

ФОТОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ

УДК 541.183

ФОТОІНДУКОВАНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА ЗА УЧАСТЮ АНТРАЦЕНУ ТА N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ НА ПОВЕРХНІ КСЕРОГЕЛІВ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМУ

Г.М. Старух

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Методом наносекундного лазерного флеш-фотолізу в режимі дифузійного відбиття досліджено процеси фотоіндукованого переносу електрона за участю антрацену (An) та молекулярної пари An-диметиланілін (DMA) на поверхні титанокремнезему, який містить 1% TiO₂. Підтверджено утворення коротко- та довгоживучих продуктів фотоіонізації антрацену на поверхні титанокремнезему. Отримано прямий доказ переносу електрона від адсорбованої молекули до іонів титану в кремнеземі при взаємодії з молекулярною парою An – DMA під дією світла.

Nanosecond diffuse-reflectance laser flash-photolysis study of the photoinduced electron-transfer processes of adsorbed anthracene and anthracene–N,N-dimethylaniline on the silica-titania surfaces with 1% of TiO₂ has been performed. There was confirmed short- and long-lived products of anthracene photoionization on the surface of silica-titania xerogels.

Вступ

Світлочутливі матеріали на основі дисперсних оксидів широко використовуються як фотокаталізатори багатьох хімічних перетворень органічних і неорганічних речовин. Велика увага в літературі приділяється диоксиду титану, який є каталізатором екологічно важливих фотохімічних реакцій [1, 2]. Розуміння первинних фотохімічних процесів за участю молекул, адсорбованих на поверхні диоксиду титану, дозволить прояснити механізм його каталітичної дії.

В даній роботі методом наносекундного лазерного флеш-фотолізу в режимі дифузійного відбиття досліджено вплив малих концентрацій диоксиду титану в кремнеземі на процеси фотоіндукованого переносу електрона за участю антрацену, а також антрацену в присутності N,N-диметиланіліну.

Експериментальна частина

Зразки змішаних титанокремнеземів із вмістом TiO₂ 0-5 % мас. були отримані методом золь-гель синтезу, аналогічно описаному в [3]. An і DMA адсорбувались на поверхню з розчинів гексану, з величиною адсорбції An і DMA $3,5 \times 10^{-6}$ і 4×10^{-6} моль/г відповідно. Реєстрація миттєвих спектрів поглинання при лазерному збудженні в режимі дифузійного відбиття здійснювалася за допомогою приладу, описаного в [3].

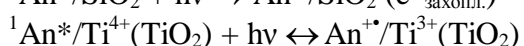
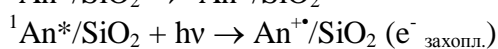
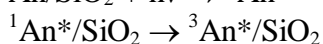
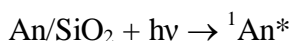
Результати та їхнє обговорення

Під дією лазерного імпульсу ($\lambda=355$ нм) відбувається збудження і An, і забороненої зони TiO₂. Після збудження забороненої зони TiO₂, фотогенеровані дірки, конкуруючи з електрон-дірковою рекомбінацією, можуть брати участь у процесі переносу електрона з адсорбованим An. Цей процес супроводжується утворенням продуктів – катіон-радикалів An та іонів Ti³⁺, що поглинають у видимому діапазоні спектра. Дія лазерного імпульсу тривалістю до 50 нс на An, адсорбований на кремнеземі і титанокремнеземі, зумовлює утворення триплету антрацену – ³An* і катіон-радикала An^{•+} (рис. 1, а, спектр 1).

Механізм утворення катіон-радикалів An^{•+} залежить від природи взаємодії між молекулою і поверхнею. Енергія лазерного імпульсу з $\lambda=355$ нм дорівнює 3,5 еВ, тому для його фотоіонізації необхідно не менше двох фотонів (потенціал іонізації An – 7,4 еВ). Двохфотонний характер утворення An^{•+} на SiO₂ підтверджується при вивченні залежності ефективності утворення катіон-радикала An від потужності лазера [4, 5]. Катіон-радикал стабілізується на поверхні силікагелю, комплексний механізм його згасання включає рекомбінацію (швидкий перенос) і дифузію електрона з об'єму силікагелю (години). Залежність інтенсивності поглинання An^{•+} від потужності лазерного випромінювання на SiO₂-TiO₂ композитах відрізняється від залежності на чистому SiO₂. Її аналіз не дозволяє однозначно стверджувати про одно- чи двофотонний механізм утворення катіон-радикала An на поверхні титанокремнезему. Складний механізм фотоіонізації аценів спостерігали на цеолітах [6], де були зафіксовані моно- та біфотонні продукти. Автори припускають, що монофотонне утворення катіон-радикала поліацену відбувається на “активних” центрах цеолітів. На “неактивних” центрах ацен, поглинаючи перший квант, переходить у синглетний збуджений стан. Після поглинання другого кванта світла відбувається утворення катіон-радикала. Однофотонний механізм утворення катіон-радикала на “активних” центрах пояснювали утворенням комплексу з переносом заряду в основному стані між аценом і цеолітом. Різна електрооакцепторна здатність диоксидів титану та кремнію може зумовлюватися існуванням центрів різної активності в титанокремнеземі. Тому утворення катіон-радикала An^{•+} на поверхні титанокремнезему може відбуватися за моно- або двофотонним механізмом.

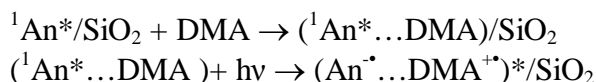
Залежність інтенсивності триплет-триплетного поглинання An на кремнеземі від потужності лазера свідчить про однофотонний механізм утворення триплетного стану An [4], що підтверджується і для поверхні титанокремнезему.

Присутність диоксиду титану в кремнеземі зумовлює більш ефективну фотоіонізацію адсорбованого An під дією лазерного імпульсу (рис. 1, а, спектр 2). При вмісті TiO₂ 1 % мас. амплітуда поглинання катіон-радикала An^{•+} зростає, порівняно з чистим кремнеземом, що пояснюється високою електрооакцепторною здатністю титановмісної поверхні. Загасання триплетного поглинання з часом не призводить до зростання кількості катіон-радикалів An^{•+}. Разом з тим, після опромінення спостерігається незначне збільшення поглинання катіон-радикала, що може зумовлюватися гасінням збудженого синглетного стану An. Ймовірно, джерелом утворення An^{•+} є синглетно-збуджений стан антрацену – ¹An*, який адсорбований на центрах гасіння – іонах титану:



У спектрах продуктів лазерного флеш-фотолізу An на поверхні SiO₂ у присутності DMA^{•+} поглинання катіон-радикала An не спостерігається. Катіон-радикал DMA з

максимумом 460 нм є основним продуктом фотолізу під дією збудження $\lambda=355$ нм (рис. 1, б, спектр 1). Оскільки DMA не іонізується під дією світла, то утворення катіон-радикала $\text{DMA}^{\bullet+}$ обумовлено присутністю An. Після дії лазерного імпульсу на поверхні кремнезему відбувається утворення ексиплекса $(\text{An}^{\bullet}\text{DMA}^{\bullet+})^*$ [7]. Відсутність у спектрах поглинання аніон-радикала антрацену $\text{An}^{\bullet-}$ може зумовлюватися швидкою рекомбінацією електрона з матрицею:



Інтенсивність поглинання катіон-радикала DMA при його співадсорбції з An на порошках титанокремнезему вища порівняно з чистим кремнеземом (рис. 1, б, спектри 2, 3). Важливо відзначити, що і на поверхні титанокремнезему флеш-фотоліз DMA при відсутності поліацену не супроводжується іонізацією аміну. Це дає підстави припустити, що на $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ зразках джерелом катіон-радикала $\text{DMA}^{\bullet+}$ теж є ексиплекс.

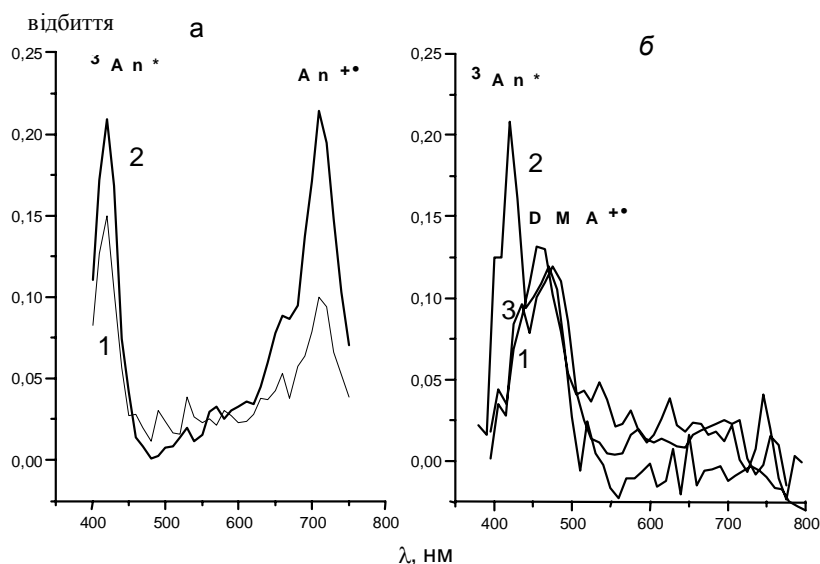
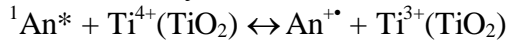


Рис. 1. Спектри миттєвого поглинання (із затримкою в часі 23 мкс) An (а), An-DMA (б) на поверхні ксерогелів $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, із вмістом TiO_2 , % мас.: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5.

Існування довгоживучих продуктів іонізації An на поверхні підтверджують спектри дифузійного відбиття, одержані, на відміну від спектрів миттєвого поглинання, через кілька хвилин після дії збудження. Спектри дифузійного відбиття An, адсорбованого на поверхні кремнезему і титанокремнезему, містять добре відому структурну смугу антрацену в області 300-380 нм, як за відсутності, так і в присутності DMA (рис. 2). Поглинання в області 720 нм свідчить про те, що катіон-радикал $\text{An}^{\bullet+}$ на поверхні кремнезему є довгоживучим утворенням (рис.2, а). У присутності аміну сигнал катіон-радикалу $\text{An}^{\bullet+}$ зникає. Поглинання в області 460-670 нм із максимумом 540 нм свідчить про утворення протонізованого антрацену (рис. 2, а, спектр 4), що також спостерігалось при адсорбції An на цеолітах [8]. Більш ефективно утворення катіон-радикалу $\text{An}^{\bullet+}$ під дією лазерного збудження відбувається на титанокремнеземі (рис. 2, б, спектр 2). Відсутність сигналу іонів Ti^{3+} (580-620 нм) у спектрі можна пояснити ефективним зворотнім переносом

електрона від диоксиду титана до катіон-радикала антрацену в субнаносекундному діапазоні часу:



Разом з тим, це твердження потребує додаткових досліджень, зокрема, дослідження утворення проміжних продуктів у піко- і фемтосекундному діапазоні, реєстрації спектрів ЕПР.

Співадсорбція An і DMA на $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (1% мас.) сприяє появі поглинання з максимумом 600-610 нм, що зумовлено утворенням Ti^{3+} центрів на поверхні (рис. 2, б, спектр 4). Спектри дифузійного відбиття аміну, адсорбованого на поверхні титанокремнезему без An, до опромінення містять слабкий сигнал іонів Ti^{3+} ; очевидно, DMA є відновником іонів Ti^{4+} . Співадсорбція An і DMA значно підсилює інтенсивність цього сигналу після дії лазерного імпульсу і дає прямий доказ фотопереносу електрона від адсорбованої молекули до частинок TiO_2 .

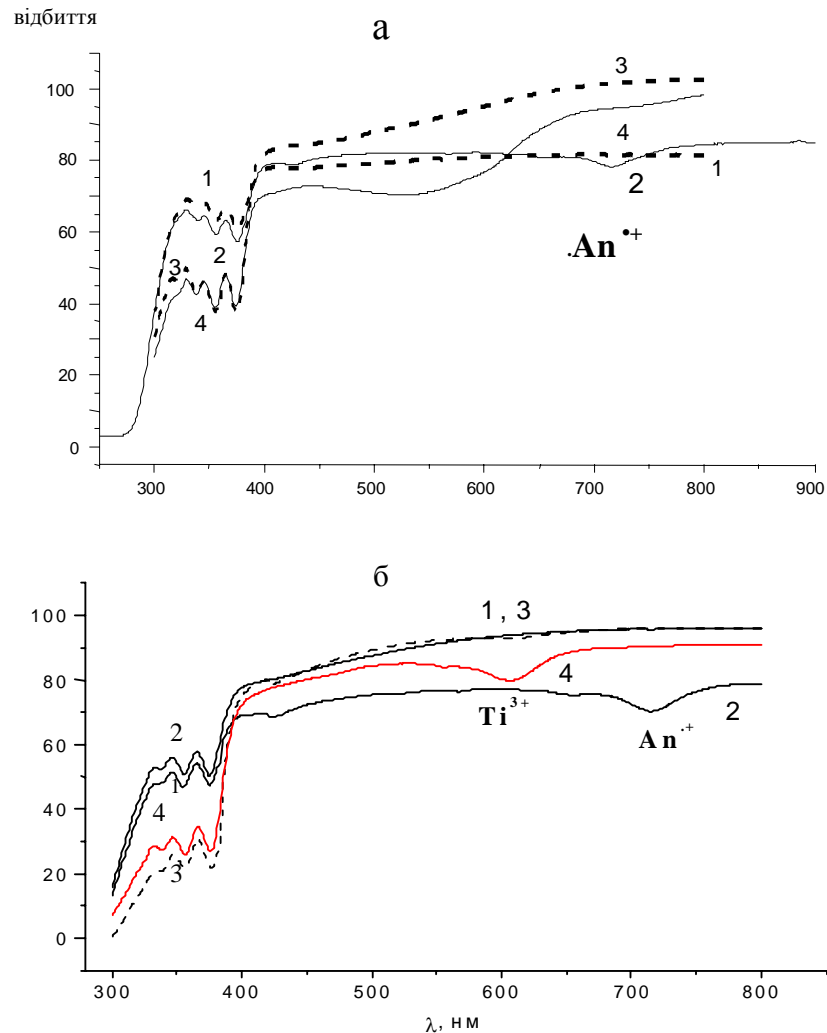
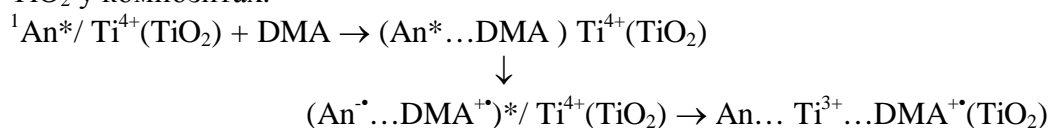


Рис. 2. Спектри дифузійного відбиття An (1, 2) і An–DMA (3, 4), адсорбованих на поверхні кремнезему (а) і титанокремнезему з 1% мас. TiO_2 (б), одержані до (1, 3) та після (2, 4) дії лазерного імпульсу.

Ймовірно, при збудженні молекулярної пари An-DMA на поверхні титанокремнезему утворюється ексиплекс, що гаситься в результаті переносу електрона від An^* до центрів акцептора на поверхні, або агрегатів іонів титану при низькому вмісті TiO_2 у композитах:



Висновки

Взаємодія адсорбованого ацена з частинками TiO_2 під дією збудження – комплексний процес, що включає фотоіндуковане перенесення електрона і зворотну рекомбінацію електрон–катіон–радикал. Утворення коротко- і довгоживучих продуктів реакції переносу електрона на поверхні титанокремнезему відбувається за моно- і двофотонним механізмом, що може бути наслідком сильного зв'язування утвореного катіон-радикала антрацену з частинкою TiO_2 і локалізацією електрона в забороненій зоні напівпровідника з утворенням відновлених іонів Ti^{3+} .

Співадсорбовані на поверхні титанокремнезему An і DMA при збудженні лазерним імпульсом зумовлюють ефективне відновлення іонів титану в результаті процесів переносу електрона.

Подяка

Автор висловлює подяку Г.М. Єременко та Н.П. Смірновій за допомогу та консультації при проведенні досліджень.

Література

1. Kamat P. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces// Chem. Rev. – 1993. – Vol.93. – P.267-300.
2. Gao X., Wachs I. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physicochemical properties// Catalysis Today. - 1999. – V.51. - P.233-254.
3. Якименко О.А., Смирнова Н.П., Єременко А.М., Огенко В.М., Абдель-Шафи А.А., Воррал Д.Р., Вилкінсон Ф. Исследование природы поверхности смешанных титанокремнезёмов методом флеш-фотолиза адсорбированного пиренметанола// Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т.37, №3. - С.176-180.
4. Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Primary photochemical processes of anthracene adsorbed on silica gel// J. Phys. Chem. – 1995. – V.99, N17. – P.6689-6696.
5. Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Electron transfer reactions of anthracene adsorbed on silica gel// J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101, N24. – P.4709-4716.
6. Iu K.K., Thomas J.K. Singlet-photon ionization of pyrene and anthracene giving trapped electrons in alkali-metal-cation-exchange zeolites X and Y. A direct time-resolved diffuse reflectance study// J. Phys. Chem. – 1991. – V.95, N2. – P.506-509.
7. Zhang G., Thomas J.K., Eremenko A., Kikteva T., Wilkinson F. Photoinduced charge-transfer reaction between pyrene and N,N-dimethylaniline on silica gel surfaces// J. Phys. Chem. B.- 1997. - V.101, N31. - P.8569-8577.
8. Liu X., Iu K.K., Thomas J.K., He H., Klinowski J. Spectroscopic studies of protonated aromatic species and cations in H^+ -zeolites// J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V.116, N26. – P.11811-11818.