

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОМ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОМ АКТЕ

В. И. Веселовский

Элементарный акт фотогальванического процесса сводится к воздействию кванта света на поглощающий комплекс в сильном электрическом поле поверхности электрода, находящегося в растворе, приводящему к изменению электрического состояния комплекса.

Когда поглощающим комплексом являются отрицательно заряженные атомы (ионы), составляющие внешнюю обкладку двойного электрического слоя поверхности электрода, то воздействие кванта света может приводить к отрыву электрона с поглощением его металлом и освобождением образовавшегося нейтрального атома. Последний процесс может сводиться к фотогальванической диссоциации поверхностного соединения или к фотогальваническому разряду адсорбированного иона, в зависимости от характера поглощающего комплекса.

В работе, посвященной фотогальваническому процессу на золотом электроде [4], выведены общие соотношения, определяющие кинетику фотогальванического процесса. В ряде случаев сопоставление электрохимических и фотогальванических данных позволяет достаточно однозначно установить также и механизм элементарного акта фотогальванического процесса, на основе которого можно попытаться определить связь между основными энергетическими характеристиками поглощающего комплекса и электрода.

Необходимо при этом учитывать следующие существенные особенности фотогальванического метода. Изучение фотогальванического воздействия света можно практически вести при постоянном заполнении поверхности. Действительно, сравнительно просто замерить эффект $\Delta V_{\text{ф}} = 1 \cdot 10^{-5}$ вольт, что при емкости электрода $C = 100 \text{ мкФ/см}^2$ соответствует изменению заряда $\Delta Q = C \Delta V = 100 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-9}$ кулона $= 0,06 \cdot 10^{13}$ одновалентных атомов или примерно одной стотысячной монослоя поглощающих комплексов.

Предел чувствительности фотогальванического метода достаточно высок и позволяет получать измеряемые эффекты уже в монослоях поглощающих комплексов. В общем случае фотогальваническое изменение заряда электрода

$$\Delta Q = P \varepsilon j k n \Delta t,$$

где P — вероятность фотогальванического акта, ε — заряд электрона, j — интенсивность облучения, выраженная количеством квант, падающих в секунду на 1 см^2 поверхности электрода, k — атомный коэффициент поглощения, n — количество поглощающих комплексов (атомов) в монослое 1 см^2 поверхности электрода, Δt — время экспонирования (обычно не больше 1 сек.).

На основании предыдущего при квантовом выходе процесса, равном единице, необходимое условие фотогальванических измерений запишется так:

$$j \cdot \Delta t \cdot k \cdot n \geq 1 \cdot 10^{10}.$$

Принимая предельную мощность монохроматического излучения в видимой области порядка $1 \cdot 10^{16}$ квант/сек на 1 см^2 , получим следующее минимальное значение атомного коэффициента поглощающего вещества, допускающее измерения в монослое:

$$k \geq \frac{1 \cdot 10^{10}}{j \cdot \Delta t \cdot n} = \frac{1 \cdot 10^{10}}{1 \cdot 10^{16} \cdot 1 \cdot 10^{15}} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2.$$

Приведенное соотношение устанавливает также непосредственную связь между общей вероятностью фотогальванического акта, входящей в уравнение кинетики фотогальванического процесса, и атомным коэффициентом поглощения (эффективным сечением реагирующего комплекса).

Однако количественное использование полученного соотношения затруднено, так как коэффициент поглощения вещества, находящегося в сильном электрическом поле поверхности электрода, будет, очевидно, отличаться от коэффициента поглощения того же вещества в других состояниях, в частности, в газообразном. Та же специфическая причина (искажающее влияние сильного электрического поля) не позволяет

достаточно однозначно пользоваться — для идентификации элементарного фотогальванического акта — обычными значениями величин, характеризующих энергию предполагаемых процессов на электроде.

Приводим три наиболее вероятные схемы и соответствующие им потенциальные кривые поглощающего комплекса для элементарного фотогальванического акта на металлических электродах, находящихся при достаточно анодных значениях потенциала и покрытых галогидной или кислородной пленкой, в различных возможных состояниях, соответствующих данному значению потенциала.

Схема I соответствует фотогальванической диссоциации под воздействием света поверхностного соединения, находящегося на электроде.

Из анализа потенциальной кривой иона ($\bar{A}$) относительно поверхности электрода, соответствующей нормальному состоянию, и потенциальной кривой атома (A), соответствующей возбужденному состоянию, получаем следующее соотношение:

$$h\nu V = E + I - \varepsilon\varphi - \varepsilon\Delta V + \Delta U_L$$

где $h\nu V$ — величина действующего кванта при потенциале электрода V , E — энергия связи поглощающего комплекса, I — энергия электронного сродства, $\varepsilon\varphi$ — работа выхода электрона, $\Delta V = V - V_0$ (V_0 — потенциал электрода, соответствующий состоянию поверхности, в котором определена работа выхода), ΔU — разность энергий, определяющаяся взаимным расположением потенциальных кривых нормального и возбужденного состояния (в рассматриваемых случаях $\Delta U = E_k - E_a$, где E_a — энергия адсорбции атома, E_k — кинетическая энергия атома). В схеме I именно последняя величина, относительно которой можно высказывать только общие соображения, вносит неопределенность.

Схема I

Схема II

Схема III

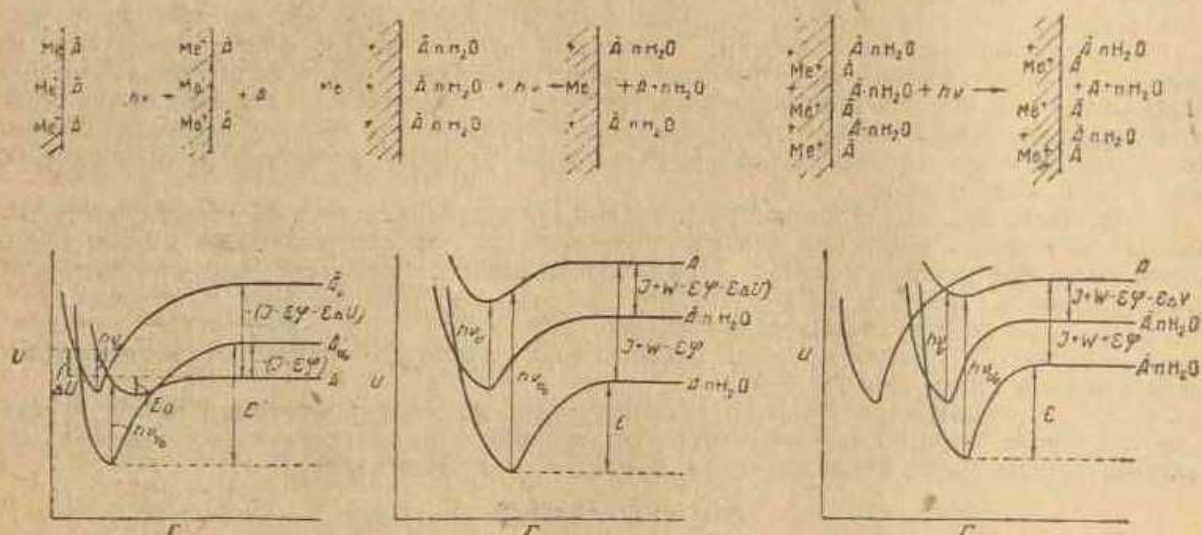


Рис. 1

Схема II соответствует фотогальваническому разряду адсорбированного на поверхности электрода гидратированного иона. Величина действующего кванта будет определяться соотношением

$$h\nu V = E + I + W' - \varepsilon\varphi - \varepsilon\Delta V + \Delta U_{II},$$

здесь W' — эффективная энергия гидратации реагирующего иона. Величина ΔU_{II} ввиду взаимного расположения потенциальных кривых (большой радиус гидратированного иона) определяется в основном энергией адсорбции разрядившегося атома.

Схема III изображает энергетические соотношения при фотогальваническом разряде галогидного или кислородного иона на поверхности электрода, покрытого пленкой соответствующего поверхностного соединения.

Механизм элементарного фотогальванического акта, отвечающий схеме III, наиболее вероятен при воздействии света в области анодного переувлажнения и допускает установление наиболее однозначной связи между энергетическими параметрами поглощающего комплекса и электрода.

Действительно, так как анион, находящийся в адсорбированном слое, перейдет под воздействием кванта излучения на атомную потенциальную кривую, в соответствии с принципом Франка-Кондона, без изменения расстояния от поверхности электрода, то для этого акта при потенциале V_0 можно, как и раньше, записать:

$$h\nu V_0 = E + I + W' - \varepsilon\varphi + \Delta U_{III}.$$

Однако в рассматриваемой схеме по причине большой удаленности реагирующего комплекса от поверхности можно с некоторым основанием для грубых расчетов пренебречь величиной $\Delta U = E_k - E_a$, вносящей неопределенность в соотношения механизма схем I и II.

Принимая, далее, при красной границе эффекта и достаточно высоких потенциалах электрода величину E стремящейся к нулю [1] и соответственно при этих условиях $W' \rightarrow W$ — истинной энергии гидратации, получаем для определения величины минимального действующего кванта $h\nu_0$ приближенное соотношение

$$h\nu_{0V} \approx I + W - \varepsilon\varphi.$$

Приведенное соотношение действительно при экстраполяции потенциала электрода к его значению при нуле заряда поверхности, как состоянию, наиболее близко соответствующему условиям определения работы выхода [2].

Для любого потенциала электрода $\Delta V = V - V_0$ (V_0 — потенциал электрода при нуле заряда поверхности)

$$h\nu_V \approx E + I + W' - \varepsilon\varphi - \alpha\Delta V,$$

а для красной границы эффекта

$$h\nu_{0V} \approx I + W - \varepsilon\varphi - \alpha\Delta V;$$

здесь α — доля прироста потенциала, действующая на фотогальванический акт; при красной границе эффекта в ряде изученных случаев α близка к единице [1].

Ход изменения потенциала поверхности на схемах, изображенных в одной плоскости, не уточняется. Предполагается, что акт фотогальванического воздействия света происходит у поверхности электрода, при полном значении φ и V .

Возможный, энергетически более выгодный, путь электрохимического разряда аниона в области анодного перенапряжения состоит в переходе с кривой гидратированного иона на потенциальную кривую поверхностного соединения в области пересечения этих кривых по схеме III.

К сожалению, нет достаточно точных значений, входящих в полученное соотношение величин. В качестве примера, иллюстрирующего использование приближенного уравнения, рассмотрим систему: серебряный электрод, покрытый пленкой бромида, в нейтральном водном растворе. Энергия электронного сродства брома $I_{Br} = 3,4$ eV. Работа выхода электрона чистой поверхности серебра $\varepsilon\varphi_{Ag} = 4,72$ eV. Работа выхода окисленной поверхности $\varepsilon\varphi_{Ag \text{ окис}} = 3,75$ eV. Величина действующего кванта при красной границе фотогальванического эффекта $h\nu_0 = 2,9$ eV. Точных значений потенциала электрода, при котором получено приводимое значение красной границы эффекта, нет. По приводимым в работе [3] условиям опыта можно установить значение потенциала электрода в пределах $V_n = 0,3 - 0,4$ V, т. е. значение, близкое к нулю заряда окисленной поверхности серебряного электрода [2].

Применяя в соответствии с этим значение работы выхода $\varepsilon\varphi$ окисленной серебряной поверхности (наиболее близкое для реально действующей поверхности) и используя уравнение для определения энергии гидратации Br-иона, получаем

$$W_{Br} \approx h\nu_0 + \varepsilon\varphi_{Ag \text{ окис}} - I_{Br} = 2,9 + 3,75 - 3,4 = 3,25 \text{ eV.}$$

По данным Фаянса, энергия гидратации Br-иона равна 3,43 eV.

Несмотря на недостаточную определенность входящих в исходное уравнение величин, полученное приближенное соотношение, устанавливающее связь между основными электрохимическими характеристиками поглощающего комплекса и электрода и красной границей фотогальванического эффекта, представляет известный интерес.

Нам кажется, что более однозначные данные о механизме элементарного фотогальванического акта можно получить, применяя в качестве воздействующего излучения монохроматический поляризованный свет. Фотогальваническая система, представляя ориентированный слой фотогальванически активных комплексов, находящихся в сильном электрическом поле поверхности электрода, должна обладать анизотропными свойствами и иметь специфический максимум поглощения в поляризованном свете, отвечающий энергии процесса.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2.VIII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим. **20**, 269, 1946.
2. А. Н. Фрумкин, Доклады II конференции по физико-химическим вопросам, НХТИ, 1928.
3. P. E. Clark and A. V. Garret, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1805, 1939.
4. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим. **13**, 1544, 1939.