

07; 11

© 1993

ФОТОВОЗДЕЙСТВИЕ НА МОЛЕКУЛЫ $LiCl$,
АДСОРБИРОВАННЫЕ НА $Ir(111)$ Э.Я. З а н д б е р г, М.В. К н а т ь к о,
В.И. П а л е е в, М.М. С у ш и х

Воздействие света на адсорбированные молекулы вызывает различные фотохимические процессы. Во многих случаях первичным фотопроцессом является диссоциация молекул. При изучении действия света на адсорбционные системы галогенид цезия-иридий с монослоем графита на поверхности, Нам впервые удалось исследовать фотодиссоциацию (ФД) отдельных молекул на проводящем твердом теле [1-5]. Необходимая для этого высокая чувствительность регистрации актов ФД была достигнута путем поверхностной ионизации атомов Cs на адсорбенте при температурах T , превышающих пороговые T_0 для ионизации [6]. При $T > T_0$ коэффициент ионизации β атомов Cs был предельным (≈ 1), а вероятность обратных реакций ассоциации $Cs + Cl \rightarrow CsCl$ - пренебрежимо малой.

В настоящей работе исследуется фотовоздействие на адсорбционную систему в более сложных условиях, когда первичные реакции диссоциации молекул и вторичные - ассоциации выделяющихся атомов протекают со сравнимыми скоростями. Это имеет место в пороговой области T поверхностной ионизации молекул MX -щелочногалогидных солей на металлах [7-9]. Из-за реакций ассоциации пороговая область ионизации атомов M из потока молекул MX к адсорбенту смещается к более высоким T в сравнении с ионизацией потоков той же плотности атомов M ; это смещение тем сильнее, чем больше потенциал ионизации V атомов M [7-9].

Нами выбрана адсорбционная система $LiCl - Ir(111)$, т. к. из всех атомов M щелочных элементов у Li наибольшей $V=5.39$ В, а работа выхода $Ir(111)$ достаточна для ионизации атомов Li с $\beta \approx 1$ [10]. В аналогичной системе $LiCl - Re$ различие в величинах T_0 равных потоков атомов Li и молекул $LiCl$ составляло несколько сотен градусов, так что при температурах полной ионизации атомов Li из атомного потока не было ионизации атомов Li из молекулярного потока. Это существенно облегчает эксперимент, который проводили по той же схеме, что и в работах [1-5], с использованием той же масс-спектрометрической установки: измеряли токи I ионов Li^+ и их изменения ΔI при освещении адсорбента светом малой интенсивности (интегральным, выделенных длин волн, а также разной поляризации). Управление экспериментом и статистическую обработку необходимого большого количества результатов осуществляли с помощью ЭВМ.

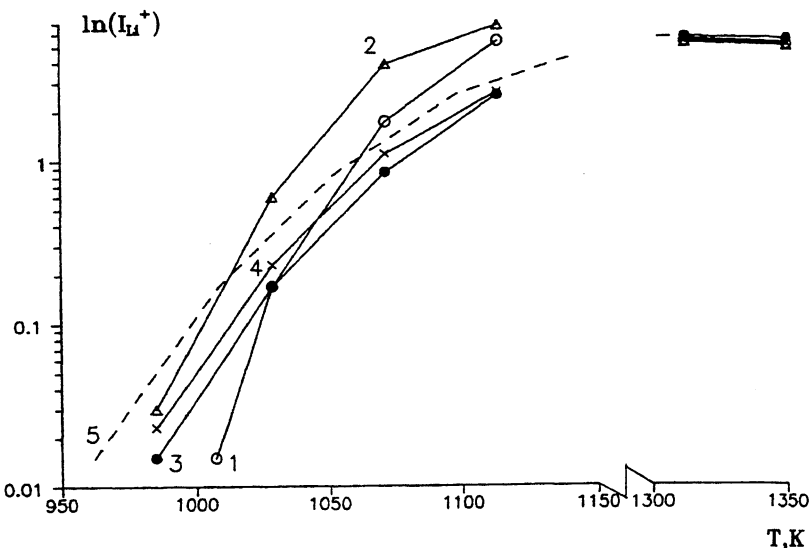


Рис. 1. Характерные температурные зависимости токов ионов Li^+ при поверхностной ионизации атомных потоков Li и молекулярных $LiCl$ равной плотности ($1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) в области пороговых температур ионизации. Освещение немногочроматизированным светом ксеноновой лампы. В отсутствии освещения: 1 – атомный поток, 3 – молекулярный поток. При освещении: 2 – атомный поток, 4 – молекулярный поток, 5 – расчетная зависимость теплового воздействия света на ионизацию молекулярного потока.

На рис. 1 представлена группа типичных зависимостей $I(T)$ для атомного и молекулярного потоков в пороговой области T . Видно, что пороговые области ионизации атомного и молекулярного потока равных плотностей в соответствии с [7–9] различаются, и что при облучении адсорбента токи увеличиваются. Однако, как следует из сравнения графиков 1 и 2, свет нагревает адсорбент (иридиевую ленту), вызывая смещение температурной шкалы (на $\Delta T = 20 \pm 3^\circ$ при $T = 1030 \text{ K}$). Оно совпадает с расчетным, найденным по изменению сопротивления ленты при освещении [11]. Таким образом, увеличение I при облучении ленты в случае ионизации атомного потока вызывается только нагреванием ленты. Однако при ионизации молекулярного потока и при том же освещении $\Delta T = (7 \pm 3)^\circ$ при $T = 1030 \text{ K}$ (графики 3 и 4), то есть значительно меньше расчетной величины (график 5). Таким образом, в этом случае при освещении имеет место дефицит тока или уменьшение концентрации атомов Li на поверхности. Это может происходить из-за ускорения светом реакций ассоциации $Li + Cl \rightarrow LiCl$, а также из-за ускорения миграционных и термодесорбционных процессов. Однако два последних эффекта не имеют места в условиях опытов.

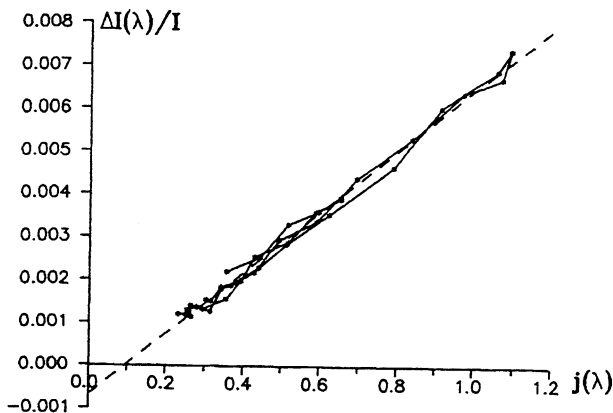


Рис. 2. Типичная зависимость эффекта фотовоздействия от интенсивности света при ионизации потока молекул (при постоянных величинах потока, λ и T). $j(\lambda)$ – в относительных единицах.

Исследовано влияние на величины $\Delta I(T)$ поляризации света, его длины волны и интенсивности.

При облучении ленты s - и p - поляризованным светом различия в ΔI в интервале $500 < \lambda < 800$ нм полностью соответствовали измеренным различиям в поглощении света такой поляризации иридием.

В диапазоне $400 < \lambda < 1500$ нм величины ΔI не зависели от λ , а зависимости $\Delta I(\lambda)/I$ от интенсивности света были линейными и соответствовали функции $y=ax-b$ (рис. 2) с параметрами „а“ и „в“, одинаковыми при всех λ . Пороговый характер этой зависимости пока не ясен: эффект вызывается совокупностью теплового воздействия света на адсорбент и специфического воздействия на диссоциацию молекул и на ассоциацию выделяющихся атомов Li и Cl .

Поляризационные и спектральные исследования позволяют заключить, что первичный акт фотовоздействия состоит в поглощении световой энергии электронами металла-подложки. Можно полагать, что электроны с дополнительной энергией занимают свободные энергетические уровни адсорбированных атомов (в нашей системе – уровни хлора). Став отрицательно заряженными, атомы хлора будут с большей вероятностью взаимодействовать с атомами Li , положительно заряженными на грани (III) Ir , чем нейтральные атомы Cl , что и проявится в увеличении скорости реакций ассоциации. Известно, что в некоторых адсорбционных системах захват горячих электронов приводит к фотодиссоциации молекул (например, [12]).

Обнаруженный на примере адсорбционной системы $Ir(111)-LiCl$ эффект увеличения скорости реакций ассоциации на поверхности под действием света требует дальнейших исследований для конкретизации

его механизма. Это явление может быть использовано во многих технологиях.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] З а н б е р г Э.Я., К н а т ь к о М.В., П а л е е в В.И. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 16. С. 979-983.
- [2] З а н б е р г Э.Я., К н а т ь к о М.В., П а л е е в В.И. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 11. С. 668-672.
- [3] З а н б е р г Э.Я., К н а т ь к о М.В., П а л е е в В.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. В. 8. С. 1487-1491.
- [4] Z a n d b e r g E.Ja., K n a t ' k o M.V., P a l e e v V.I., S u s h c h i k h M.N. // Proc. SPIE. 1990. V. 1440. P. 292-302.
- [5] З а н б е р г Э.Я., К н а т ь к о М.В., П а л е е в В.И., С у ш и х М.М. // Изв. АН. Сер. физ. 1992. Т. 56. В. 8. С. 21-27.
- [6] З а н б е р г Э.Я., И о н о в Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 С.
- [7] З а н б е р г Э.Я., Т о н т е г о д е А.Я. // ЖТФ. 1965, Т. 35. В. 6. С. 1115-1126.
- [8] П о т е х и н а Н.Д. // ЖТФ. 1965. Т. 35. В. 9. С. 1658-1661.
- [9] П о т е х и н а Н.Д. // ЖТФ. 1970. Т. 40. В. 3. С. 620-625.
- [10] З а н б е р г Э.Я., Т о н т е г о д е А.Я. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 4. С. 1124-1127.
- [11] К н а т ь к о М.В. Фотодиссоциация адсорбированных молекул галогенидов цезия. Канд. дис. С-Петербург, ФТИ, 1990. 190 С.
- [12] Z h u X.-J., W h i t e J.M. // J. Chem. Phys. 1991. V 94. N 2. P. 1555-1563.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН,
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
21 января 1993 г.