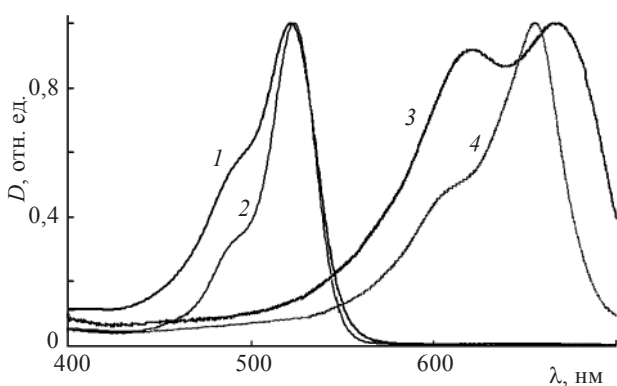


Рис. 1. Спектры поглощения эозина (1, 3) и метиленового голубого (2, 4) в этанольных растворах (1, 2) и пористом стекле (3, 4) с $R_{\text{пор}} = 6,5$ нм для концентрации $C = 6 \times 10^{-4}$ моль/л.

только двух спектральных форм красителей (мономеров и димеров) и на известных методиках расчета доли ассоциированных молекул в растворах, описанных в работе [10]. Так как в нашем случае не наблюдается существенного изменения спектров адсорбированного красителя по сравнению со спектрами красителей, растворенных в этаноле, то мы в данном случае не предполагаем изменения механизма ассоциации молекул красителя при адсорбции. Спектры поглощения исследуемых красителей пересекаются в изобестической точке (это означает, что имеется бинарная смесь мономеров и ассоциатов одного вида и равны коэффициенты экстинкции этих двух спектральных форм), а также наблюдается сохранение длин волн максимумов спектра поглощения. В таком случае показатель поглощения

$$\alpha = \alpha_m X + \alpha_a (1 - X),$$

где α_m, α_a – показатели поглощения мономеров и ассоциатов; X – доля мономеров, $(1 - X)$ – доля ассоциированных молекул, или степень ассоциации. Из экспериментальных данных по соотношению площадей под пиками поглощения мономеров и димеров (аппроксимация спектра поглощения двумя функциями Гаусса) была определена доля мономеров X и ассоциированных молекул $(1 - X)$ для красителей в растворах и адсорбированных в ПСС. Было установлено, что при концентрации красителей порядка 10^{-6} моль/л в ПСС нет ассоциатов (спектр поглощения красителей в ПСС максимально схож со спектром поглощения красителя в этанольном растворе).

Зависимости степени ассоциации от концентрации для метилена и эозина в ПСС с разными размерами пор показаны на рис. 2 и 3, зависимости степени ассоциации от радиуса пор показаны на рис. 4.

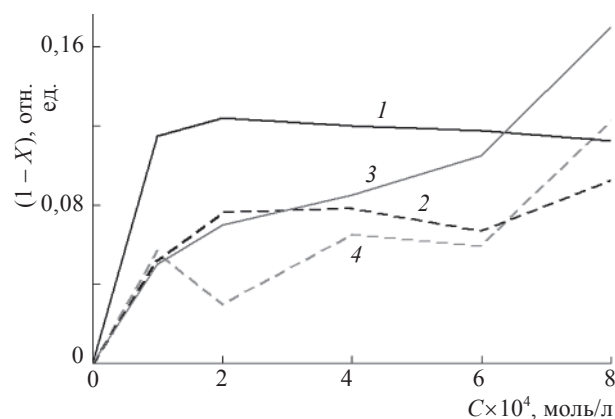


Рис. 2. Зависимости степени ассоциации молекул метилена от концентрации в пористом стекле с разными размерами пор. $R = 1,3$ (1), $1,7$ (2), $3,3$ (3), $6,5$ нм (4).

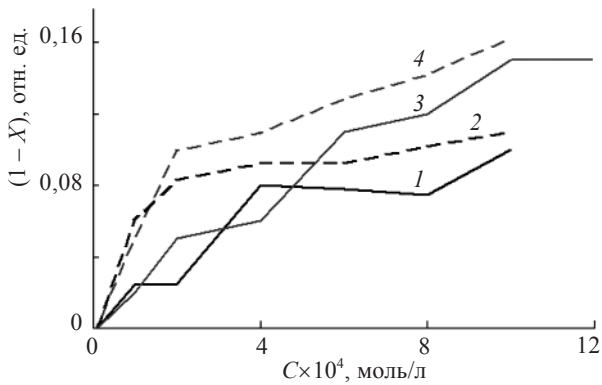


Рис. 3. Зависимости степени ассоциации молекул эозина от концентрации в пористом стекле с разными размерами пор. $R = 1,3$ (1), $1,7$ (2), $3,3$ (3), $6,5$ нм (4).

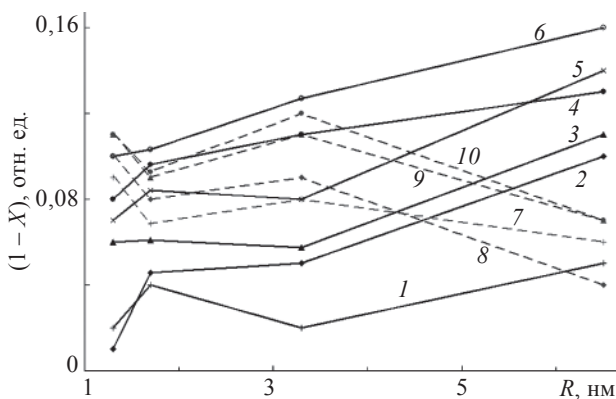


Рис. 4. Зависимости степени ассоциации молекул эозина (1–6) и метилена (7–10) от радиуса пор при различных концентрациях. $C = 1 \times 10^{-4}$ (1, 7), 2×10^{-4} (2, 8), 4×10^{-4} (3, 9), 6×10^{-4} (4, 10), 8×10^{-4} (5), 1×10^{-3} моль/л (10).

Так как процессы ассоциации исследовались в области концентраций красителей, где образуются простые ассоциаты (димеры), характеристикой структуры такого ассоциата может служить угол φ между плоскостями образующих его молекул красителя, который может быть рассчитан по следующей формуле [11]:

$$\frac{\mu_k}{\mu_d} = \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi},$$

где μ_k и μ_d – моменты электронного перехода для коротковолновой и длинноволновой полос поглощения димера, вычисляемые с помощью соотношения

$$\mu^2 = 1,09 \times 10^{-19} \int \alpha(\nu) d\nu,$$

где $\alpha(\nu)$ – спектр поглощения соответствующего компонента.

Момент перехода связан с силой осциллятора f следующим образом:

$$f = \frac{8\pi^2 m c g \nu \mu^2}{3 h e}.$$

Здесь m и e – масса и заряд электрона, ν – частота перехода, g – степень вырождения возбужденного состояния, c – скорость света, h – постоянная Планка.

Экспериментальная методика определения угла φ заключалась в следующем. Для нахождения полосы ассоциатов из спектра поглощения с определенным весовым коэффициентом вычитался спектр поглощения мономеров (для заданной концентрации красителя и заданного размера пор). Можно с хорошей точностью принять, что при концентрации красителей 10^{-6} моль/л спектр поглощения является хорошим приближением для описания формы полосы поглощения мономеров. Весовой коэффициент рассчитывался для каждого размера пор указанного красителя как отношение интенсивностей пиков мономеров и ассоциатов для указанной и минимальной (10^{-6} моль/л) концентраций. Зависимости угла между мономерными молекулами в димере от радиуса пор матрицы для исследуемых красителей при различных концентрациях приведены на рис. 5.

Полученные результаты позволяют предполагать, что адсорбция в ПСС приводит к заметному росту степени ассоциации молекул красителей, тогда как в этанольных растворах при сравнимых концентрациях красителей роста степени ассоциации не наблюдается. Видно, что степень ассоциации с увеличением концентрации адсорбированного красителя возрастает для обоих красителей, однако ее ход оказывается качественно различным для эозина и

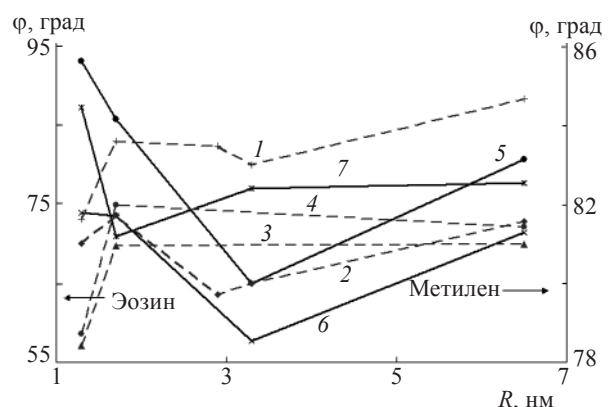


Рис. 5. Зависимости угла между мономерными молекулами в димере от радиуса пор для различных концентраций красителей метилена (1×10^{-4} (1), 2×10^{-4} (2), 4×10^{-4} (3), 6×10^{-4} моль/л (4)) и эозина (6×10^{-4} (5), 8×10^{-4} (6), 1×10^{-3} моль/л (7)).

метилена: с увеличением радиуса пор степень ассоциации для эозина возрастает, а для метилена – уменьшается.

Для эозина чем больше радиус пор, тем градиент роста степени ассоциации больше и значение $(1 - X)$ достигает больших значений. А для метилена, наоборот, значение $(1 - X)$ достигает больших значений в маленьких порах. Таким образом, можно утверждать, что для метилена в порах наименьшего радиуса ($R \sim 1,3-1,7$ нм) значение степени ассоциации быстро достигает своего максимального значения и уже не изменяется с увеличением концентрации красителя, а в порах большего размера ($R \sim 3,3-6,5$ нм) значение степени ассоциации монотонно возрастает с увеличением концентрации. По-видимому, здесь играет роль соотношение размеров молекул и размеров пор: более мелкие молекулы метилена имеют возможность заполнить поры в большем количестве и имеют больше возможностей образовать ассоциат, будучи локализованными в пределах одной поры. Молекулы эозина имеют больший размер и более сложную структуру, поэтому их количество в порах заданного радиуса меньше.

По-видимому, молекулы метилена в первую очередь адсорбируются и распределяются по стенкам пор, а когда пора полностью заполнена молекулами и они соприкасаются – начинается ассоциация. Фиксация молекул на стенках пор препятствует их ассоциации [12].

Можно предполагать, что уменьшение угла между мономерными молекулами, образующими димер метилена, с увеличением концентрации и увеличение угла с увеличением радиуса поры указывают на деформацию молекул при адсорбции, т. е. более плотную заполняемость пор меньшего радиуса. Эффект преимущественного заполнения пор меньшего радиуса, свидетельствующий о том, что участки поверхности с большой локальной кривизной обладают большей адсорбционной способностью, был отмечен в работе [13] на примере родаминового красителя.

Предположительно, отличие в поведении при адсорбции заключается в том, что в порах большего радиуса молекулы предпочитают преимущественно образовывать ассоциаты, а затем адсорбироваться на стенки поры (подобие виноградной грозди) – это подтверждается уменьшением угла ϕ в порах с большим радиусом (ассоциаты более активно образуются в больших порах). А так как большие поры вмещают большее количество молекул эозина, то и степень ассоциации достигает больших значений в порах большего радиуса. Уменьшение угла с увеличением радиуса поры для эозина можно понять как процесс, при котором молекулы в больших по-

рах преимущественно не адсорбируются на стенках, а ассоциируют с уже адсорбированными на стенках поры молекулами, деформируя уже образованные ассоциаты.

По-видимому, также влияет на характер взаимодействия молекул красителей друг с другом и с поверхностью матрицы ПСС и заряд молекул красителя (метиленовый голубой – катионный краситель, а эозин – анионный). Учет влияния этого эффекта заметно усложняется из-за того, что заряд поверхности стекол зависит от условий получения и обработки стекла.

Адсорбционные свойства ПСС и спектрально-люминесцентные характеристики адсорбированных в нем молекул существенно зависят от состояния поверхности ПСС, в частности, от наличия различных поверхностных групп, их природы и концентрации.

Поскольку исследуемые образцы ПСС получались выщелачиванием натриево-боросиликатного стекла, то на поверхности образующихся пор остается некоторое количество окислов бора [14], обладающих более высокой адсорбционной способностью, чем группы на основе кремния. Известно, что поверхность ПСС в обычных условиях содержит определенное количество гидроксильных групп, физически адсорбированных молекул воды и групп окислов бора, причем распределение этих поверхностных структурных элементов может носить неравномерный характер. При этом необходимо отметить, что свойства поверхности матрицы ПСС определяются наличием в структуре оксидов Na и B и условиями обработки стекол. При обработке стекол при высоких температурах происходит диффузия бора из объема стекла и на поверхности появляются электронно-акцепторные центры и группы ВОН. Но так как условия приготовления и хранения образцов ПСС были одинаковыми на протяжении эксперимента, то морфология матрицы представляется важным фактором, влияющим на эффективность процесса ассоциации. Вопрос влияния характеристик пористой матрицы (взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностными группами, покрывающими внутреннюю поверхность пор, в зависимости от условий приготовления и хранения), требует дальнейшего изучения.

Таким образом, представленные результаты исследования показывают, что в пористом стекле наблюдается неоднородное концентрирование взаимодействующих молекул красителей. Высокая эффективность процессов ассоциации, как и процессов переноса энергии электронного возбуждения [15], в системах пористое стекло – молекулы красителей обусловлена их морфологией. Данные системы имеют фрактальную размерность [15], за счет чего в

областях с локально высокой концентрацией молекул красителя наблюдается увеличение эффективности процессов ассоциации. Варьирование типа красителя и размеров пор матрицы приводят к различиям в структурной организации молекулярных систем, вызывающим изменение эффективности процессов комплексообразования и структуры ассоциатов.

Авторы выражают признательность ИХС РАН за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 275 с.
2. Титова Г.И., Буркат Т.М., Добычин Д.П. Кинетика выщелачивания натриевоборосиликатного стекла в кислотах // ФХС. 1975. Т. 1. В. 2 С. 186–189.
3. Антропова Т.В., Мазурин О.В. Особенности физико-химических процессов проработки двухфазных натриевоборосиликатных стекол в растворах кислот // ФХС. 1990. Т. 16. В. 3. С. 424–430.
4. Мешковский И.К., Попков О.С. Адсорбция паров воды и бензола в пористом стекле, содержащем ионы кобальта // ЖПХ. 1980. Т. 53. В. 4. С. 957–959.
5. Зауаи А. Спектрально-люминесцентные исследования процессов ассоциации разнородных молекул красителей в растворах и полимерных матрицах // Автореф. канд. дис. М., 1991.
6. Веселова Т.В., Обыкновенная И.Е., Черкасов А.С. Фотохромия спиропиранов в пористом стекле // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 6. С. 1300–1305.
7. Денисюк Ю.Н., Суханов В.И., Шелехов Н.С. и др. Фотохимическая реакция в гетерогенной системе: силикатное стекло–полимерная композиция // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 11. В. 21. С. 1330–1334.
8. Черкасов А.С., Шелехов Н.С., Веселова Т.В. и др. Люминесценция и фотохромия фосфониевой соли мезодизамещенного антрацена // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. В. 6. С. 1286–1292.
9. Черкасов А.С., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. и др. Спектроскопические и фотохимические свойства фанант-ренхинона в кварцовидных пористых стеклах // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. В. 2. С. 344–350.
10. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: МГУ, 1994. С. 117–122.
11. Кецле Г.А., Левшин Л.В., Мельников Г.В., Салецкий А.М. Спектрально-люминесцентное исследование сольватации молекул эозина в водно-спиртовых смесях // ЖПС. 1987. Т. 46. В. 5. С. 746–750.
12. Земский В.И., Мешковский И.К., Соколов И.А. Концентрационное тушение флуоресценции родамина 6Ж в адсорбированном состоянии // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. В. 2. С. 328–330.
13. Бегер В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 11. С. 27–30.
14. Молчанова О.С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 163 с.
15. Антропова Т.В., Гордеева Ю.А., Рыжиков Б.Д., Салецкий А.М. Перенос энергии электронного возбуждения между разнотипными молекулами красителей в матрице пористого стекла // ЖПС. 2005. Т. 72. № 4. С. 446–449.