

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.34

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ РОДАМИНА 6Ж ИЗ ВОДЫ НА СТЕКЛО

Т. А. Дмитриева

(кафедра общей физики)

На примере водных растворов родамина 6Ж рассматривается возможность экспериментальной оценки равновесности растворов сложных органических соединений посредством изучения изменений изотерм адсорбции растворенного вещества со временем.

Во многих работах, посвященных исследованию явлений на границе раствор — твердое тело, отмечается, что параметры системы (например, поверхностная концентрация адсорбата [1]) регистрируются по достижении адсорбционного равновесия. Вместе с тем в этих работах отсутствуют указания на используемые критерии равновесности раствора. В настоящей работе на примере водного раствора родамина 6Ж (Р6Ж) вблизи поверхности стекла исследуется процесс установления адсорбционного равновесия в конечном объеме и предлагается метод определения наличия такого равновесия.

Адсорбция велась из водных растворов Р6Ж различных концентраций путем помещения в них достаточного количества стеклянных полированных пластин, предварительно очищенных азотной кислотой и проточным дистиллятом. Концентрация красителя в приповерхностном слое определялась по обеднению исходного раствора аналогично [2]. Оптическая плотность растворов регистрировалась с помощью спектрофотометра Spexord UV VIS с погрешностью, не превышающей 1%.

Как видно из рис. 1, форма изотермы адсорбции значительно зависит от времени осаждения адсорбата. Установление адсорбционного равновесия в случае полимолекулярной адсорбции является весьма длительным процессом: только через 24 ч форма кривой (см. рис. 1) перестает изменяться.

На рис. 2 представлены зависимости объемной (а) и поверхностной (б) концентраций красителя от времени выдерживания адсорбента в растворе. Процесс установления равновесия как в объеме (рис. 2, а), так и в приповерхностном слое (рис. 2, б) не является монотонным: на начальном этапе наблюдаются колебания концентрации красителя в объеме, которые обусловлены перераспределением молекул растворенного вещества между объемной и приповерхностной фазами раствора. При этом время установления динамического равновесия в первичном монослое составляет несколько часов, а в полислоях — около суток.

Качественно эти результаты согласуются с теоретическим рассмотрением процесса установления адсорбционного равновесия, приведенным в [4]. Количественные различия (время установления равновесия и наличие колебаний концентрации) могут быть обусловлены рядом причин.

Процесс адсорбции связан с целым рядом сопутствующих явлений, каждое из которых имеет свое характерное время. К их числу относятся диффузия растворенного вещества в объеме, диффузия адсорбата вдоль поверхности, перестройка структуры адсорбционного

слоя, да и сама адсорбция имеет динамический характер ввиду конечной длительности пребывания молекул адсорбата в состоянии, связанном с адсорбентом [3]. В результате время установления адсорбцион-

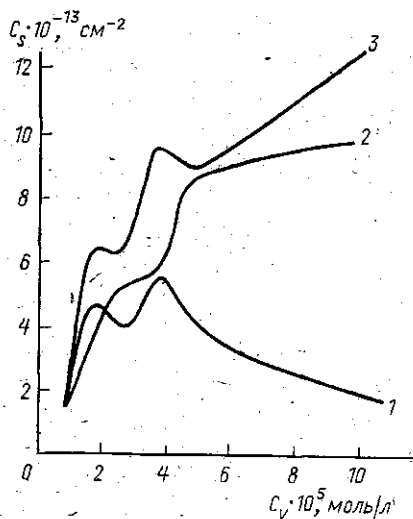


Рис. 1. Изотермы адсорбции Р6Ж из воды на стекло для различного времени формирования поверхностных слоев: 30 мин (1), 2 ч (2) и 24 ч (3)

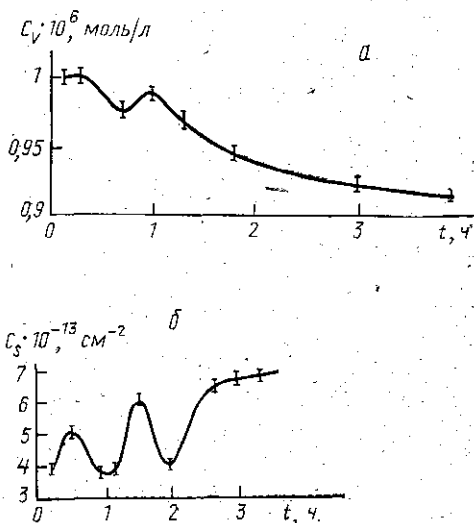


Рис. 2. Зависимость от времени выдерживания адсорбента в растворе: а — объемной концентрации Р6Ж в H_2O , б — поверхностной концентрации Р6Ж на стекле, помещенном в водный раствор красителя (объем раствора 4 см³, суммарная площадь адсорбента 120 см²)

ного равновесия оказывается сложной функцией большого числа переменных. Теоретические оценки, проведенные в [4], где на основе численного решения уравнения диффузии молекул исследовалась модель установления равновесия между формирующимся приповерхностным слоем и объемной фазой в ограниченном объеме, учитывали влияние только диффузии молекул красителя в толще раствора. Из работы [4] следует, что время установления адсорбционного равновесия молекул Р6Ж в водном растворе для объемов порядка нескольких кубических сантиметров составляет десятки минут. Вместе с тем очевидно, что наличие остальных процессов тем или иным образом должно сказываться на конечном результате [5].

Из полученных результатов следует, что наблюдение изменений изотермы адсорбции со временем вплоть до ее стабилизации для широкого диапазона концентраций исследуемого вещества (от предела растворимости до растворов слабой концентрации) может служить достаточно чувствительным методом оценки равновесности раствора. Представляется интересным сравнить данные, полученные предлагаемым методом и методом, примененным авторами работы [6].

Поскольку коэффициент экстинкции, выход и степень поляризации свечения и другие физико-химические параметры растворов многих веществ существенно зависят от их концентрации, очевидно, что прежде чем проводить любые достаточно точные измерения свойств растворов соединений, склонных к адсорбции на материале измерительных ячеек, необходимо предварительно определить длительность установления адсорбционного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 3973.
- [2] Сенаторова Н. Р., Рыжиков Б. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. 29, № 1. С. 43.
- [3] Де Бур Я. X. Динамический характер адсорбции. М., 1976.
- [4] Кауль С. И., Сенаторов П. К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1990. 31, № 6. С. 37.
- [5] Шлезингер М., Клафтер Дж. // Фракталы в физике: Тр. VI Междунар. симп. по фракталам в физике. Триест, Италия, 9—12 июля 1985 г. М., 1988. С. 553.
- [6] Иваньян Л. И., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. 36, № 1. С. 32.

Поступила в редакцию
29.07.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995, Т. 36, № 1

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 534.2

ФОКУСИРОВКА ФОНОНОВ В ПАРАТЕЛЛУРИТЕ

К. Н. Баранский, Л. Н. Мамина, И. В. Шляхов

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Определены направления фокусировки и дефокусировки фононов в кристалле парателлурита. На равномерных сетках направлений волновых нормалей отображены угловые положения соответствующих им лучей трех акустических мод. Установлена связь концентрации лучей с экстремумами групповой и фазовой скоростей необыкновенных волн в парателлурите.

Фокусировкой фононов принято называть концентрацию лучей (s) и энергии необыкновенных акустических волн около некоторых направлений в кристалле [1, 2]. Направления фокусировки фононов определяются особенностями поверхностей фазовых (V) и групповых (S) скоростей кристалла, образованных их векторами, построенными из начала кристаллофизической системы координат. Так, если точка касания этих поверхностей ($V=S$) соответствует их локальным максимумам, то к этому направлению отклоняются векторы лучей необыкновенных волн, имеющих различные направления нормалей n . Такие главные направления фокусировки особенно удобны для возбуждения коллимированных групп акустических волн, так как по ним распространяются обыкновенные волны ($n=s$) и они могут совпадать с осями и плоскостями симметрии упругих свойств кристалла. Если же точка касания поверхностей соответствует минимуму одной и максимуму другой скорости, то ей соответствует направление дефокусировки фононов — минимальной концентрации энергии акустических волн. Из окрестностей таких направлений волновых нормалей векторы лучей отклоняются к направлениям фокусировки фононов. Неоднородность распределения энергии волн особенно ярко выражена у кристаллов с сильной анизотропией упругих свойств. К таким кристаллам относится кристалл парателлурита (TeO_2), широко применяемый в акустооптике [3, 4], где особенно важно получение хорошо коллимированных акустических волн. Этот пьезоэлектрический кристалл принадлежит к классу 422 и группе упругой симметрии $4/mmm$, его упругие, пьезоэлектрические