

## ПРОЦЕССЫ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМОВ

А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Г.Н. Старух, О.А. Ханина

*Институт химии поверхности НАН Украины,  
ул. Ген. Наумова, 17, 03164 Киев-164*

*Методами флуоресцентной спектроскопии и лазерного флеш-фотолиза исследовано влияние поверхности коллоидов и порошков титанокремнезема на механизм адсорбции молекул полиаценов (пирена, пиренметанола и антрацена). Показано, что метод получения влияет на реакционную способность поверхности титанокремнезема. Исследована кинетика фотопереноса электрона и тушения флуоресценции аценов в присутствии N, N-диметиланилина на поверхности ксерогелей и коллоидов титанокремнезема. Получено прямое доказательство переноса электрона от адсорбированной молекулы на частицы диоксида титана при взаимодействии с пиренметанолом и молекулярной парой антрацен-диметиланилин под действием света.*

*The effect of silica-titania mixed oxide surfaces on photonics of adsorbed acenes (anthracene, pyrene, and pyrenemethanole) has been studied by fluorescence spectroscopy and laser flash-photolysis. It is shown that the preparation method (sol-gel or impregnation) influences on the reactivity of mixed  $TiO_2/SiO_2$ . The kinetics have been examined of photoinduced electron transfer and fluorescence quenching of adsorbed acenes in the presence of N, N-dimethylaniline (DMA) on the titania-silica powders and colloids. A direct proof was found of electron transfer from adsorbed molecules onto titanium dioxide, when the latter interacts with pyrenemethanole and anthracene-N, N-dimethylaniline molecular pair as light undergone.*

### Введение

Фотоиндуцированные реакции переноса электрона на поверхности дисперсных оксидов являются ключевыми в процессах сохранения и превращения солнечной энергии [1, 2]. Такие реакции имеют большой теоретический и практический интерес. Так, например, адсорбция молекул красителей на поверхности широкозонных полу-проводников сенсibiliзирует полупроводник к видимому свету [3, 4]. Эффективность процессов фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) и разделения зарядов в гетерогенной среде может быть повышена адсорбцией или внедрением в матрицу органических молекул. ФПЭ реакции между адсорбированными полиаценами – антраценом (An), пиреном (Py) – и диметиланилином (DMA) в пористом силикагеле были исследованы с помощью тушения флуоресценции [5, 6] и лазерного флеш-фотолиза в диффузно-отражательном режиме [7-10]. Показано, что на поверхности кремнезема это диффузионно контролируемый процесс, который приводит к формированию эксиплекса. Поверхностная диффузия DMA термически активирована и зависит от образования водородных связей между DMA и поверхностными гидроксильными группами. Свойства полосы излучения эксиплекса – положение максимума и квантовый выход – используются для характеристики поверхностного окружения.

Деактивация эксиплекса на поверхности кремнезема рассматривается в рамках теории фотоиндуцированного переноса электрона. Незначительный выход ионных про-

дуктов диссоциации контактных ионных пар эксиплекса  $^1(\text{Py-DMA}^+)^*$  относят к отсутствию сольватации и низкой подвижности ионных продуктов на поверхности. Образование катион-радикалов An на поверхности кремнезема согласно [7, 9] является мультифотонным процессом. Присутствие электронодонора - DMA существенно ускоряет скорость тушения катион-радикалов антрацена по механизму переноса электрона.

Спектр излучения An на силикагеле в присутствии трифениламина (ТРА) показывает формирование как эксимеров An, так и  $(\text{An-ТРА})^*$  эксиплекса, формирующегося вследствие адсорбции ТРА и An в непосредственной близости друг от друга на поверхности силикагеля [10]. В этом случае эксиплекс формируется по статическому механизму и его релаксация не приводит к формированию ион-радикальной пары.

Новая стратегия в исследовании фотокаталитических процессов с участием диоксида титана состоит в комбинировании фотоактивного  $\text{TiO}_2$  с неактивным адсорбентом кремнеземом с применением метода золь-гель техники [11–13]. Такие гибридные композитные материалы имеют более высокую фотокаталитическую активность, чем чистый  $\text{TiO}_2$ , вследствие образования новых активных центров, повышенную термо- и механическую стабильность и удельную поверхность [14–16]. Золь-гель метод обеспечивает гомогенное распределение компонентов на атомном уровне, и повышение активности может быть отнесено за счет увеличения концентрации молекул - загрязнителей вблизи активных центров  $\text{TiO}_2$ . В золь-гель системах образуются различные функциональные группы:  $\text{Ti-O-Si(OH)}$ ,  $\text{Si-O-Ti(OH)}$ ,  $\text{Si-O(H)-Ti}$  [12]. Дегидратированные образцы  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  с 1% титана содержат преимущественно изолированные гомогенно распределенные  $\text{TiO}_4$  группы [13]. При получении смешанных титанокремнеземов другим путем - методом импрегнирования ксерогеля  $\text{SiO}_2$  алкоксидом титана с последующим гидролизом – на поверхности  $\text{SiO}_2$  образуются микроагрегаты  $\text{TiO}_2$  [17]. Таким образом, фотокаталитические и другие свойства титанокремнеземных композитов в большой мере определяются условиями их получения. Однако непосредственная связь реакционной способности поверхности смешанных оксидов с методом их получения и роль локальной структуры активных центров при взаимодействии с адсорбированными молекулами, в частности, под действием фотовозбуждения, до сих пор неясна. Молекулы органических соединений (полиацены, красители), адсорбируясь на поверхности, формируют комплексы с активными центрами поверхности. При облучении такой системы происходят процессы переноса и разделения зарядов. Такие процессы могут быть подтверждены и изучены с помощью методов тушения флуоресценции, мгновенными спектрами поглощения при лазерном флеш-фотолизе, а также реакциями окисления-восстановления молекул в окружающей среде [18–20]. Особое внимание уделяется фотохимическим процессам на границе раздела фаз в наноразмерных коллоидах полупроводников, происходящим в нано- и пикосекундном временном диапазоне [21].

Данная работа посвящена изучению фотоники молекул полиаценов (пиренметанол, антрацен, пирен), адсорбированных на поверхности смешанных  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  оксидных фотокатализаторов, в виде коллоидов и порошков, полученных двумя способами: золь-гель методом и импрегнацией [22–25].

Основной целью этой работы было исследовать влияние поверхности порошков и коллоидов титанокремнеземов на процессы фотоиндуцированного переноса электрона и кинетику затухания флуоресценции полиаценов и продуктов их фотоионизации в присутствии коадсорбата – электронодонорных молекул DMA.

## **Экспериментальная часть**

Образцы ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -1) были получены методом золь-гель синтеза. Тетраизо-пропоксид титана (ТРТ) подвергся реакции конденсации с предварительно гидролизованным тетраэтоксисиланом (ТЕОС) в присутствии этанола, деионизованной воды и HCl как катализатора. Прозрачные  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  коллоиды были получены количественным добавлением ТРТ в стабильный коллоидный раствор кремнезема (Ludox) в присутствии

водного раствора HCl. Концентрация титана в золе составляла от 0,1 до 8 масс.% относительно SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-2). Порошки получали при высушивании коллоидов на роторном испарителе при 60 °С, а потом – последовательном прокаливании при 100, 300 и 500 °С. Образцы (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-3) были получены методом импрегнирования. В этом случае ТИРТ в циклогексане добавлялся к прокаленному силикагелю (Davisil) с медленным добавлением воды и последующим прокаливанием при 100, 300 и 500 °С.

Антрацен, пирен и диметиланилин вводились в коллоиды из спиртовых растворов. Концентрация Ру составляла  $7 \cdot 10^{-6}$ , DMA –  $4 \cdot 10^{-6}$  –  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. An и DMA были адсорбированы на поверхности ксерогелей из растворов в циклогексане. Величина адсорбции пиренметанола (РуМе) во всех случаях составляла  $10^{-6}$  моль/г.

Спектры флуоресценции регистрировались с помощью спектрофлуорометра Spex Fluoro MAX ( $\lambda_{\text{возб.}}=350$  нм). Прибор для регистрации мгновенных спектров поглощения при лазерном возбуждении в режиме диффузионного отражения описан детально в [10]. Стационарные спектры диффузного отражения записывались с помощью Perkin – Elmer Lambda Bio 40 спектрофотометра оборудованного интегрирующей сферой Spectralon. Методика измерения кинетики затухания флуоресценции описана в [23].

## Результаты и их обсуждение

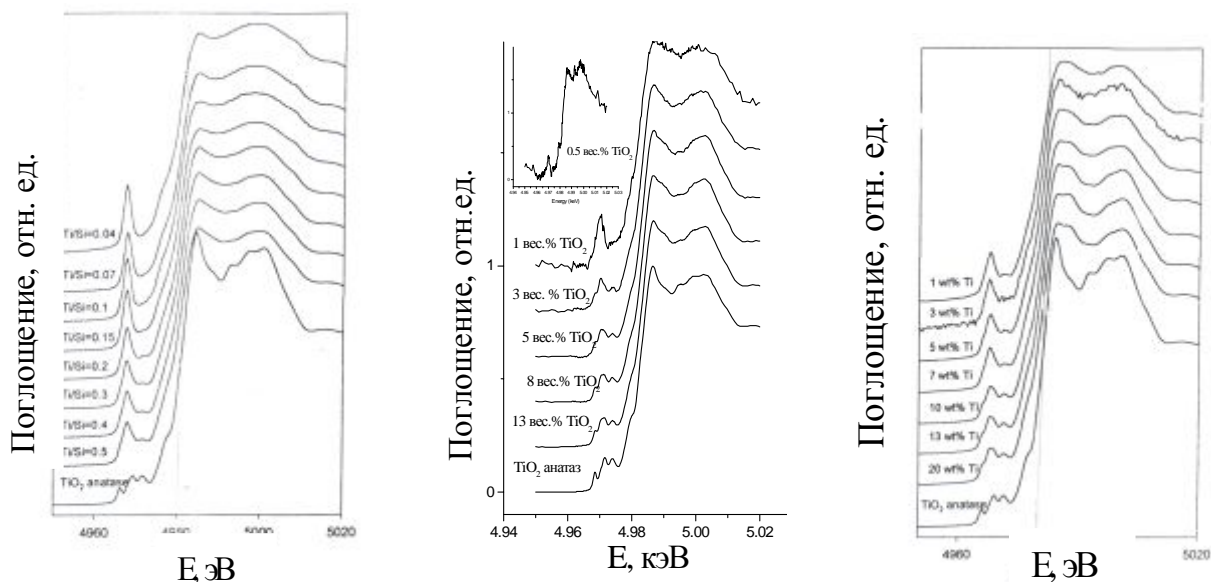
### Структура титанокремнеземов

Исследование морфологии образцов методом анализа структуры предкраевого поглощения рентгеновских лучей (XANES) показало, что в образцах, полученных разными методами, ионы титана могут быть четырехкоординированы в Ti-O-Si сетке или шестикоординированы в виде отдельной фазы [26]. В случае золь-гель образцов с 1% Ti (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-1) предкраевое поглощение (рис. 1, а) показывает максимальную интенсивность, свидетельствующую о том, что ионы титана включены в систему Ti-O-Si связей. XANES спектры импрегнированных SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-3 и полученных из стабильного коллоида SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-2 (рис. 1, б, в) образцов свидетельствуют о присутствии анатаза с шестикоординированными Ti-ионами даже при самых низких концентрациях титана (меньше 1%). Образцы, полученные золь-гель методом из стабильного коллоида кремнезема (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-2), характеризуются структурой, близкой к структуре импрегнированных образцов (рис. 1, б). Данные по дифракции рентгеновских лучей для образцов, содержащих 8% титана, свидетельствуют о присутствии наноразмерных кристаллитов анатаза, однако следует заметить, что для смешанных оксидов кристалличность резко падает с уменьшением содержания титана [23, 24]. Край полосы поглощения и, соответственно, ширина запрещенной зоны, рассчитанная для титано-кремнеземов из спектров диффузного отражения порошков, ближе к значениям характерным для наночастиц, чем для объемного анатаза [27, 28].

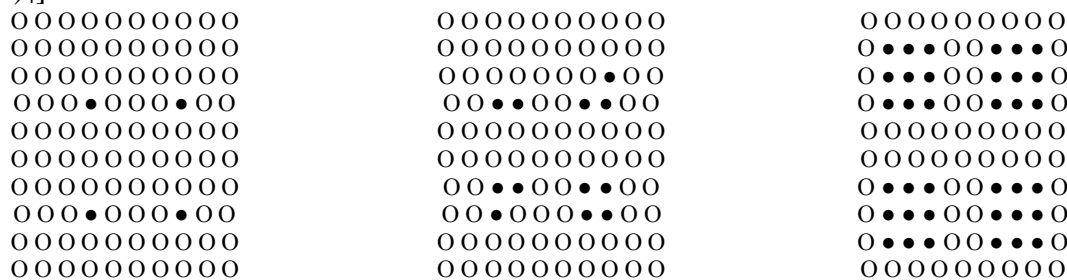
### Фотоника пиренметанола на поверхности титанокремнеземов

Молекулы пиренметанола были выбраны в качестве флуоресцентного зонда поверхности титанокремнеземных композиций, содержащих до 1 % диоксида титана, с различной морфологией поверхности, так как наряду с высокой эффективностью флуоресценции и длительным временем жизни молекула содержит полярную гидроксильную группу, обеспечивающую хорошую адсорбируемость на гидроксильной поверхности оксидов. Реакции фотоиндуцированного переноса электрона и роль диоксида титана в процессах адсорбции и образования радикалов РуМе были исследованы методом лазерного флеш-фотолиза.

Тушение флуоресценции возбужденного РуМе происходит на обоих типах смешанных образцов и зависит от способа их получения. Интенсивность люминесценции РуМе, адсорбированного на образцах титанокремнеземов, понижена в 10 раз в импрегнированном (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-3) и в 30 - в образце, полученном золь-гель методом (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-1), по сравнению с таковой на поверхности чистого кремнезема (рис. 2).



а) Изолированные атомы Ti изоморфно замещающие атомы Si структурные единицы  $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$  б) Обогащенные титаном участки -  $\text{Ti}(\text{OTi})(\text{OSi})_3$ , и  $\text{Ti}(\text{OSi})_2(\text{OTi})_2$  в) Объемная фаза диоксида титана -  $\text{Ti}(\text{OTi})_2(\text{OSi})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OSi})_2(\text{OTi})_3$ ,  $[\text{Ti}(\text{OTi})_4]$

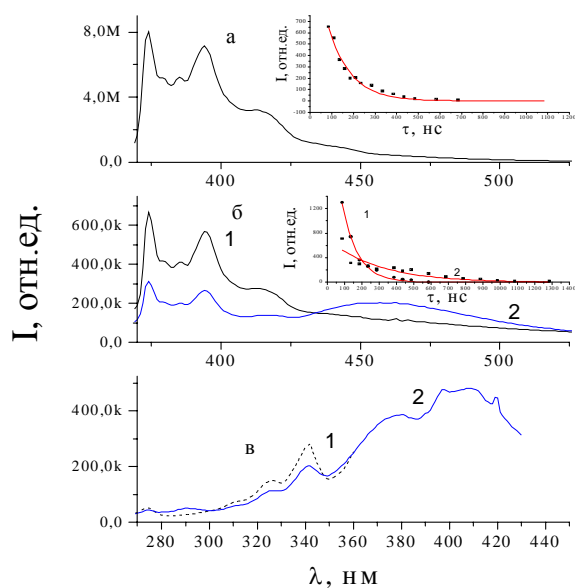


**Рис. 1.** Спектры предкраевого поглощения рентгеновских лучей и схематическое изображение образцов титанокремнезема, синтезированных разными методами: *а* –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -1; *б* -  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -2; *в* -  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -3 (o – Si, ● – Ti).

Время жизни мономера RuMe составляет  $104 \pm 6$  нс на кремнеземе,  $92 \pm 6$  нс на золь-гелевом и  $77 \pm 6$  нс на импрегнированном образце, содержащем 1 %  $\text{TiO}_2$ , и соответственно  $19 \pm 6$  нс и  $23 \pm 6$  нс при содержании 10 %  $\text{TiO}_2$  (рис. 2, *а*, *б*). Такое спектральное поведение RuMe на поверхности свидетельствует в пользу статического тушения флуоресценции. Существенная часть молекул RuMe адсорбируется в местах локализации титановых центров. При фотовозбуждении происходит перенос электрона к титановым центрам и флуоресценция гасится, причем более эффективно на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  - 1 образцах.

Известно, что эффективность формирования эксимеров RuMe заметно повышается в гетерогенной среде (полистирольном латексе) [29]. Этот процесс требует сближения молекул на поверхности. Такое спектральное поведение типично при адсорбции полиаценов на кремнеземе, и неоднократно отмечалось в литературе [6]. Комплекс RuMe на поверхности титанокремнезема имеет собственную полосу в спектре возбуждения (400 нм), сдвинутую по сравнению с полосой возбуждения мономера (340 нм) в область низких энергий (рис. 2, *в*), что является свидетельством формирования димера в основном состоянии системы. Это означает, что молекулы распределены по поверхности образцов неравномерно, их подвижность на поверхности понижена вследствие сильного адсорбционного взаимодействия, и бимолекулярные агрегаты формируются в процессе

адсорбции на гидроксильных группах, кислотность которых повышается в местах контакта кремнезема и диоксида титана [17].



**Рис. 2.** Спектры флуоресценции (а, б) и возбуждения (в) RuMe, на поверхности SiO<sub>2</sub> (а) и TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (1 масс.% TiO<sub>2</sub>), полученных методом импрегнации – 1 и золь-гель – 2 и кривые затухания флуоресценции (вставка): на λ=375 нм – 1, на λ=460 нм – 2.

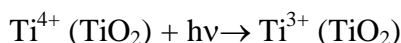
Стационарное облучение вакуумированного RuMe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> - 1 с высоким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 50 %) при комнатной температуре генерирует полосу поглощения в спектрах диффузного отражения около 460 нм, принадлежащую катион-радикалу RuMe (по аналогии с положением полосы для пирена [8]), наряду с поглощением ионов Ti<sup>3+</sup> в области 550-600 нм, регистрируемым также и в темновых условиях. В этом случае облучение способствует накоплению на поверхности Ti<sup>3+</sup> и RuMe<sup>+\*</sup>.

Степень гомогенности распределения ионов титана и кремния на атомном уровне определяется относительным количеством Ti-O-Si связей в смешанных оксидах. Именно золь-гель процесс, проводимый в кислой среде, обеспечивает гомогенное распределение компонентов и препятствует образованию доменов и агрегатов TiO<sub>2</sub>, особенно при низких концентрациях ионов титана (менее 1%). Образование связей Ti-O-Si сопровождается понижением координационного числа титана вследствие внедрения в тетраэдрические позиции кремнезема и повышением положительного заряда на атомах титана в Ti-O-Si связях [13]. Вместе с тем, образование кристаллитов анатаза в смешанной системе было зафиксировано методом Раман-спектроскопии даже при минимальном содержании - 0,05 % масс. TiO<sub>2</sub> [17]. В этом случае понятно формирование поверхностного комплекса RuMe и тушение флуоресценции как по механизму переноса заряда к индивидуальному иону титана на поверхности, так и к микроагрегату TiO<sub>2</sub> путем инжекции электрона в зону проводимости, поскольку вероятно присутствие обеих форм TiO<sub>2</sub> в кремнеземе. Эффективное тушение флуоресценции пиренметанола свидетельствует о высокой реакционной способности адсорбционных центров, возникающих в матрице кремнезема даже при низких содержаниях ионов титана.

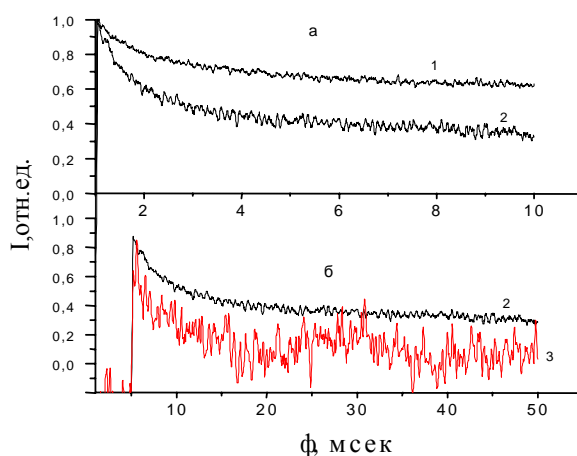
### Фотоиндуцированный перенос электрона. Мгновенные спектры поглощения

Облучение RuMe на чистом SiO<sub>2</sub> и на смешанных образцах третьей гармоникой (355 нм) Lumonics Nd:YAG лазера сопровождается образованием как триплетов, так и катион-радикалов RuMe и появлением восстановленных ионов титана. В мгновенных спектрах поглощения продуктов фотолиза вклад катион-радикала RuMe на поверхности силикагеля и TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> - 1 невелик по сравнению с триплет-триплетным переходом, на поверхности TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-3 - обратная картина. Амплитуда поглощения при λ=460 нм образующегося катион-радикала RuMe изменяется в ряду TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-3 > TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-1 > SiO<sub>2</sub>, что свидетельствует, вероятно, об относительной стабильности заряженных частиц на по-

верхности агрегатов диоксида титана, распределенных в силикатной матрице. Отношение интенсивностей поглощения катион-радикал/триплет  $\text{RuMe}$  на поверхности чистого силикагеля составляет около 0,23, на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 - 1$  – 0,25, на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 - 3$  – 5,25. При этом отношение интенсивности сигнала катион-радикал/ $\text{Ti}^{3+}$  для  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-1$  составляет 0,6, а для  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-3$  – 4,4. Это может означать, что не все катион-радикалы, возникающие под действием импульсного облучения на поверхности  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-3$ , образуются при непосредственном взаимодействии молекулы  $\text{RuMe}$  с частицей диоксида титана. В случае  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-1$ , напротив, интенсивность поглощения восстановленных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  превышает интенсивность поглощения  $\text{RuMe}^{+\bullet}$ , что может быть связано с непосредственным воздействием облучения на титановые центры матрицы и с параллельным фотоиндуцированным процессом



Сложная кинетика гибели катион-радикала включает времена от микросекунд до нескольких часов. Кривые затухания  $\text{RuMe}^{+\bullet}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  на поверхности  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2-1$  приведены на рис. 3. Время жизни  $\text{RuMe}^{+\bullet}$  увеличивается в присутствии титана и составляет 1,75 мкс на силикагеле и 4,4 мкс на  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 - 1$ . Время жизни  $\text{Ti}^{3+}$  на  $\text{Ti}/\text{Si} - 1$  составляет также 4-5 мкс.



**Рис. 3.** Кривые затухания катион-радикала  $\text{RuMe}^{+\bullet}$  на силикагеле (1) и титанокремнеземе (2) и иона  $\text{Ti}^{3+}$  на титанокремнеземе (3)

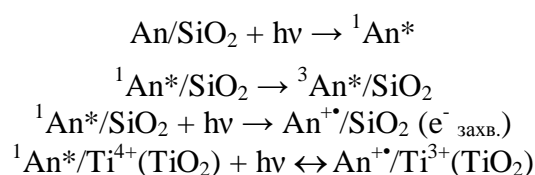
### Особенности спектрального поведения антрацена в адсорбционном слое титанокремнеземов

Под действием лазерного импульса ( $\lambda=355$  нм) происходит возбуждение и  $\text{TiO}_2$  и  $\text{An}$ , адсорбированного на поверхности титанокремнезема. После возбуждения запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ , фотогенерированные дырки, конкурируя с электронно-дырочной рекомбинацией, могут принимать участие в процессе переноса электрона с адсорбированным  $\text{An}$ . Этот процесс сопровождается образованием продуктов – катион-радикалов  $\text{An}$  и ионов  $\text{Ti}^{3+}$ , которые поглощают в видимом диапазоне спектра. Действие лазерного импульса продолжительностью до 50 нс на  $\text{An}$ , адсорбированный на кремнеземе и титанокремнеземе, приводит к образованию триплетного антрацена –  $3\text{An}^*$  и катион-радикала  $\text{An}^{+\bullet}$  (рис. 4, а, спектр 1). Механизм образования катион-радикалов  $\text{An}^{+\bullet}$  зависит от природы взаимодействия между молекулой и поверхностью. Энергия лазерного импульса с  $\lambda=355$  нм равняется 3,5 эВ, поэтому для фотоионизации  $\text{An}$  необходимо не меньше двух фотонов (потенциал ионизации  $\text{An}$  – 7,4 эВ). двухфотонный характер образования  $\text{An}^{+\bullet}$  на  $\text{SiO}_2$  подтверждается при изучении зависимости эффективности образования катион-радикала  $\text{An}$  от мощности лазера [7, 9]. Катион-радикал стабилизируется на поверхности силикагеля, комплексный механизм его затухания включает рекомбинацию (быстрый перенос) и диффузию электрона из объема силикагеля. Зависимость интенсив-

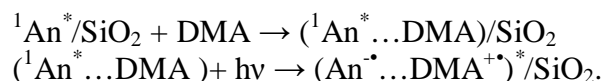
ности поглощение  $An^{*+}$  от мощности лазерного излучения на  $SiO_2/TiO_2$  композитах отличается от зависимости на чистом  $SiO_2$ . Ее анализ не позволяет однозначно утверждать — одно- или двухфотонный механизм образования катион-радикала  $An$  имеет место на поверхности титанокремнезема. Сложный механизм фотоионизации аценов наблюдали на цеолитах [30], где были зафиксированы моно- и двухфотонные продукты. Авторы предполагают, что однофотонное формирование катион-радикала полиацена происходит на “активных” центрах цеолитов, которые обеспечивают образование комплекса с переносом заряда в основном состоянии между аценом и цеолитом, на “неактивных” центрах ацен, поглощая первый квант, переходит в синглетное возбужденное состояние. После поглощения второго кванта света происходит образование катион-радикала. Разная электроакцепторная способность диоксидов титана и кремния может предопределять существование центров разной активности и в титанокремнеземе.

Зависимость интенсивности триплет-триплетного поглощения  $An$  на кремнеземе от мощности лазера свидетельствует об однофотонном механизме образования триплетного состояния  $An$  [7], что подтверждается и для поверхности титанокремнезема.

Присутствие диоксида титана в кремнеземе предопределяет более эффективную фотоионизацию адсорбированного  $An$  под действием лазерного импульса (рис. 4, а, спектр 2). При содержимом  $TiO_2$  1% масс. амплитуда поглощения катион-радикала  $An^{*+}$  возрастает, сравнительно с чистым кремнеземом, что поясняется высокой электроакцепторной способностью титансодержащей поверхности. Затухание триплетного поглощения с течением времени не приводит к возрастанию количества катион-радикалов  $An^{*+}$ . Вместе с тем, после облучения наблюдается незначительное увеличение поглощения катион-радикала, который может предопределяться тушением возбужденного синглетного состояния  $An$ . Вероятно, источником образования  $An^{*+}$  является синглетно-возбужденное состояние антрацена —  $^1An^*$ , который адсорбирован на центрах тушения — ионах титана.

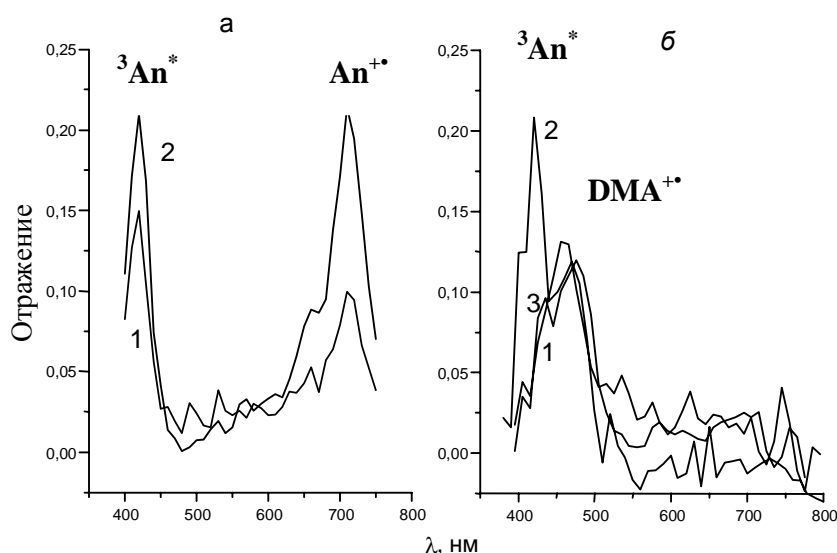


В спектрах продуктов лазерного флеш-фотолиза  $An$  на поверхности  $SiO_2$  в присутствии  $DMA^{*+}$  поглощение катион-радикала  $An$  не наблюдается. Катион-радикал  $DMA$  с максимумом 460 нм является основным продуктом фотолиза ( $\lambda_{\text{возб.}}=355$  нм, рис. 4, б, спектр 1). Поскольку  $DMA$  не ионизируется под действием света, то образование катион-радикала  $DMA^{*+}$  обусловлено присутствием  $An$ . После действия лазерного импульса на поверхности кремнезема образуется эксиплекс  $(An^{\bullet}DMA^{*+})^*$  [8]. Отсутствие в спектрах поглощения анион-радикала антрацена  $An^{\bullet-}$  может быть результатом быстрой рекомбинации электрона с матрицей.

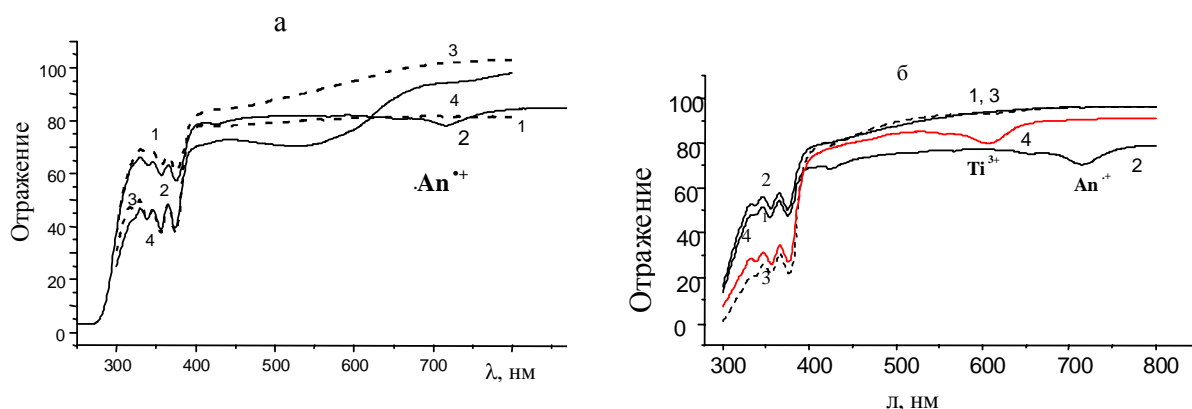


Интенсивность поглощения катион-радикала  $DMA$  при его коадсорбции с  $An$  на порошках титанокремнезема выше, чем на чистом кремнеземе (рис. 4, б, спектры 2 и 3). Важно отметить, что и на поверхности титанокремнезема флеш-фотолиз  $DMA$  при отсутствии полиацена не сопровождается ионизацией амина, что позволяет предположить, что на  $SiO_2/TiO_2$  источником катион-радикала  $DMA^{*+}$  тоже является эксиплекс.

Спектры диффузного отражения  $An$ , адсорбированного на поверхности кремнезема и титанокремнезема подтверждают существование долгоживущих продуктов ионизации, они содержат характерную структурную полосу антрацена в области 300-380 нм, как в отсутствие, так и в присутствии  $DMA$  (рис. 5).

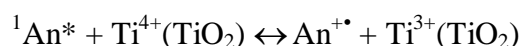


**Рис. 4.** Спектры мгновенного поглощения (с задержкой по времени 23 мкс) An (*a*), An-DMA (*б*) на поверхности ксерогелей SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, содержащих TiO<sub>2</sub>, масс. %: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5.



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения An (1, 2) и An-DMA (3, 4), адсорбированных на поверхности кремнезема (*a*) и титанокремнезема с 1 масс. % TiO<sub>2</sub> (*б*), до (1, 3) и после (2, 4) действия лазерного импульса.

Поглощение в области 720 нм свидетельствует о том, что катион-радикал An<sup>•+</sup> на поверхности кремнезема является долгоживущим образованием (рис. 2, *a*). В присутствии амина сигнал катион-радикала An<sup>•+</sup> исчезает. Полосы в области 460–670 и 540 нм наблюдались при адсорбции An на цеолитах [31] и свидетельствуют об образовании протонированного антрацена (рис. 2, *a*, спектр 4). Более эффективное образование катион-радикала An<sup>•+</sup> под действием лазерного возбуждения происходит на титанокремнеземе (рис. 2, *б*, спектр 2). Отсутствие сигнала ионов Ti<sup>3+</sup> (580–620 нм) в спектре можно объяснить эффективным обратным переносом электрона от диоксида титана к катион-радикалу антрацена в субнаносекундном временном диапазоне.



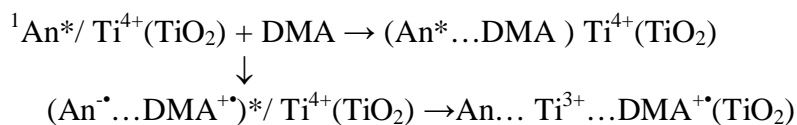
Это утверждение требует дополнительных исследований образования промежуточных продуктов в пико- и фемтосекундном диапазоне, регистрации спектров ЭПР.

Кoadсорбция An и DMA на SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (1% мас.) приводит к возникновению поглощения с максимумом 600–610 нм, обусловленного образованием Ti<sup>3+</sup> центров на поверхности (рис. 2, *б*, спектр 4). Спектры диффузного отражения амина, адсорбированного на поверхности титанокремнезема без An, до облучения содержат слабый сигнал ионов Ti<sup>3+</sup>; очевидно, DMA является восстановителем ионов Ti<sup>4+</sup>. Кoadсорбция An и DMA значительно усиливает интенсивность этого сигнала после действия лазерного импульса и



дает прямое доказательство фотопереноса электрона от адсорбированной молекулы к частицам TiO<sub>2</sub>.

Возможно, при возбуждении молекулярной пары An-DMA на поверхности титанокремнезема образуется эксиплекс, излучение которого тушится в результате переноса электрона от An\* к акцепторным центрам на поверхности, или агрегатам TiO<sub>2</sub>.



### **Кинетика процессов фотоиндуцированного переноса электрона в присутствии пирена и N,N-диметиланилина на поверхности коллоидов титанокремнеземов**

Интенсивность флуоресценции мономера Py в коллоидах титанокремнеземов является функцией содержания диоксида титана, что говорит об эффективном тушении возбужденной молекулы частицами TiO<sub>2</sub> (рис. 6 а и б), которое является результатом фотопереноса электрона от возбужденной молекулы к частицам TiO<sub>2</sub> или к ионам титана. В спектрах наблюдается также слабое свечение в области эксимерной флуоресценции с максимумом на 460 нм, интенсивность которого практически не зависит от содержания TiO<sub>2</sub> в коллоидах (рис. 6, в). Существование эксимеров может обуславливаться как диффузией молекул по поверхности, так и образованием димеров, стабильных в основном состоянии. Подтверждением последнего является наличие собственного спектра возбуждения димеров Py.

Добавление DMA к исследуемым коллоидам приводит к неожиданному возрастанию интенсивности флуоресценции Py (рис. 6, а и б). Как известно, при протонировании амина потенциал его ионизации возрастает. Поэтому действие амина как тушителя флуоресценции будет наблюдаться при условии: рН(среды) > рК(амин). Тушение флуоресценции молекулами DMA может наблюдаться только в среде с рН больше 5,5.

Можно допустить протекание процесса конкурентной адсорбции DMA с образованием водородной связи с поверхностью и вытеснение молекул Py на центры, где тушение происходит с меньшей эффективностью. Возможно, происходит коадсорбция DMA и Py на одних и тех же центрах, что приводит к уменьшению “тушащей” способности частиц TiO<sub>2</sub>.

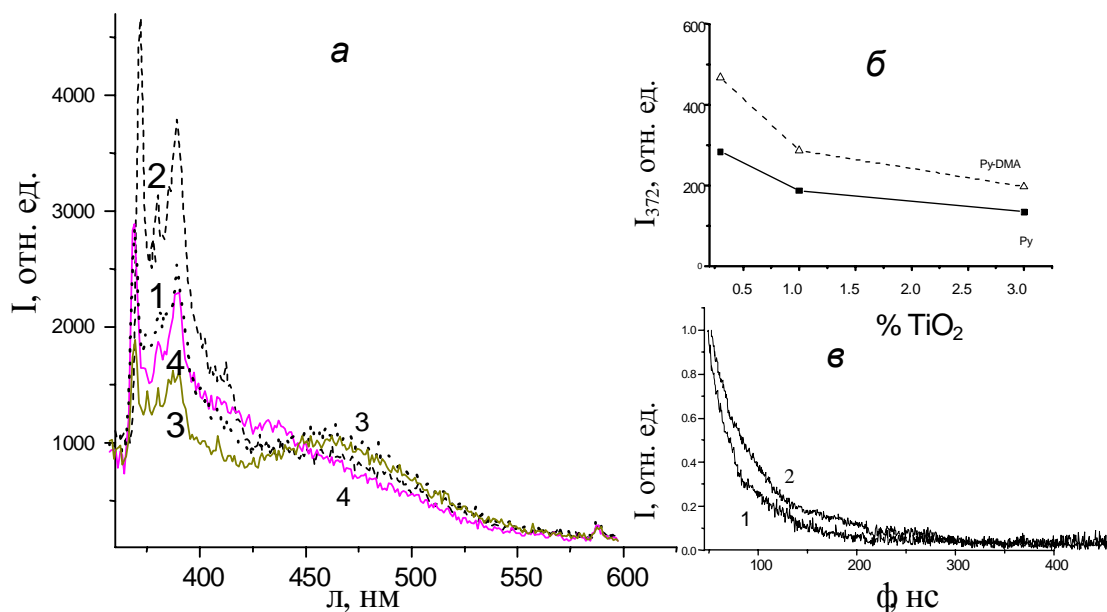
Было показано [32], что в SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (5 %) золях молекулы Py адсорбируются предпочтительно на Ti-центрах. При этом специфических (химических) связей между Py и TiO<sub>2</sub> не наблюдается, что говорит о слабой адсорбции. Как было показано [33], в водной суспензии порошка и в коллоидах TiO<sub>2</sub> присутствуют 2 излучающие формы пирена, тушение которых описывается двуэкспоненциальной зависимостью с временами жизни 5-15 и 200-220 нс, последнее из которых соответствует тушению флуоресценции пирена в воде [21]. Эти данные дают основание утверждать, что в коллоидах и в водных суспензиях TiO<sub>2</sub> коротким временем жизни обладают адсорбированные молекулы Py.

В данной работе исследовалось влияние DMA на кинетику тушения флуоресценции пирена в среде коллоидов титанокремнеземов.

Исходя из теории динамического тушения Штерна – Фольмера [34], была проанализирована зависимость тушения флуоресценции Py от концентрации TiO<sub>2</sub>, свидетельствующая о наличии недоступных для тушителя молекул флуорофоров. Поэтому для описания кривых затухания Py в исследуемых коллоидах была выбрана биэкспоненциальная зависимость  $I_{fl}(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ , и получены два времени жизни возбужденного состояния (Таблица).

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что в исследуемых SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> коллоидах пирен находится в двух излучающих формах, времена жизни которых существенно отличаются. Предполагается, что короткое время возбужденного состояния отвечает Py, адсорбированному на “титановой” части, а длинное – Py, адсорбированному на кремнеземной части коллоида или же в водной среде. Следует отметить, что

наличие короткоживущей компоненты уже на чистом кремнеземе свидетельствует о гетерогенности поверхностных силанольных групп. С увеличением содержания  $\text{TiO}_2$  вклад короткого времени жизни возбужденного  $\text{Ru}$  ( $A_1$ ) увеличивается в системе  $\text{Ru-SiO}_2/\text{TiO}_2$ , а длинного ( $A_2$ ) – уменьшается, что говорит о предпочтительной адсорбции  $\text{Ru}$  на “титановых” центрах коллоидов.



**Рис. 6.** *a* - Спектры флуоресценции  $\text{Ru}$  (1, 3) и  $\text{Ru/DMA}$  (1/1000) (2, 4) в  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  коллоидах, содержащих 0,3 (1, 2) и 1 (3, 4) масс.%  $\text{TiO}_2$ ; *б* - зависимость интенсивности мономерной флуоресценции  $\text{Ru}$  в присутствии и отсутствии  $\text{DMA}$  от содержания  $\text{TiO}_2$  в коллоидах; *в* - кривые затухания флуоресценции  $\text{Ru}$  в  $\text{SiO}_2/1\%$   $\text{TiO}_2$  коллоиде (1), в присутствии  $\text{DMA}$  (2).

Кинетические параметры затухания мономерной флуоресценции  $\text{Ru}$  в  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  коллоидах.

| % Ti | $\text{Ru-SiO}_2\text{-TiO}_2$ |                 |       |                  | $\text{Ru-DMA-SiO}_2\text{-TiO}_2$ |                 |       |                  |
|------|--------------------------------|-----------------|-------|------------------|------------------------------------|-----------------|-------|------------------|
|      | $A_1$                          | $T_1$ , нс      | $A_2$ | $\tau_2$ , нс    | $A_1$                              | $\tau_1$ , нс   | $A_2$ | $\tau_2$ , нс    |
| 0    | 0,65                           | $135 \pm 1,87$  | 0,27  | $206,5 \pm 8,5$  | 0,48                               | $33,2 \pm 0,94$ | 0,48  | $217,1 \pm 3,20$ |
| 0,1  | 0,69                           | $58,8 \pm 1,00$ | 0,28  | $227,5 \pm 6,7$  | 0,60                               | $48,5 \pm 1,09$ | 0,36  | $185,5 \pm 4,37$ |
| 0,3  | 0,66                           | $27,7 \pm 1,83$ | 0,33  | $93,8 \pm 6,8$   | 0,56                               | $31,6 \pm 0,92$ | 0,4   | $91,1 \pm 2,05$  |
| 0,6  | 0,83                           | $29,8 \pm 0,10$ | 0,11  | $264,6 \pm 14,5$ | 0,71                               | $34,5 \pm 0,59$ | 0,26  | $157,6 \pm 3,94$ |
| 1    | 0,85                           | $24,8 \pm 0,34$ | 0,09  | $456,1 \pm 33,3$ | 0,66                               | $27,9 \pm 0,96$ | 0,3   | $114,6 \pm 4,62$ |
| 3    | 0,94                           | $20,5 \pm 12$   | -     | --               | 0,54                               | $12,6 \pm 0,68$ | 0,49  | $58,8 \pm 1,79$  |

В присутствии  $\text{DMA}$  с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$  вклады короткого  $A_1$  и длинного  $A_2$  времени жизни практически не изменяются (таблица). Это может быть свидетельством коадсорбции молекул  $\text{DMA}$  и  $\text{Ru}$  на одних и тех же центрах. При этом  $\text{DMA}$  влияет как на короткое, так и на длинное время жизни  $\text{Ru}$ . Совместная адсорбция  $\text{DMA}$  на титановых центрах затрудняет тушение  $\text{Ru}$  частицами  $\text{TiO}_2$ , что приводит к незначительному увеличению короткого времени жизни. В присутствии  $\text{DMA}$  длинное время жизни возбужденного  $\text{Ru}$  уменьшается с возрастанием содержания  $\text{TiO}_2$ .

Возрастание соотношения  $I_{372}/I_{383}$  – первой и третьей полос в спектре флуоресценции  $\text{Ru}$ , что является мерой полярности окружения  $\text{Ru}$ , подтверждает локализацию  $\text{Ru}$  и  $\text{DMA}$  на одних и тех же центрах. Поскольку титанольные группы ( $\text{pK} = 4,95$ ) обладают

более сильной кислотностью, чем силанольные группы ( $pK = 6-9$ ) [35], то более вероятно протекание процесса протонирования амина на титанольных группах.

Расчеты кинетики Штерна-Фольмера дают низкое значение динамической константы –  $18 \text{ M}^{-1}$  для тушения  $\text{Ru}$ , адсорбированного на  $\text{Ti}$ -центрах коллоидов. Это может говорить о существовании сферы тушения, внутри которой вероятность тушения равна единице.

Был проведен формальный кинетический анализ кривых затухания флуоресценции  $\text{Ru}$  коллоидах титанокремнезема. Подбирали кинетические уравнения разных порядков, наиболее адекватно описывающие экспериментально полученные кривые затухания.

Была рассмотрена модель, согласно которой на поверхности существует два вида центров, на которых тушение флуоресценции  $\text{Ru}$  происходит с разной скоростью. Обязательным условием этой модели является локализованный характер адсорбции, что исключает переход молекул  $\text{Ru}$  с одних активных центров на другие на протяжении времени, за которое осуществляется тушение. По методу Вант-Гоффа было выведено уравнение для определения кинетического порядка суммарного процесса, с использованием двух значений скорости при двух концентрациях.

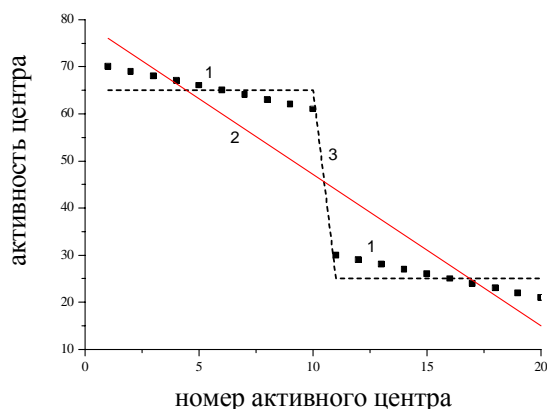
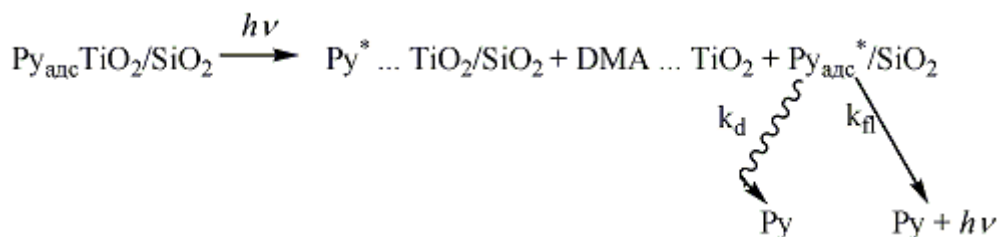
Процесс тушения фотовозбужденного  $\text{Ru}$  можно рассматривать как каталитический процесс, в котором катализатором являются адсорбционные центры на поверхности носителя. Если каталитическая активность центров неодинакова – поверхность неоднородна. В работах М.И. Темкина показано, что кинетические уравнения гетерогенно-каталитических реакций на неоднородных поверхностях при наличии в их механизме лимитирующей стадии являются степенными с дробным показателем степени. Величина показателя степени определяется молекулярностью стадий, коэффициентом в соотношении линейности Бренстеда-Поляни, а также, в зависимости от закона распределения активных центров по адсорбционным потенциалам, некоторыми параметрами изотермы адсорбции на данной поверхности. Следовательно, наилучшая адекватность степенного кинетического уравнения в группе двухпараметрических уравнений может быть обусловлена неоднородностью поверхности. Это уравнение отвечает модели неоднородной поверхности с непрерывным распределением центров.

Для описания кривых затухания рассматривались также трехпараметрические кинетические уравнения, отвечающие модели неоднородной поверхности. Наиболее адекватным оказалось уравнение, отвечающее поверхности, на которой существуют две группы центров с одинаковыми свойствами в пределах каждой группы.

Существование двух моделей возможно, если предположить, что на поверхности действительно существуют две группы центров, но в пределах каждой группы центры не одинаковы, т. е. каждая группа центров неоднородна. Наглядно эту ситуацию иллюстрирует рисунок 7. Как видно из рисунка, каждая аппроксимация по-своему является приближением реального распределения центров, что и обеспечивает относительно высокий уровень адекватности кинетических уравнений, выведенных на основе этих аппроксимаций. Кроме этого, можно отметить, что и в том случае, когда фактическое распределение центров является непрерывным, возможно приближение в виде разделения всех центров на группы и усреднение их свойств в пределах каждой группы. Исходя из этого, разделение всех центров на две однородные группы является простейшим приближением неоднородной поверхности.

Кинетический анализ кривых затухания показал, что присутствие DMA в коллоидах титанокремнезема не изменяет характер распределения активных центров. Таким образом, определяющая роль в протекании исследуемой фотохимической реакции принадлежит адсорбции органических молекул на поверхности коллоидных частиц. Поверхность  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  композитов неоднородна и содержит центры адсорбции с различной активностью. Частицы  $\text{TiO}_2$  и ионы титана являются активными центрами поверхности и определяют механизм реакции тушения флуоресцирующих молекул. В присутствии даже очень низкой концентрации  $\text{TiO}_2$  в коллоидах адсорбция органических молекул на

титановых центрах коллоидов является избирательной, поэтому большая электронодонорная способность DMA, по сравнению с пиреном обуславливает вытеснение молекул полиаценов с титановых центров коллоидов, что приводит к замедлению процессов тушения.



**Рис. 7.** Модели распределения активных центров на поверхности носителя: 1 – фактическое распределение; 2 – равномерно-неоднородная аппроксимация распределения; 3 – аппроксимация распределения делением центров на две группы с одинаковыми свойствами.

Характер фотохимической реакции тушения флуоресценции пирена молекулами DMA, подтвержденный как диффузионно-контролируемый на поверхности чистого кремнезема [8], изменяется в присутствии небольших примесей  $\text{TiO}_2$  и определяется прежде всего адсорбцией органических молекул на поверхности коллоидных частиц.

## Выводы

Показана возможность применения молекул полиаценов как чувствительных зондов в химии поверхности коллоидов и ксерогелей титанокремнезема и выяснена роль диоксида титана в тушении флуоресценции адсорбированных молекул полиаценов. Природа активных центров смешанных  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  оксидов зависит от метода получения и локализации диоксида титана в матрице  $\text{SiO}_2$ , определяя эффективность формирования катион-радикалов полиаценов при фотовозбуждении под действием лазерного облучения. Четырехкоординированные ионы титана преобладают на поверхности образцов, полученных золь-гель методом, а шестикоординированные, свидетельствующие об образовании наночастиц анатаза, - в импрегнированных. Спектры мгновенного поглощения в условиях лазерного флеш-фотолиза демонстрируют участие диоксида титана в кремнеземной матрице в процессе переноса и разделения зарядов от адсорбированных молекул к твердому телу, что проливает свет на механизм фотокаталитического действия смешанных титанокремнеземных композиций. При коадсорбции диметиланилина происходит конкурентная адсорбция молекул амина на тех же центрах, где были адсорбированы молекулы ацена, и их вытеснение на центры более слабой адсорбции, при этом тушащее действие ионов титана подавляется. Формальная кинетика тушения флуоресценции Py подтверждает существование двух типов центров с различной адсорбционной активностью внутри каждой группы. Вероятно, это группы “титановых” и “кремнеземных” активных центров. Аналогия фотоники молекул на поверхности коллоидов и порошков одинакового состава свидетельствует о локализованной адсорбции фотоактивных молекул в обоих

случаях. Образование коротко- и долгоживущих продуктов реакции переноса электрона на поверхности титанокремнезема происходит по моно- и двухфотонному механизму, что может быть следствием сильного связывания образованного катион-радикала антрацена с частицей  $\text{TiO}_2$  и локализацией электрона в запрещенной зоне полупроводника с образованием восстановленных ионов  $\text{Ti}^{3+}$ .

## Литература

1. M. Anpo, T. Matsuura (Eds). *Photochemistry on Solid Surfaces*, Amsterdam: Elsevier, 1989.
2. V. Ramamurthy (Ed). *Photochemistry in Organized and restricted Media*, N.Y.: VHCH, 1991. – 535 p.
3. Fox M.A. Charge injection into semiconductor particles – importance in photocatalysis // *Chim. e`Ind.* – 1991. – V. 68. – P.59–64.
4. Hagfeld, M.Graetzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems* // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P.49–68.
5. Yakimova O., Eremenko A., Chuiko A. Excited complex formation between anthracene and N,N-diethylaniline on the silica surface // *J. Mol. Struct.* – 1990. – V. 218. – P.447–452.
6. Eremenko A.M., Chuiko A.A. Luminescence of organic dyes in silica matrices // *Res. Chem. Intermed.* – 1993. – V. 19. – P.855–864.
7. Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Primary photochemical processes of anthracene adsorbed on silica gel // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N 17. – P.6689–6696.
8. 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, N 31. – P.8569–8577.
9. Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Electron transfer reactions of anthracene adsorbed on silica gel // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, N 24. – P.4709–4716.
10. Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Electron transfer on insulator surfaces: exciplex emission and the role of electron diffusion in determining radical deactivation rates // *J. Phys. Chem.A.* – 1998. – V. 102, N 80. – P.5484–5490.
11. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.* – 1995. – 95. –P.69–96.
12. Gao X., Wachs I. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico–chemical properties // *Catalysis Today.* – 1999. – V. 51. – P.233–254.
13. Stakheev A., Shpiro E., Apijok J. XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 11. – P.5668–5673.
14. Minero C., Catozzo F., Pelizzetti E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions // *Langmuir.* – 1992. – V. 8. – P.481–486.
15. Kornman C., Bahnemann D., Hoffmann M. On the photolysis of aqueous solutions of organic molecules in the presence of  $\text{TiO}_2$  suspensions // *Environ. Sci. Technol.* - 1991. - V. 25, N 3. – P.494–501.
16. Gao X., Bare S., Fierro J.L., Banares M., Wachs I. Preparation and in-situ spectroscopic characterisation of molecularly dispersed titanium oxide on silica // *J. Phys. Chem. B.* - 1998. - V. 102, N 11. – P.5653–5666.
17. Bordiga S., Coluccia S., Lamberti C., Marchese L., Zecchina A., Boscherini F., Buffa F., F. Genoni F., Leofanti G. *et al.* XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, N 9. – P.4125–4132.
18. Ellingson R., Asbury J., Ferrere S., Ghosh H., Sprague J., Lian T., Nozik A. Dynamics of Electron Injection in Nanocrystalline Titanium Dioxide Films Sensitized with  $[\text{Ru}(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'\text{-bipyridine)}_2(\text{NCS})_2]$  by Infrared Transient Absorption // *J. Phys. Chem. B.* - 1998. – V. 102, N 12. – P.6455–6460.

19. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R., Pelizzetti E. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO<sub>2</sub> Colloidal Sols (Particle Sizes R<sub>p</sub>=1.0-13.4 nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis // *J. Phys.Chem.* – 1995. – V. 99, N 21. – P.16655–16661.
20. Kamat P. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P.267–300.
21. Kalayanasundaram K. Photochemistry in Microheterogeneous systems. – London: Acad. Press, 1987.
22. Якименко О., Смирнова Н., Еременко А., Огенко В., Абдель-Шафи А.А., Воррал Д.Р., Вилкинсон Ф. Исследование природы поверхности смешанных титанокремнеземов методом флеш-фотолиза адсорбированного пиренметанола // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2001. – Т. 37, № 3. – С.176–180.
23. Старух Г.Н., Смирнова Н.П., Еременко А.М., Чуйко А.А., Забуга В.Я. Кинетика процессов фотоиндуцированного переноса электрона в присутствии Ру и DMA на поверхности коллоидов титанокремнеземов // *Теорет и эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39, N2. – С.101–106.
24. Eremenko A., Smirnova N., Starukh G., Yakimenko O., Worrall D.R., Williams S.L. Electron transfer processes of adsorbed anthracene and N,N-dimethylaniline on titania-silica // *Int. J. of Photoenergy.* – 2004. – V. 6, N 1. – P.11–16.
25. Eremenko A., Smirnova N., Yakimenko O., Starukh G., Ogenko V., Chuiko A., Wilkinson F., Worrall D.R., Williams S.L. Laser flash photolysis study of electron transfer processes of adsorbed anthracene on titania-silica surfaces // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – V. 230, N 1-3. – P.45–55.
26. Smirnova N., Yakimenko O., Eremenko A., Worrall D.R., Williams S.L. Photodegradation of Rhodamine 6G in aqueous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dispersions prepared by a sol-gel and an impregnation synthesis // *XIX<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry (Budapest, Hungary).* – P.433.
27. Anpo M., Nakaya H., Kodama S., Kubokawa Y., Domen K. and Onishi T. Photocatalysis over binary metal oxides. Enhancement of the photocatalytic activity of titanium dioxide in titanium-silicon oxides // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, N 3. – P.1633–1636.
28. Yamashita H., Kawasaki S., Ichihashi Y., Harada M., Takeuchi M., Anpo M., Stewart G., Fox M.A., Louis C. and Che M. Characterization of Titanium-Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 11. – P.5870–5875.
29. Nakashima K., Kido N., Yekta A., Winnik M.A. Photoreactions on latex surfaces: Excimer formation of 1-pyrenemethanol on polystyrene latex particles // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1997. – V. 110. – N 2. – P.207–212.
30. 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, N 2. – P.506–509.
31. Liu X., Iu K.K., Thomas J.K., He H., Klinowski J. Spectroscopic studies of protonated aromatic species and cations in H<sup>+</sup>-zeolites// *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, N 26. – P.11811–11818.
32. Negishi N., Fujii T., Anpo M. Characteristics of the fluorescence spectra of pyrene molecules during the sol to gel to xerogel transitions of silica-titania binary oxide systems // *Langmuir.* – 1993. – V. 9, N 11. – P.3320–3323.
33. Chandrasekaran K., Thomas J.K. Photophysics of polycyclic aromatic molecules on semiconductor powders // *J. Am. Chem. Soc.* - 1983. – V. 105, N 105. – P.6383–6389.
34. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. - М.: Мир, 1986. - 496 с.
35. Zang L., Rodgers M. Diffusion-Controlled Charge Transfer from Excited Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> into Nanosized TiO<sub>2</sub> Colloids Stabilized with EDTA // *J. Phys. Chem. B.* –2000. – V. 104, N 3. – P.468–474.