

УДК 541.13:535.337

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Б. БРИК, Р. М. ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ,
академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОДИД-ИОНА, АДсорБИРОВАННОГО НА СЕРЕБРЕ

Исследование адсорбции иона J^- на серебре ^(1, 2) показало, что существует сильное специфическое взаимодействие J^- с серебром и что прочность адсорбционной связи заметно зависит от электродного потенциала ф. В настоящем сообщении представлены некоторые результаты изучения этого явления методами модуляционной спектроскопии ⁽³⁾.

Оптические свойства тонкого переходного слоя (ПС) на границе металл — раствор в условиях нормального падения света на границу описываются комплексной диэлектрической проницаемостью $\hat{\epsilon}_{\text{ПС}} = \epsilon_{\text{ПС}}' - i\epsilon_{\text{ПС}}'' = = 1 + 4\pi \sum_j N_j \hat{\alpha}_j$, где N_j — число частиц j -го сорта в ПС на 1 см² поверхности, $\alpha_j = \alpha_j' - i\alpha_j''$ — комплексная поляризуемость частицы j -го сорта. При изменении потенциала электрода на $\Delta\phi$

$$\Delta \hat{\epsilon}_{\text{ПС}} = 4\pi \sum_j (\hat{\alpha}_j \Delta N_j + N_j \Delta \hat{\alpha}_j). \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) описывает модуляцию поверхностных избытков частиц, второе — модуляцию их поляризуемости. Усредненное по толщине ПС значение $\Delta \hat{\epsilon}_{\text{ПС}}$ связано с экспериментально наблюдаемыми величинами $\Delta R/R$ и $\Delta T/T$ формулами оптики тонких пленок ^(3, 4):

$$\frac{\Delta R}{R} \cong \frac{8\pi n_p d_{\text{ПС}}}{\lambda} \text{Im} \frac{\Delta \hat{\epsilon}_{\text{ПС}}}{\epsilon_p - \hat{\epsilon}_m} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta T}{T} \cong \frac{4\pi d_{\text{ПС}}}{\lambda} \text{Im} \frac{\Delta \hat{\epsilon}_{\text{ПС}}}{n_p + \hat{n}_m} \quad (3)$$

где R и T — энергетические коэффициенты отражения и пропускания при нормальном падении света на металлическую пленку толщиной в 2—3 скин-слоя, n_p и $\hat{n}_m$ — соответственно показатели преломления, а ϵ_p и $\hat{\epsilon}_m$ — диэлектрические проницаемости раствора и металла, λ — длина волны света в вакууме, $d_{\text{ПС}}$ — не зависящая от ϕ толщина ПС. До сих пор внимание исследователей было сосредоточено на эффектах, обусловленных первым слагаемым в (1). В этих случаях $\Delta \epsilon_{\text{ПС}}$ связаны с емкостями $C_j = ez_j dN_j/d\phi$ (ez_j — заряд иона), и, следовательно, зависимость оптических характеристик электрода от ϕ определяется зависимостью C_j от ϕ . Поэтому такое использование оптических измерений не дает ничего принципиально нового по сравнению с импедансным методом для выяснения вопроса о влиянии поля двойного слоя на свойства адсорбированных частиц. Второе слагаемое в (1) является прямым результатом такого влияния, и поэтому для изучения этого вопроса следует проводить измерения при достаточно высоких частотах модуляции f_m , когда вследствие диффузионных или кинетических затруднений N_j перестает зависеть от колебаний ϕ .

Такие измерения были проведены на установке, описанной в (4). Образцами служили серебряные зеркала толщиной 400–600 Å, напыленные на кварцевую подложку площадью 1–2 см². Установка позволяла получать спектры электроотражения (э.о.) $\Delta R/R$ и «электропропускания» $\Delta T/T$ при нормальном падении света в интервале энергий кванта $1,8 \text{ эв} \leq \hbar\omega \leq 4,2 \text{ эв}$. Концентрация NaJ в 1 N Na₂SO₄ варьировалась от нуля до 10^{-3} N. Потенциалы отнесены к обратимому водородному электроду. Из спектров $\Delta R/R$ и $\Delta T/T$ с помощью (2) и (3) вычислялись спектры $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}, \frac{\Delta T}{T}\right) \cdot 10^3$$

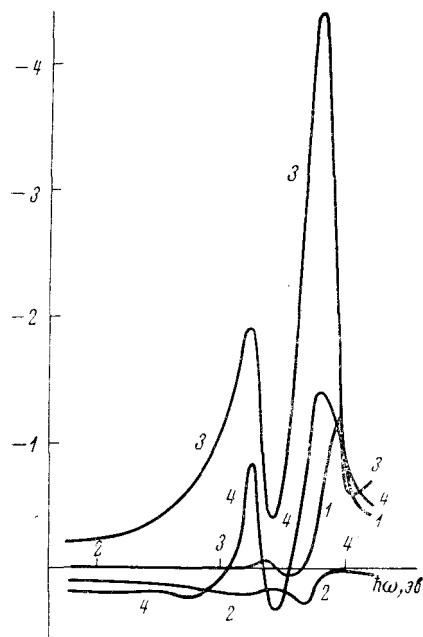


Рис. 1. Спектры $\Delta R/R$ (1, 3) и $\Delta T/T$ (2, 4) серебра в 1N Na₂SO₄ (1, 2) и 1 N Na₂SO₄+10⁻³ N NaJ (3, 4). $\varphi = -0,4$ в; $\Delta\varphi = 50$ мВ; $f_m = 30$ Гц. C_d (мкФ/см²): 32 (1, 2) и 80 (3, 4)

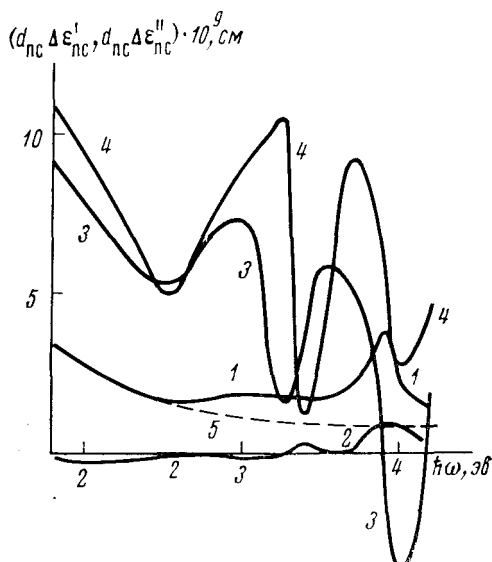


Рис. 2. Спектры $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ (1, 3) и $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ (2, 4), вычисленные по данным рис. 1, в 1 N Na₂SO₄ (1, 2) и 1 N Na₂SO₄+10⁻³ N NaJ (3, 4). 5 – рассчитан по формулам Друде

и $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$. Коэффициенты системы (2)–(3) вычислялись из литературных значений оптических констант тонких пленок серебра (5).

Добавление NaJ в достаточно высокой концентрации в фоновый раствор существенно влияет на форму и интенсивность спектров ($\Delta R/R$ и $\Delta T/T$) (рис. 1). Рост интенсивности спектров в области энергий фотона $\hbar\omega < 3$ эв связан с увеличением емкости при адсорбции J⁻. При $\hbar\omega > 0,3$ эв обращает на себя внимание значительный рост и сдвиг в красную сторону структуры при 3,3–3,4 эв, отвечающей взаимодействию света с поверхностными плазмонами (п.п.) (6), а также появление в спектре $\Delta T/T$ структуры при $\hbar\omega \approx 3,8$ эв. Обращение знака сигнала $\Delta T/T$ при указанных $\hbar\omega$ свидетельствует о появлении в ПС поглощающего компонента. Более наглядно физический смысл указанных изменений следует из спектров $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ и $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ (рис. 2). В отсутствие J⁻ спектр $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ почти во всей видимой области хорошо описывается классической теорией свободных электронов Друде (кривые 1 и 5 рис. 2), примененной к электронам в ПС в предположении, что масса свободного электрона в ПС в 1,5 раза выше массы в объеме металла, а время релаксации τ достаточно велико, чтобы в ПС выполнялось условие $\omega\tau \gg 1$. Видно, что остальные компоненты ПС в этих условиях не вносят существенного вклада в модуляцию $\epsilon_{\text{пс}}'$. Адсорбция J⁻ сильно увеличивает поглощение (т. е. $\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$) при $\hbar\omega < 2,5$ эв (рис. 2).

Можно показать, что это связано с ростом модуляции концентрации адсорбированных J^- ионов, которые действуют как центры поверхностного рассеяния электронов серебра. Рост $\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ при этих $\hbar\omega$ примерно в 2,5 раза соответствует росту дифференциальной емкости C_d и связан с тем, что адсорбция — десорбция J^- увеличивает колебания заряда металла. Адсорбция J^- приводит, далее, к увеличению структуры при $\hbar\omega=3,4$ эв (рис. 2, 2), отвечающей п.п., и сдвигу ее в красную сторону на 0,1–0,2 эв (рис. 2,

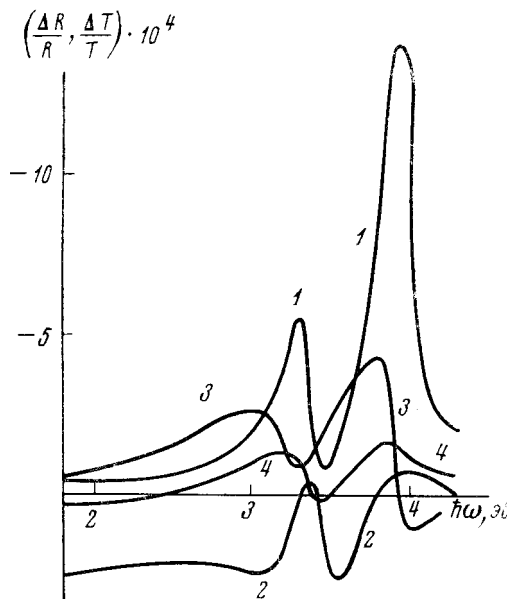


Рис. 3

Рис. 3. Спектры $\Delta R/R$ (1, 3) и $\Delta T/T$ (2, 4) серебра в 1 N Na_2SO_4 (1, 2) и 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-6}$ N NaJ (3, 4). $\varphi=0$ в; $\Delta\varphi=50$ мВ; $f_m=30$ Гц, C_d (мкФ/см²): 48 (1, 2) и 16 (3, 4)

Рис. 4. Спектры $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ (1, 3) и $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ (2, 4), вычисленные по данным рис. 3, в 1 N Na_2SO_4 (1, 2) и 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-6}$ N NaJ (3, 4)

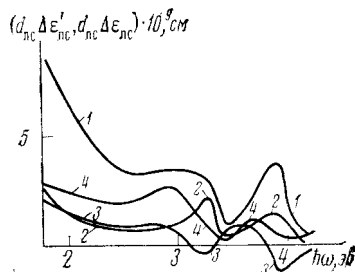


Рис. 4

4). Возможное объяснение роста пика п.п. состоит в росте колебаний заряда металла при адсорбции J^- . Большая величина сдвига энергии пика п.п. при адсорбции J^- пока не находит объяснения. Поведение $\Delta\epsilon_{\text{пс}}'$ и $\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ около $\hbar\omega=3,7-3,8$ эв типично для сильно размытой линии поглощения. Известно, что энергия возбуждения дублета $^2S-^2P$ атома Ag (наиболее интенсивных линий в спектре поглощения серебра) равна 3,65–3,74 эв (7). Было установлено, что указанное поглощение возникает и при окислении серебра, хотя и в менее ярком виде и при более положительных φ . Возможное объяснение этого поглощения приведено ниже.

Снижение концентрации J^- в растворе приводит к таким большим диффузионным ограничениям скорости адсорбции, что можно пренебречь в (1) членом, описывающим модуляцию количества J^- на поверхности. Спектры $\Delta R/R$ и $\Delta T/T$ при этом резко меняют форму и интенсивность (рис. 3). Существенно, что эти изменения не зависят от снижения концентрации J^- с 10^{-5} до 10^{-6} N. Установить нижнюю границу концентрации J^- в растворе, при которой он все еще влияет на спектры $\Delta R/R$ и $\Delta T/T$, не удалось, так как при длительном (около часа) выдерживании электрода в растворах, содержащих следы J^- , при $\varphi=0$ в спектры $\Delta R/R$ и $\Delta T/T$ принимали вид кривых 3 и 4 рис. 3. С этими наблюдениями согласуется также практически полная независимость спектров 3 и 4 рис. 3 от f_m в диапазоне 20–1000 Гц.

Значительная модуляция поглощения света, т. е. большие значения $\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$, при $\hbar\omega<2,8$ эв, которая отсутствует в чистом растворе Na_2SO_4 , может быть приписана либо модуляции поляризуемости самого адсорбиро-

ванного иодида, либо его влиянию на п.п. Однако в спектре $\Delta R/R$ механически полированного серебра, у которого структура п.п. отсутствует, при $\hbar\omega < 2,8$ эв сохраняется поведение кривой 3 рис. 3. Это говорит за то, что первый механизм более вероятен. Очень важно, что модуляция $\epsilon_{\text{пс}}''$ (или коэффициента поглощения) имеет место в области $\hbar\omega$, где могут существовать недиссоциированные молекулы (или комплексы) AgI (энергия диссоциации AgI в парах, согласно ⁽⁷⁾, близка к 2,2 эв). Положительный знак $\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ в этой области означает, что сдвиг ϕ в положительную сторону увеличивает $\epsilon_{\text{пс}}''$. При таком сдвиге ϕ снижается ионизационный потенциал иона J^- , что уменьшает энергию перехода с внутримолекулярным переносом электрона от J^- к Ag^+ -иону ⁽⁷⁾ или увеличивает поглощение при данной $\hbar\omega$.

Полоса поглощения при $\hbar\omega = 3,7-3,8$ эв имеется и в спектрах модуляции поляризуемости (рис. 4, 4). Если истолковывать эту полосу как поглощение атомарного Ag (на это указывает отсутствие зависимости положения полосы от ϕ и природы адсорбированной частицы — J^- или OH^- , — способствующей появлению этой полосы), то ее наличие в спектре $d_{\text{пс}}\Delta\epsilon_{\text{пс}}''$ рис. 4 можно объяснить только как результат модуляции количества адсорбированных OH -групп. Небольшая адсорбция OH из фонового раствора вполне возможна при $\phi = 0$. Вопрос о механизме возникновения атомов Ag на поверхности металла при адсорбции J^- и OH -групп на основе имеющейся информации однозначно решить нельзя. Заслуживают внимания две гипотезы. Согласно первой, атомы Ag появляются в результате фотодиссоциации молекул (при поверхностных комплексах) AgI и AgOH . Эта гипотеза хорошо объясняет практически все приведенные в данном сообщении факты, в частности факт наличия модуляции $\epsilon_{\text{пс}}''$ при $\hbar\omega < 2,8-3,0$ эв (рис. 4), т. е. именно там, где, как отмечено выше, еще могут существовать недиссоциированные молекулы (или комплексы) AgI . Согласно второй гипотезе, атомы Ag существуют и в «темновых» условиях в результате влияния адсорбированных ионов J^- и OH -групп.

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

Поступило
7 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ДАН, т. 140, 168 (1961). ² Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, ДАН, т. 143, 1384 (1962). ³ J. D. E. McIntyre, Surface Sci., v. 37, 658 (1973). ⁴ Е. Б. Брик, Р. М. Лазоренко-Маневич, Оптика и спектроскопия, т. 39, 119 (1975). ⁵ M.-M. Dujardin, M.-L. Theune, J. Phys. Chem. Solids, v. 32, 2033 (1962). ⁶ J. N. Hodgson, Optical Absorption and Dispersion in Solids, London, 1970, p. 92. ⁷ Г. Г. Нейумин, Элементарные фотопроцессы в молекулах, М.—Л., «Наука», 1966, стр. 7.