

УДК 541.183

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯДОВ
ПРИМЕСНЫХ АД-ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСПЛАВ**

А. В. Городынский, В. Г. Двали, Р. Р. Догонадзе, В. Ю. Изотов, Н. Х. Туманова

Электростатическое взаимодействие между примесными ад-ионами на границе металл — расплав влияет на формирование адсорбционной пленки и на кинетику процессов, происходящих в приэлектродной области. В частности, оно является определяющим при вычислении величины аттракционной постоянной для изотермы ионной адсорбции.

Для решения задачи об электростатическом взаимодействии примесных ад-ионов необходимо описать экранирующие свойства системы. В настоящей работе экранирующие свойства системы будем описывать в модели резкой границы [1—3]. В выбранной модели для границы раздела в полупространстве $x < 0$ находится металл, а в полупространстве $x > 0$ — расплав. В ней диэлектрические свойства системы характеризуются объемными диэлектрическими функциями металла $\epsilon_m(k)$ и расплава $\epsilon_p(k)$. Заряд, индуцированный на границе раздела, приводит к тому, что на границе металл — расплав выполняются условия непрерывности для индукции и потенциала, создаваемого примесным ад-ионом. Потенциал электростатического взаимодействия между примесными ад-ионами с единичными зарядами имеет вид [4]:

$$\Psi(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk_{\parallel} k_{\parallel} I_0(Rk_{\parallel}) \Psi(k_{\parallel}); \tag{1}$$

$$\Psi(k_{\parallel}) = L_p(k_{\parallel}, l) + L_p(k) - 2L_p^2(k_{\parallel}, l) [L_m(k_{\parallel}) + L_p^-(k_{\parallel})]^{-1};$$

$$L_{D(M)}(k_{\parallel}, l) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\cos lk_{\perp} dk_{\perp}}{k^2 \epsilon_{p(M)}(k)},$$

где $k^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$; R и x — цилиндрические координаты, ось x — перпендикулярна плоскости электрода; l — расстояние от плоскости адсорбции примесных ионов до границы раздела.

Пользуясь известной методикой [4, 5], можно показать, что для расстояний R , превышающих характерные масштабы пространственной дисперсии диэлектрических функций контактирующих сред, потенциал представляется в виде

$$\Psi(R) \simeq \Psi_m(R) + \Psi_p(R). \tag{2}$$

Физический смысл уравнения (2) сводится к тому, что на больших расстояниях R электростатическое взаимодействие между ад-ионами разделяется на взаимодействие через объем расплава $\Psi_p(R)$ и взаимодействие через металлическую подложку $\Psi_m(R)$. Поведение $\Psi_m(R)$ и $\Psi_p(R)$ определяется особенностями экранирования электростатического поля в металле и расплаве соответственно.

Величина $\Psi_m(R)$ определяется особенностями поведения электронного газа в металле. Для описания экранирующих особенностей металлического электрода воспользуемся диэлектрической функцией в форме Линдхарда [6]:

$$\epsilon_m(k) = 1 + \frac{\chi_{Т.Ф.}^2}{2k^2} \left[1 + \frac{4k_F^2 - k^2}{4k_F k} \ln \left| \frac{2k_F - k}{2k_F + k} \right| \right], \tag{3}$$

где $\kappa_{\text{Т.Ф.}}^{-1}$ — томас-фермиевский радиус экранирования; $k_{\text{Ф}}$ — импульс Ферми. Как показано в работе [7], выбор диэлектрической функции металла в более общем виде не приводит к существенным изменениям параметров, характеризующих электростатическое взаимодействие между ад-ионами. При определении диэлектрической функции в модели Линдхарда рассматривался вырожденный электронный газ. Расчеты проводились в приближении Хартри для сферической поверхности Ферми. Такое описание экранирующих свойств металла при вычислении дальнедействующей составляющей электростатического взаимодействия в объеме металла приводит к осцилляциям электростатического потенциала, которые в литературе получили название фриделевских. По своей природе осцилляции потенциала в объеме металла и вблизи границы раздела в модели резкой границы одинаковы. Поэтому $\Psi_{\text{М}}(R)$ называются поверхностным аналогом фриделевских осцилляций, общее выражение для которых (для произвольного вида $\epsilon_{\text{р}}(k)$) было получено в работе [4]. Применительно к данному случаю

$$\Psi_{\text{М}}(R) \simeq \frac{8\kappa_{\text{Т.Ф.}}^2 L_{\text{р}}^2(2k_{\text{Ф}}, l) \cos(2k_{\text{Ф}}R)}{(8k_{\text{Ф}}^2 + \kappa_{\text{Т.Ф.}}^2)^2 [L_{\text{р}}(2k_{\text{Ф}}) + L_{\text{М}}(2k_{\text{Ф}})]^2 R^3}, \quad (4)$$

$$R \gg (2k_{\text{Ф}})^{-1}.$$

Значение величины $L_{\text{р}}(2k_{\text{Ф}}, l)$ как функции параметра l , можно оценить при помощи соотношения $L_{\text{р}}(2k_{\text{Ф}}, l) \sim L_{\text{р}}(2k_{\text{Ф}}) \exp(-2k_{\text{Ф}}l)$.

Для описания диэлектрических свойств расплава воспользуемся эмпирической двухчастичной корреляционной функцией $\Delta g(\vec{r}-\vec{r}')$, предложенной авторами работы [8]:

$$\Delta g(r) = \begin{cases} 0, & \frac{d}{2} > r \\ A \cos(\pi r/d) \frac{\exp(-\lambda r)}{r}, & \frac{d}{2} \leq r, \end{cases} \quad (5)$$

где λ^{-1} — радиус корреляции; d — расстояние до ближайшего максимума корреляционной функции, наблюдаемой экспериментально; c — концентрация ионов расплава. Величина константы A определяется из условия электронейтральности. В этой модели предполагается, что все ионы расплава — тождественные в смысле короткодействия частицы. В терминах модели твердых шаров это означает, что все частицы имеют одинаковый радиус. Для параметров, характеризующих эту модель, справедливо соотношение $\lambda d < 1$.

Диэлектрическая функция расплава связана с двухчастичной корреляционной функцией расплава соотношением [9]

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{р}}(k)} = 1 - \frac{\kappa^2}{k^2} [1 + c \Delta g(k)], \quad \kappa^2 = \frac{8\pi e^2 c}{kT}. \quad (6)$$

Для вычисления асимптотики $\Psi_{\text{р}}(R)$, как и в работах [4, 5], удобно воспользоваться методом контурного интегрирования. Асимптотика $\Psi_{\text{р}}(R)$ для значений R , превышающих характерные масштабы пространственной дисперсии диэлектрических функций контактирующих сред, имеет вид:

$$\Psi_{\text{р}}(R) \simeq \frac{2\pi^5 [L_{\text{М}}(\pi/d) + L_{\text{р}}^*(\pi/d, l)]^2 \cos(\pi R/d)}{\lambda d^4 \kappa^2 R^2} e^{-\lambda R},$$

$$L_{\text{р}}^*(\pi/d, l) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} k_1 l}{k^2 \epsilon_{\text{р}}(k)} dk_1, \quad R \gg \lambda^{-1}. \quad (7)$$

Параметр $L_m\left(\frac{\pi}{d}\right)$ учитывает эффект проникновения электростатического поля в металл. Численная оценка параметров показывает, что их величина $L_m\left(\frac{\pi}{d}\right) \sim 0,3 \text{ \AA}$, $L_p^*\left(\frac{\pi}{d}, l\right) \sim 0,1 \text{ \AA}$.

Принимая во внимание, что для используемой модели расплава величина дифференциальной емкости системы металл — расплав (C) равна [8]

$$C = \frac{\lambda x^2 d^2}{8\pi^4}, \quad (8)$$

выражение (7) представляется в виде:

$$\Psi_p(R) \simeq \frac{\pi [L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l)]^2 \cos(\pi R/d) \exp(-\lambda R)}{4Cd^2R^2}. \quad (9)$$

Выясним роль поверхностного аналога фриделевских осцилляций в формировании пленки из примесных ад-ионов на границе раздела металл — расплав. Для этого сравним значения $\Psi_m(R)$ и $\Psi_p(R)$, предварительно устремив параметр l к нулю. Такой предельный переход приводит к увеличению амплитуды фриделевских осцилляций и к уменьшению $\Psi_p(R)$. Дальнейшие численные расчеты, проведенные для типичных значений параметров, характеризующих металл и расплав, показывают, что $\Psi_p(R) \simeq \Psi_m(R)$ при $R \sim 10 \text{ \AA}$. Однако в этой области значений R энергия взаимодействия между частицами пренебрежимо мала по сравнению с энергией теплового движения. Из сказанного выше следует, что при анализе взаимодействия между ад-ионами поверхностным аналогом фриделевских осцилляций можно пренебречь.

Опираясь на вычисленное значение потенциала парного электростатического взаимодействия между примесными ад-ионами, определим величину аттракционной постоянной a — одного из важных параметров, характеризующих термодинамическое равновесие между примесными ионами на поверхности электрода и в объеме расплава. Чтобы вычислить величину a , основываясь на величине $\Psi_p(R)$, необходимо сделать предположение относительно распределения ад-ионов по поверхности электрода, то есть взаимодействия ад-иона с поверхностью металла. Будем считать, что поверхность металла энергетически однородна в смысле взаимодействия с примесными ад-ионами и ионами расплава. Такими, например, являются поверхности монокристаллических электродов, оплавленный висмутовый и ртутный электроды. На таких электродах ад-ионы могут перемещаться по поверхности вследствие теплового движения. Для случая малых поверхностных заполнений поведение ад-ионов в такой системе можно представить как поведение двумерного неидеального газа. Состояние термодинамического равновесия в системе для рассматриваемых примесных ионов на поверхности электрода и в объеме будет описываться вириальной изотермой. Величина аттракционной постоянной выражается через потенциал парного взаимодействия [10]

$$a = 2\pi \int_0^\infty dRR \left[1 - \exp\left[-\frac{ez_A\Psi(R)}{kT}\right] \right], \quad (10)$$

где ez_A — величина заряда примесного ад-иона.

Для вычисления интеграла (10) проведем аппроксимацию подынтегральной функции сверху. В области, где $ez_A\Psi(R) \gg kT$, пренебрегаем экспонентой и считаем, что $1 - \exp(-ez_A\Psi(R)/kT) \simeq 1$, а для значений R , где $ez_A\Psi(R) \ll kT$, разлагаем в ряд экспоненту и ограничиваемся линейным членом по $ez_A\Psi(R)/kT$. При такой аппроксимации интеграл (10) представляется в виде суммы двух интегралов

$$a = 2\pi \left[\int_0^{R^*} dRR + \int_{R^*}^\infty dRR \frac{ez_A\Psi(R)}{kT} \right]. \quad (11)$$

Для определения величины R^* воспользуемся тем обстоятельством, что значение аттракционной постоянной оценивалось из уравнения (10) при помощи аппроксимации подынтегральной функции сверху. Ошибка, возникающая при вычислении a из уравнения (11), будет минимальной, если сумма интегралов в нем минимальна. Условие минимальности суммы интегралов в выражении (11) приводит к уравнению, позволяющему определить R^* :

$$ez_A \Psi(R^*) = kT. \quad (12)$$

Используя уравнения (11) и (12), получаем выражение для аттракционной постоянной слоя примесных ад-ионов на границе раздела металл — расплав:

$$a_p = \left\{ \frac{ez_A \pi [L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l)]^2}{2d} \right\} \frac{1}{kTC}. \quad (13)$$

Выражение (13) устанавливает связь между эффективным зарядом на ад-ионе (ez_A), емкостью системы металл — расплав в отсутствие примесных ионов (C) и величиной аттракционной постоянной (a_p) для случая малых поверхностных заполнений энергетически однородного электрода при потенциалах электрода, близких к потенциалу нулевого заряда.

Представляет несомненный интерес провести сравнительный анализ аттракционных постоянных для примесных ионов в системах металл — полярный растворитель и металл — расплав. Для этого сравним значения потенциалов, создаваемых ад-ионами, в указанных системах и металл — полярный растворитель [11]:

$$\frac{\Psi_n(R)}{\Psi_p(R)} = \begin{cases} \frac{8Cd^2 [L_m(0) + L(l)]^2 R \exp[R(\lambda - \kappa_D)]}{\pi \varepsilon [L_m(0) + L(x_0)]^2 [L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l)]^2}, \\ \lambda^{-1} \ll R \ll \varepsilon L(x_0), \\ \frac{8Cd^2 \varepsilon [L_m(0) + L(l)]^2 (1 + \kappa_D R) \exp[R(\lambda - \kappa_D)]}{\pi [L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l)]^2 R}, \\ \varepsilon L(x_0) \ll R, \\ L(x') = \int_0^{x'} dx/\varepsilon(x); \quad \lambda \kappa_D^{-1} > 1, \end{cases} \quad (14)$$

где ε — объемная диэлектрическая проницаемость полярного растворителя; κ_D^{-1} — дебаевский радиус экранирования; x_0 — координата внешней плоскости Гельмгольца для системы металл — полярный растворитель; $\varepsilon(x)$ — диэлектрическая функция, описывающая изменение диэлектрической проницаемости полярного растворителя в плотном слое. Величина $\varepsilon(x)$ изменяется от 1 при $x=0$ до объемной диэлектрической проницаемости растворителя при $x=x_0$.

Численные оценки выражения (14) показывают, что величина электростатического взаимодействия между ад-ионами в указанной области значений R для системы металл — полярный растворитель всегда больше, чем для системы металл — расплав. Применительно к выражениям (11) и (12), с помощью которых оценивается величина аттракционной постоянной, это значит, что $R_n^* > R_p^*$, где R_n^* — значение R^* для системы металл—полярный растворитель, а R_p^* — металл — расплав.

Вычтем из величины a_n значение аттракционной постоянной для системы металл — расплав

$$a_n - a_p = 2\pi \int_{R_p^*}^{R_n^*} dRR \left(1 - \frac{ez_A \Psi_p(R)}{kT} \right) + \frac{2\pi ez_A}{kT} \int_{R_p^*}^{\infty} dRR [\Psi_n(R) - \Psi_p(R)] \quad (15)$$

и проанализируем полученное. В силу разложения, проводимого при оценке величины аттракционной постоянной, первое слагаемое в выражении (15) больше нуля. Из соотношения (14) следует, что и второе слагаемое в выражении (15) больше нуля. Проведенные рассуждения показывают, что аттракционная постоянная для системы металл — расплав при малых поверхностных заполнениях всегда меньше, чем для системы металл — полярный растворитель.

Приведенные теоретические результаты применим для анализа систем, экспериментально изученных в работе [12]. В теоретических расчетах полярный растворитель и расплав характеризуются своими экранирующими свойствами, которые оказывают влияние на величину электростатической составляющей взаимодействия между ад-ионами. Как показано выше, расплавленная соль сильнее экранирует электростатическое взаимодействие между ад-ионами. Это обстоятельство объясняет уменьшение аттракционной постоянной при переходе от полярного растворителя к расплаву. При обработке экспериментальных данных этот вывод наглядно иллюстрируется на примере хлористого гуанидина и ацетата натрия [12]. При оценке аттракционной постоянной изотермы адсорбции нейтральных молекул электростатическая составляющая взаимодействия отсутствует. Поэтому для таких систем следует ожидать меньшего относительного изменения величины аттракционной постоянной при замене полярного растворителя расплавом. Этот вывод подтверждается на примере карбамида [12].

Следует отметить, что настоящий подход позволяет, основываясь на значениях аттракционных постоянных, построить ряд специфической адсорбционной активности примесных ионов на границе металл — расплав. Для того, чтобы выяснить, какой из двух ионов химически сильнее связан с поверхностью электрода, нужно рассмотреть отношение аттракционных постоянных изотерм ионной адсорбции для этих ионов. Используя выражение (13), получаем соотношение

$$\frac{1a_p}{2a_p} = \left[\frac{L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l_1)}{L_m(\pi/d) + L_p^*(\pi/d, l_2)} \right]^2 \left(\frac{1z_A}{2z_A} \right)^2, \quad (16)$$

индексы 1 и 2 указывают на принадлежность данного параметра к первому или второму сорту ионов. Рассмотрим, как энергия химического взаимодействия ад-иона с металлом влияет на значение параметров z_A и $L_p^*(\frac{\pi}{d}, l)$, характеризующих аттракционную постоянную. В настоящей модели межфазной границы увеличение энергии химического взаимодействия с металлом при замене одного сорта ад-ионов другим проявляется в приближении плоскости адсорбции к поверхности электрода, что приводит к уменьшению параметра $L_p^*(\frac{\pi}{d}, l)$ при одновременном уменьшении эффективного заряда на ад-ионе. Поэтому для ад-ионов, у которых энергия химической связи с металлом больше, величина аттракционной постоянной меньше. Проведение такого анализа для случая адсорбции хлористого гуанидина [12] и сернокислого бензида [13] показывает, что сернокислый бензидин обладает более высокой специфической адсорбционной активностью, чем хлористый гуанидин.

1. Силин В. П., Рухадзе А. А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмopodobных сред.— М.: Атомиздат, 1961.— 244 с.
2. Heinrichs I. Response of metal surfaces to static and moving point charge and to polarizable charge distributions.— Phys. Rev., 1973, B8, N 5, p. 1346.
3. Kliever K. L., Fuchs R. Theory of dynamical properties of dielectrics surfaces.— Advances Chem. Phys., 1974, 27, N 2, p. 355.
4. Воротынецов М. А., Корнышев А. А. Электростатическое взаимодействие на границе раздела металл — диэлектрик.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1980, 78, № 3, с. 1008—1019.

5. Кравцов В. Е. Асимптотика парного взаимодействия адсорбированных на поверхности металла атомов.— Физика твердого тела, 1979, 21, № 5, с. 1560—1562.
6. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.— 382 с.
7. Изотов В. Ю. Электростатическое взаимодействие точечных зарядов около границы раздела металл/диэлектрическая среда с подвижными носителями зарядов.— Электрохимия, 1981, 17, № 2, с. 219—224.
8. Догондзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А. Стросние и емкость границы раздела металл — расплавленная соль.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 4, с. 944—947.
9. Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости.— М.: Металлургия, 1980.— 296 с.
10. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 612 с.
11. Воротынцев М. А. Взаимодействие адсорбированных ионов: влияние свойств слоя Гельмгольца.— Электрохимия, 1980, 16, № 9, с. 1350—1358.
12. Туманова Н. Х., Делимарский Ю. К., Таранишина К. М. Адсорбция некоторых органических веществ на Р-электродах в расплаве и 0,1 н. растворе роданидов щелочных металлов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 9, с. 994—995.
13. Туманова Н. Х., Черепанов Д. С. Адсорбция серноокислого бензидина на платиновом электроде из расплавленных роданидов.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1220—1222.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 25.04.83

УДК 541.135.5

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Н. Х. Туманова, Ю. К. Делимарский, Г. В. Резник

В процессе полярографических измерений на поверхности твердого электрода накапливается осаждающийся металл. В этом случае нельзя применять непосредственно теорию метода, разработанную для ртутного капающего электрода, поверхность которого регулярно обновляется.

Данная работа посвящена изучению особенностей квадратноволновой полярографии на твердых электродах. При съемке полярограмм с наложением прямоугольного импульса на линейно меняющуюся развертку измеряется ток в конце каждого полупериода [1]. Разность импульсов, измеренная за время одного периода, представляет собой переменную составляющую электролитического тока, которая фиксируется прибором. Кривые, полученные этим методом, проходят через максимум: значение тока в точке максимума является одной из важнейших характеристик системы.

Для ртутного капающего электрода существует хорошо разработанная теория [1, 2], согласно которой значение максимального тока определяется формулой

$$I_{\text{макс}} = \frac{n^2 F^2 \Delta E C^0 D^{1/2} H}{RT \bar{n}^{1/2} t_k^{1/2}} \cdot A, \quad (1)$$

где ΔE — амплитуда переменного напряжения; t_k — продолжительность полупериода; C^0 и D — концентрация и коэффициент диффузии деполаризатора соответственно; A — площадь электрода; H — константа данного прибора.

Выражение (1) получено для обратимого процесса при допущениях, что плотность тока определяется плоской полубесконечной диффузией, а площадь электрода постоянна. При выводе уравнения (1) пренебрежение сферической составляющей диффузии в выражении для плотности тока [3]

$$i_d = n F D C_0 \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\sqrt{V n D t}} \right) \quad (2)$$