

ФОТОЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Доктор химических наук А. М. БРОДСКИЙ,
кандидат физико-математических наук Ю. Я. ГУРЕВИЧ,
доктор химических наук Ю. В. ПЛЕСКОВ,
кандидат химических наук З. А. РОТЕНБЕРГ

Исследование фотоэмиссионных явлений в электрохимических системах — это одновременно и новое и очень старое направление электрохимии. Хотя эффект возникновения тока на электроде при освещении был обнаружен А. Беккерелем 130 лет назад, однако наиболее интенсивное исследование процессов, происходящих при облучении металлических электродов видимым и ближним ультрафиолетовым светом, началось лишь в последние годы.

В результате этих исследований для объяснения природы наблюдаемых фототоков было предложено несколько различных механизмов. Так, согласно точке зрения, высказанной М. Гейровским, наблюдаемый фототок обусловлен разложением под действием света образующихся на поверхности металл — раствор комплексов с переносом заряда; согласно Х. Бергу, действие света сводится к ускорению протекания «темновых» электрохимических реакций на поверхности электрода; наконец, Дж. Баркер впервые обратил внимание на существенную роль внешнего фотоэффекта (фотоэмиссии), т. е. перехода поглотивших световые кванты электронов из металла в окружающую среду. К настоящему времени можно считать твердо установленным, что существует широкая область частот излучения и потенциалов электрода, в которой именно фотоэмиссия электронов является определяющим элементом суммарного процесса (Дж. Баркер, А. Гарднер).

При рассмотрении фотоэмиссионных явлений на границе металла с раствором процессы, происходящие с фотоэлектронами, могут быть разделены на три стадии: собственно фотоэмиссия, т. е. переход электронов через межфазную границу; термализация эмитированных электронов в жидкости, связанная с обменом энергией с растворителем; сольватация электронов и их последующие физико-химические превращения (диффузия и миграция к электроду и в объем раствора, химические реакции в растворе и на электроде).

В настоящей статье будет рассказано о результатах теоретических и экспериментальных исследований фотоэмиссии из металлов в растворы, выполненных в Институте электрохимии Академии наук СССР. Мы рассмотрим основные особенности внешнего фотоэффекта в системе металлический электрод — раствор электролита и перечислим ряд проблем (в том числе неэлектрохимического характера), при решении которых применение метода фотоэмиссии в растворы электролитов может оказаться очень полезным.

Зависимость тока фотоэмиссии от потенциала. Пусть поверхность металла облучается монохроматическим светом частоты ω (рис. 1). Если энергия соответствующего этой частоте кванта света $\hbar\omega$ (\hbar — постоянная Планка) больше работы выхода электрона из металла в жидкость, то становится энергетически возможным возникновение эмиссионного фототока. Частота ω_0 , которая соответствует кванту с энергией $\hbar\omega_0$,

равной работе выхода, называется пороговой частотой (или красной границей) фотоэффекта.

Существенно, что энергия эмитированных электронов обычно такова, что они взаимодействуют со средой, в которую происходит эмиссия, как с единым целым. Поэтому вне поля действия поверхностных сил их движение можно описывать как движение частиц в некоторой усредненной потенциальной яме, глубина которой V зависит лишь от свойств среды, куда происходит эмиссия (в случае эмиссии в вакуум полагаем $v = 0$).

Таким образом, электрон, поглотив в результате фотоэмиссии квант энергии $\hbar\omega$, переходит из начального состояния с энергией вблизи уровня Ферми в металле E_F в конечное, характеризующееся энергией $E_F + \hbar\omega$.

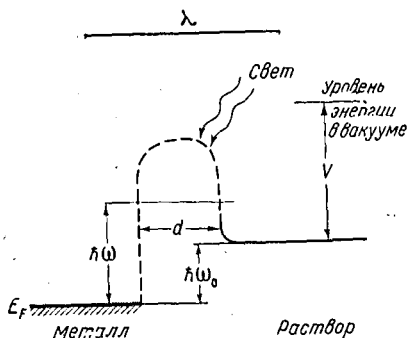


Рис. 1. Энергетическая схема фотоэмиссии на границе металл — раствор

Если частота облучения не слишком превосходит пороговую, то кинетическая энергия эмитированного электрона и соответственно его импульс также невелики. Если ограничиться качественным рассмотрением, то можно сказать, что движению электрона с импульсом p соответствует волна де Бройля, длина которой равна $\lambda = \hbar/p$. При этом волновая функция, характеризующая состояние электрона, не может существенно измениться на расстояниях, меньших λ . В случае, когда для всех эмитированных электронов выполняется условие $\lambda > d$, где d — толщина межфазной

границы, то в соответствии со сказанным, изменение потенциала в области, имеющей толщину d (показанное на рис. 1 пунктиром), не может существенно сказаться на виде зависимости фотоэлектронного тока от энергии.

Если концентрация электролита достаточно велика ($> 10^{-1}$ г·экв/л), то основное падение потенциала между металлом и раствором происходит в плотной части двойного слоя, размеры которой (2–3 Å) обычно существенно меньше λ (см. рис. 1)¹. Приложение разности потенциалов φ между металлом и раствором просто изменяет глубину потенциальной ямы V на величину $e\varphi$ (e — заряд электрона), так что красная граница фотоэффекта смещается согласно формуле $\hbar\omega_0(\varphi) = \hbar\omega_0(0) + e\varphi$, где $\omega_0(0)$ — значение пороговой частоты при $\varphi = 0$. На основе этих достаточно общих предпосылок была развита теория электронной эмиссии (А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, В. Г. Левич), описывающая внешний фотоэффект в области частот, близких к пороговой. Пороговое рассмотрение приводит в этом случае к выражению для тока фотоэмиссии:

$$I = A [\hbar\omega - \hbar\omega_0(0) - e\varphi]^{3/2}, \quad (1)$$

где A — константа, зависящая от природы металла и интенсивности освещения. Соотношение (1), названное авторами «законом пяти вторых», задает вольтамперную характеристику системы металл — концентрированный раствор электролита в условиях фотоэмиссии и надпороговой области частот. Существенно, что при выводе (1) не делалось никаких

¹ Интервал конечных энергий эмитированных электронов $\hbar\omega - \hbar\omega_0$, в котором обычно выполняется условие $\lambda > d$, простирается до 1–2 эв ($\lambda \geq 10$ Å) и таким образом охватывает наиболее интересную с точки зрения электрохимических исследований область.

модельных предположений ни о ходе потенциала в области d , ни о поведении электронов внутри металла ².

Экспериментальная проверка «закона пяти вторых» была выполнена на электродах из ртути и амальгам в различных электролитах. В целях уменьшения обратного тока сольватированных электронов на электрод в объем раствора вводились акцепторы электронов H_3O^+ и N_2O . Чтобы сделать обоснованный выбор между «законом пяти вторых» и законом Фаулера, большое количество экспериментальных кривых «фототок — потенциал электрода» (при фиксированном значении ω) было подвергнуто статистической обработке с помощью ЭВМ по методу наименьших квадратов. В результате было твердо установлено, что фотоэмиссия в

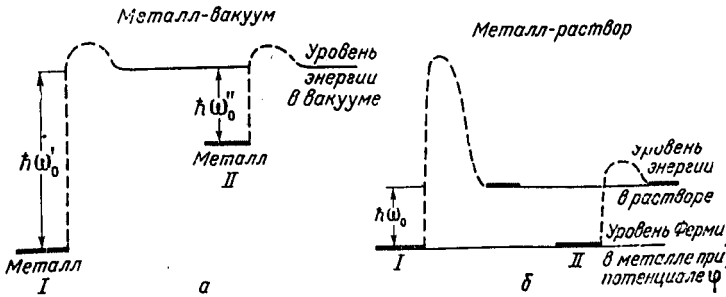


Рис. 2. Влияние работы выхода на красную границу фотоэмиссии в системе металл — вакуум (а) и металл — раствор (б)

достаточно концентрированные растворы количественно описывается «законом пяти вторых», а не параболическим законом Фаулера.

Одновременно была измерена работа выхода надтеплого электрона в воду из ртути в точке нулевого заряда (3,3 эв). Из сравнения ее с работой выхода электрона из ртути в вакуум (4,5 эв) можно определить эффективную глубину ямы V для эмитированного электрона в водном растворе: она оказывается равной 1,2 эв. Эта величина, как и следовало ожидать, заметно ниже энергии гидратации электрона, которая согласно радиационно-химическим данным близка к 1,7 эв. Разность двух указанных величин, составляющая приблизительно 0,5 эв, и есть, очевидно, энергия «собственно гидратации», т. е. связи гидратированного электрона с ближайшими молекулами воды.

Порог фотоэмиссии и природа металла. При освещении границы металла с вакуумом порог (красная граница) внешнего фотоэффекта зависит от работы выхода электрона из металла в вакуум (рис. 2а). На этом основан распространенный способ определения работы выхода. Рядом авторов казалось естественным перенести эти предположения на фотоэмиссию в электролит. Так, было высказано предположение (П. Делахей, В. Сринивасан), что пороговые потенциалы (при заданной энергии кванта света) для различных металлов будут отличаться на ту же величину, что и их работы выхода (или, что почти то же самое, потенциалы нулевого заряда).

Однако в этом отношении система металл — электролит существенно отличается от системы металл — вакуум, что связано с наличием в

² Заметим, что соотношение (1) отличается от «параболического» закона фотоэмиссии в вакуум $I \sim (\omega - \omega_0)^2$, следующего из известной теории Фаулера. Это различие обусловлено отсутствием в системе металл — электролит дальнедействующих сил изображения, весьма существенных при фотоэмиссии в вакуум.

системе металлы — электролит лишней переменной — электродного потенциала. Поскольку, как уже указывалось, изменение потенциала меняет работу выхода электрона в электролит, то последнюю, очевидно, следует всегда относить к какому-то выбранному значению потенциала. Но в металлах, находящихся при одинаковом электродном потенциале, уровни Ферми, очевидно, совпадают (рис. 2б). Таким образом, при заданном электродном потенциале начальный уровень энергии электрона уже не зависит от природы металла и целиком определяется величиной этого потенциала. Конечный уровень энергии электрона в растворе,

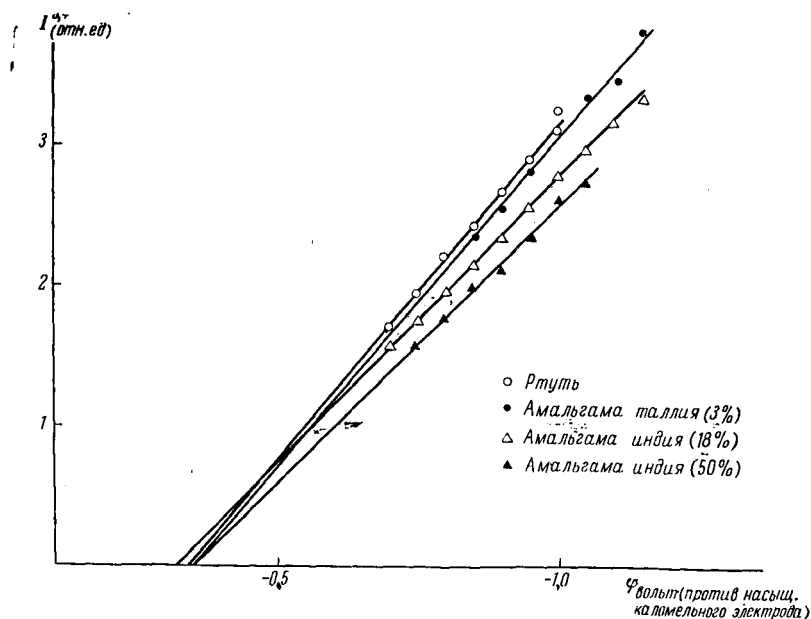


Рис. 3. Кривые фототока на металлах с различной работой выхода

естественно, также не зависит от природы металла. Поэтому специфика различных металлов проявляется лишь в высоте и форме потенциального барьера на границе раздела (в области d). Но как раз свойства барьера в условиях применимости порогового приближения ($\lambda > d$) оказываются несущественными для основных закономерностей фотоэмиссии, которые определяются только начальным и конечным энергетическими состояниями электрона. Следовательно, и порог фотоэмиссии в электролит не должен зависеть от природы металла (Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг).

Этот вывод прекрасно согласуется с общими представлениями электрохимической кинетики. Действительно, работа выхода электрона из металла в вакуум не входит в явном виде в уравнения электрохимической кинетики, при условии, что потенциал отсчитывается от некоторого произвольного, но постоянного электрода сравнения³. Фотоэмиссия, как и другие типы электронных переходов на границе металл — электролит, подчиняется этой закономерности. В то же время она представляет широкие возможности для исследования роли электронной структуры металла, и в частности работы выхода в электрохимической кинетике. Это обусловлено тем, что в отличие от большинства «классических» электро-

³ См. статью А. Н. Фрумкина в этом номере журнала.

химических реакций фотоэмиссия не сопровождается образованием или разрывом химических связей.

Независимость порога фотоэмиссии от природы металла иллюстрируется на рис. 3. Несмотря на большие различия в потенциалах нулевого заряда исследованных металлов (до 0,4 в), их пороговые потенциалы фотоэмиссии совпадают в пределах ошибок опыта ($\pm 0,03$ в).

Остановимся кратко на влиянии специфической адсорбции на фотоэмиссию. Здесь следует разделить влияние, которое адсорбция оказывает на пороговый потенциал и на наклон $I^{0,4} - \varphi$ прямых. Для порогового потенциала справедливо все сказанное ранее в связи с природой металла. Адсорбция меняет распределение потенциала в двойном слое, т. е. как раз в той области, которая не оказывает заметного влияния на эмиссию (при сохранении условия $\lambda > d$). Начальное же и конечное состояния системы от адсорбции не зависят. Поэтому и порог фотоэмиссии не меняется при адсорбции на ртути, например, галогидных анионов, хотя они сильно сдвигают потенциал нулевого заряда (рис. 4).

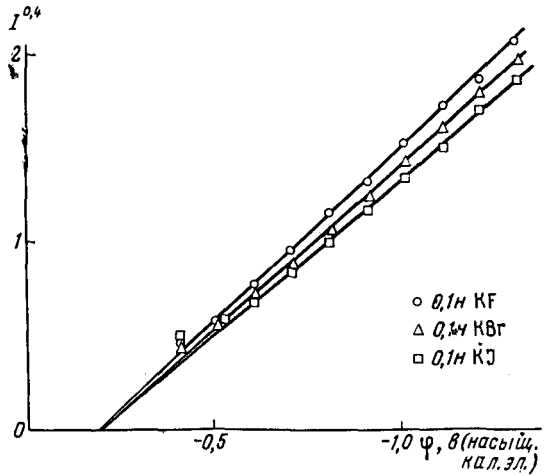


Рис. 4. Кривые фототока на ртутном электроде в присутствии специфически адсорбирующих галогидных анионов

Этот вывод не означает, однако, что фотоэмиссию нельзя использовать для исследования адсорбционных явлений. В действительности можно получить информацию о процессах адсорбции, например из изменения наклона $I^{0,4} - \varphi$ прямых. В результате адсорбции, в частности, меняется поверхностная электронная плотность металла, от которой зависит константа A в формуле (1). Так, при адсорбции ряда органических веществ на ртути наклон $I^{0,4} - \varphi$ прямых заметно меньше, чем в чистом растворе фона. По мере десорбции значение фототока растет и достигает значений, характерных для чистой поверхности. При определенных предположениях о вкладе в суммарный фототок, вносимом покрытыми адсорбатом и свободными участками поверхности металла, удастся рассчитать величину заполнения поверхности адсорбатом как функцию потенциала, что может служить новым методом получения изотерм адсорбции.

Влияние разбавления раствора. Наиболее важным следствием разбавления является изменение строения двойного слоя: если в концентрированных растворах он сформирован ионами, прилегающими к электроду и имеет толщину порядка атомных размеров, то в разбавленных растворах двойной слой расширяется в глубину раствора. Толщина его диффузной части $1/\chi$ увеличивается с разбавлением и составляет, например, 100 Å в 10^{-3} н. растворах. В этих условиях на ионах, прилегающих к электроду (т. е. в плотной части двойного слоя), падает уже не весь приложенный потенциал; значительная его часть оказывается рассредоточенной в диффузной части двойного слоя (рис. 5).

Как уже говорилось, определяющим фактором для фотоэмиссии является соотношение между дебройлевской длиной волны эмитированного

электрона λ и характерными расстояниями, на которых изменяется потенциал. Расчет показывает, что для эмитированных электронов с типичной конечной энергией 0,3—1 эв длина волны де Бройля оказывается такова, что в разбавленных растворах $\lambda < 1/\chi$, и они не могут просочиться через диффузную часть двойного слоя ввиду ее большой толщины. Потенциал в этой области меняется с расстоянием столь медленно, что она играет теперь для эмитированных электронов ту же роль «ящика с плоским дном», какую для концентрированных растворов играет незаряженный объем электролита.

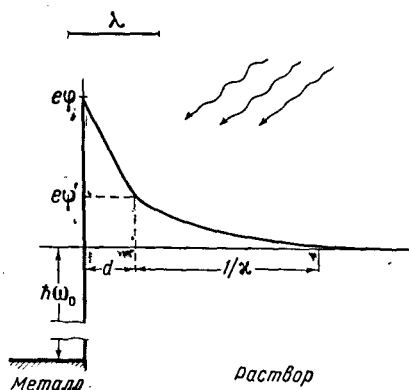


рис. 5. Энергетическая схема фотоэмиссии в разбавленные растворы

Обозначая величину потенциала, падающего в диффузной части двойного слоя, через ψ_1 , получим, что при изменении полного потенциала на величину φ дно энергетической ямы в растворе сместится на величину $e(\varphi - \psi_1)$, а не на $e\varphi$, как ранее. Соответственно, для случая низких концентраций электролита достаточно в (1) просто провести замену φ на $\varphi - \psi_1$. В результате получим соотношение

$$I = A [\hbar\omega - \hbar\omega_0(0) - e(\varphi - \psi_1)]^{3/2} \quad (2)$$

На рис. 6 результаты экспериментального исследования эмиссии из ртути в растворы KF различной концентрации представлены для сравнения в координатах как $I^{0,4} - \varphi$, так и $I^{0,4} - (\varphi - \psi_1)$. В последнем случае даже для весьма разбавленных растворов (вплоть до 10^{-3} г · экв/л) получаются

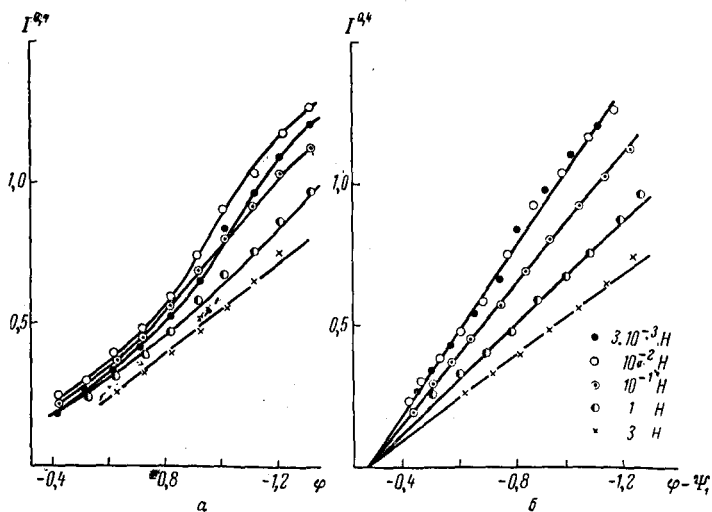


Рис. 6. Кривые фототока в растворы различной концентрации

прямые, экстраполирующиеся при $I \rightarrow 0$ к тому же значению порогового потенциала, что и $I^{0,4} - \varphi$ прямые, снятые в концентрированных растворах.

Таким образом «модифицированный закон пяти вторых», выраженный соотношением (2), количественно описывает фотоэмиссию в разбавленные растворы электролитов.

*

Сейчас уже можно говорить о возникновении нового направления электрохимических исследований, связанного с явлением фотоэлектронной эмиссии в растворах электролитов. Благодаря особенностям границы раздела металлический электрод — раствор это направление весьма перспективно.

Прежде всего использование соотношения (1) представляет, по существу, основу нового метода экспериментального исследования фотоэмиссии, принципиально отличающегося от применявшихся до сих пор. То, что при исследовании фотоэмиссии в растворы электролитов можно варьировать не только частоту излучения и температуру, но и еще один существенный параметр системы — потенциал электрода, — открывает ряд возможностей, которые в случае измерений в вакууме отсутствуют. Дополнительно можно менять концентрацию и состав раствора, природу растворителя и т. д. Все это позволяет с помощью изучения фотоэмиссии исследовать структуру поверхности Ферми металлов, а также ход электронной плотности на границе металл — раствор, т. е. те фундаментальные характеристики, от которых, в конечном счете, зависят все физико-химические процессы, происходящие на межфазной границе.

Исследование фотоэмиссии в электролит может оказаться одним из важнейших методов изучения детального строения двойного слоя и адсорбционных явлений на электроде. Особенно существенным с этой точки зрения оказывается анализ отклонений от «закона пяти вторых» в области как малых, так и высоких энергий. Внешний фотоэффект выступает здесь как источник электронов в своеобразном «электронном микроскопе», позволяющем с помощью электронного пучка «рассмотреть» структуру межфазной границы на атомных расстояниях.

Наконец, внешний фотоэффект в растворы может быть использован для исследования поведения электронов в жидкостях. Упомянутое выше изменение работы выхода электрона в воду впервые удалось провести именно благодаря фотоэмиссионным исследованиям. Фотоэмиссия может быть использована также для определения характера торможения и скорости сольватации электронов, скорости их захвата акцепторами (и зависимости ее от ионной силы раствора, коэффициента диффузии сольватированного электрона, природы акцептора и др.). Кроме того, она может служить удобным источником надтепловых электронов в растворе благодаря возможности относительно легко регулировать как интенсивность пучка, так и верхнюю границу энергии эмитированных электронов.

Таким образом, открывая возможности исследования собственно фотоэмиссии, фотоэффект на границе металл — раствор может одновременно явиться новым эффективным методом изучения строения и свойств межфазной границы, а также происходящих на этой границе и вблизи нее физико-химических процессов.