

MOLECULAR
PHOTOINDUCED
PROCESSES
ON THE GAS-SOLID
BOUNDARY

M. E. AKOPYAN

The photoinduced adsorption and desorption processes and chemical reactions on solid surface are considered. The features useful for the conversion of sunlight into chemical energy and the factors limiting the quantum yield are discussed.

Рассматриваются инициированные поглощением света процессы адсорбции и десорбции газов и химические реакции на поверхности твердого тела. Отмечены закономерности, привлекаемые с точки зрения преобразования солнечной энергии в химическую, и факторы, ограничивающие выходы реакций.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГАЗ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО

М. Е. АКОПЯН

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения активированных поглощением света процессов на границе раздела газ – твердое тело была поставлена академиком А.Н. Терениным в 20-е годы. В 1932 году он организовал в Физическом институте Ленинградского университета лабораторию оптики поверхностных явлений с целью “применить разнообразные оптические, в частности спектральные, методы к разработке основных вопросов, касающихся состояния газообразной молекулы при адсорбции, а именно: а) степени ее искажения или структурных изменений; б) процессов обмена энергии между молекулой и твердым телом и, наконец, в) химических реакций, протекающих на поверхности” [1].

Таким образом, оптическое излучение используется как тонкий зонд для контроля состояния молекулы на поверхности и для изучения темновых (то есть происходящих при отсутствии света) молекулярных процессов, лежащих в основе гетерогенного катализа. Кроме того, поглощение излучения системой адсорбированная молекула – катализатор приводит к еще большей активации молекул, что делает фотокатализ перспективным направлением в решении задач преобразования световой энергии в химическую и синтеза химических продуктов.

Фотокаталитическая активность обнаружена у соединений разных классов: оксидов, халькогенидов, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и др. Перечень обнаруженных фотокаталитических процессов также весьма внушителен: фотодиссоциация молекул, синтез метана из воды и углекислого газа, фотоконверсия метана в более тяжелые углеводороды, фотоокисление молекул и многие другие.

МОЛЕКУЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Молекула при приближении к твердому телу взаимодействует с атомами, расположенными на поверхности, и часть молекул закрепляется на поверхности – происходит адсорбция молекул. При обратимой адсорбции молекула, проведя некоторое время на поверхности, переходит в газовую фазу при неизменных условиях эксперимента. Необратимо адсорбированные молекулы удаляются с поверхности (десорбируются) только, например, в

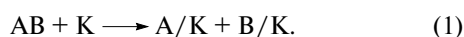
результате прогрева в вакууме. Чем прочнее связана молекула с поверхностью, тем при больших температурах происходит ее десорбция. Прочность связи молекул с поверхностью (энергия адсорбции) различна для разных молекул и зависит от физических характеристик (дипольный момент, поляризуемость и др.) и реакционной способности молекулы. Зависит она и от характеристик твердого тела, и в первую очередь от состояния его поверхности, то есть от предыстории. Например, адсорбционные процессы на поверхности окисленных металлов отличаются от процессов адсорбции на чистых металлах.

Величины энергий адсорбции меняются от $\approx 0,1$ эВ до значений, характерных для химических связей. Слабая адсорбция с энергией, не превышающей $\approx 0,3$ эВ, называется физической. Физически адсорбированные молекулы часто удерживаются на поверхности твердого тела только при охлаждении до температур ниже 300 К. Более прочная адсорбция называется химической (хемосорбцией). Провести четкое разграничение между хемосорбцией и химической реакцией между газом и твердым телом (например, окисление металлов кислородом) не представляется возможным.

Различие в способности молекул адсорбироваться на твердых телах находит широкое применение при очистке газов (противогаз!) и жидкостей (очистители воды).

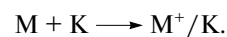
Хемосорбция молекулы сопровождается деформацией ее скелета и изменением распределения электронной плотности в самой молекуле и окрестности атомов твердого тела, с которыми она взаимодействует. При физической адсорбции взаимодействие с твердым телом мало по сравнению с взаимодействиями между атомами в молекуле, и можно считать, что и на поверхности молекула сохраняет свою индивидуальность. Об этом свидетельствует сопоставление спектров люминесценции молекул в газовой фазе или инертных растворителях и физически адсорбированных молекул.

Физические и химические свойства хемосорбированных молекул отличаются от свойств невзаимодействующих молекул в газовой фазе. В предельном случае деформация молекулы при адсорбции приводит к ее диссоциации:



В этом выражении A/K и B/K обозначают адсорбированные на твердом теле K частицы A и B . Например, поверхность оксидов металлов после откачки воздуха покрыта гидроксильными группами OH , образующимися при диссоциативной адсорбции содержащейся в воздухе воды [2]. Перераспределение электронной плотности может быть настолько сильным, что происходит обмен электронами между адсорбированной молекулой и твердым телом. Так, адсорбция на алюмосиликагеле (катализатор с общей формулой $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$) ароматичес-

ких аминов, бесцветных в инертных растворителях, сопровождается появлением окраски, характерной для ионизированных молекул:



Поверхность даже идеального твердого тела неоднородна относительно взаимодействия с находящимися на ней молекулами. Рассмотрим ионные кристаллы, к которым относятся галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, многие оксиды и гидриды. Поверхность идеального ионного кристалла представляет собой сетку, в узлах которой расположены катионы металла и анионы другого элемента (кислорода, галоида) (рис. 1). Сила, с которой полярная молекула H_2O взаимодействует с твердым телом, зависит от локализации и ориентации ее относительно поверхности. Так как распределение электронной плотности в молекуле воды сдвинуто к атому кислорода, следует ожидать предпочтительного закрепления этого атома на катионах. Электрическое поле катиона приводит к дополнительному смещению электронной плотности и ослаблению связи $OH-H$. Слабо связанному протону H^+ энергетически выгодно локализоваться на одном из соседних анионов (рис. 1).

Атом или группа атомов поверхности, взаимодействие с которыми приводит к адсорбции, называются центрами адсорбции. В рассмотренном примере центрами адсорбции являются ионы регулярной решетки кристалла. Поверхность реального кристалла характеризуется нарушениями периодической структуры из-за присутствия ступенек, атомов (ионов), выбитых из узлов решетки, вакансий (пустых узлов), атомов (ионов) примесей и т.п. Локализация молекулы у дефектов часто оказывается энергетически более выгодной, чем у ионов регулярной решетки, так что обычно именно дефекты являются центрами хемосорбции. Таким образом, на поверхности твердого тела одновременно существуют центры адсорбции с различными свойствами и адсорбция молекул на них приводит к появлению на поверхности различных молекулярных образований (адсорбционных комплексов). Многообразие адсорбционных форм легко наблюдается методом

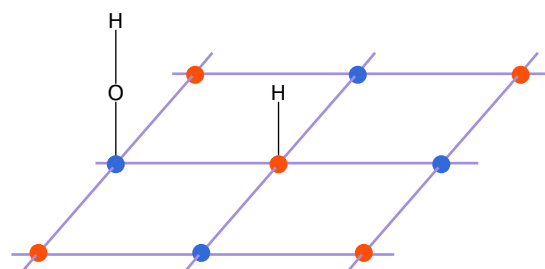


Рис. 1. Одна из возможных форм диссоциативной адсорбции H_2O на поверхности ионного кристалла (оранжевые кружки – анионы, синие – катионы)

ИК-спектроскопии, так как частоты колебаний атомов зависят от их окружения.

Если энергия адсорбированной молекулы превышает потенциальный барьер, отделяющий ее от соседних центров, может произойти перескок на соседний центр. При различных начальном и конечном состояниях молекулы говорят о переходе от одной формы адсорбции к другой, при одинаковых — о диффузии молекул по поверхности. Распад адсорбционного комплекса приводит к десорбции исходных молекул или продуктов их химических превращений.

При фиксированных температуре и давлении газа устанавливается адсорбционное равновесие, при котором скорость адсорбции (число молекул, адсорбирующихся на поверхности в 1 с) равна скорости десорбции. При равновесии устанавливается и определенное распределение адсорбированных на разных центрах молекул.

Если поверхностная концентрация адсорбированных молекул (число молекул на 1 см^2) равна концентрации атомов в монослойном поверхностном слое ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), то говорят о монослойном покрытии адсорбента (твердого тела). Такое покрытие соответствует адсорбции на каждом атоме поверхности. Покрытие при адсорбции на дефектах может быть заметно меньше монослойного. Монослойное покрытие не определяет и максимально возможное покрытие. Во-первых, возможна физическая адсорбция на уже адсорбированных молекулах. Свойства таких многослойных покрытий по мере увеличения числа слоев приближаются к свойствам однофазных конденсированных систем. Во-вторых, молекула, являясь “примесным атомом” на поверхности, может захватывать электроны или дырки из приповерхностной области твердого тела с генерацией новых центров адсорбции.

Адсорбция молекул приводит к увеличению их реакционной способности, что позволяет проводить на границе раздела газ — твердое тело (в общем случае на границе раздела двух фаз) реакции, которые не идут в газовой фазе или происходят с заметным выходом только при высоких температурах. Высокая реакционная способность адсорбированных молекул широко используется в гетерогенном катализе.

ФОТОАКТИВИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Поглощение света системой адсорбированная молекула — твердое тело переводит ее в возбужденное состояние. Приблизительно можно рассматривать поглощение света каждой из двух составляющих систему подсистем — поглощение адсорбированной молекулой (адсорбционным комплексом) и поглощение твердым телом.

Физически адсорбированные молекулы поглощают свет в спектральной области, незначительно сдвинутой относительно области поглощения слабо взаимодействующих молекул в газовой фазе или инертных растворителях. Область поглощения хемосорбированных молекул (адсорбционных комплексов), как следует из приведенного выше примера о появлении при темновой адсорбции окраски, сдвигается очень сильно. Наблюдать поглощение адсорбированных молекул непросто, так как монослой даже сильно поглощающих молекул при однократном прохождении излучения поглощает не более 0,001 падающего светового потока. Для эффективного использования светового потока при изучении процессов, обусловленных поглощением поверхностных образований, используют прозрачные для используемого излучения мелкокристаллические образцы с размерами кристаллов $\sim 1 \text{ мкм}$. Отражение света от граней кристаллов приводит к многократному прохождению излучения через слой адсорбированных молекул.

Идеальные диэлектрики и полупроводники поглощают свет, энергия квантов которого превышает энергетический зазор между валентной зоной, заполненной электронами, и зоной проводимости: $h\nu \geq E_g$. При поглощении генерируются делокализованные по всему объему электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Такое поглощение называется собственным. Энергетические уровни дефектов могут располагаться в области зазора, так что поглощение света дефектами (примесное поглощение) возможно и в более длинноволновой области: $h\nu < E_g$. Интенсивность примесного поглощения зависит от концентрации дефектов.

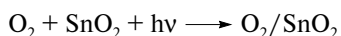
Подсистемы могут обмениваться энергией даже в случае физически адсорбированных молекул. При возбуждении адсорбированных молекул это приводит, например, к уменьшению квантовых выходов люминесценции.

В области поглощения твердого тела для фотоактивации процессов на поверхности важен перенос энергии из объема на поверхность. Даже в случае мелкокристаллических образцов линейный размер кристалликов на 4–5 порядков превышает размеры молекул и свет в основном будет поглощаться подложкой даже в том случае, когда вероятность поглощения твердым телом значительно меньше вероятности поглощения света молекулой. Перенос возбуждения из объема к поверхности может осуществляться двумя механизмами. При одном из них в объеме генерируются свободные электроны и дырки, которые диффундируют к поверхности и, локализуясь на дефектах, создают новые центры адсорбции. Если носитель (электрон или дырка) локализуется на адсорбированной молекуле с освобождением энергии, последняя возбуждается, то есть происходит перенос энергии из объема к адсорбированной молекуле. Второй механизм передачи

энергии связан с возбуждением объемных дефектов без генерации свободных носителей. Возбуждение передается на соседние дефекты и с некоторой вероятностью выходит на поверхность, где энергия возбуждения может быть использована для генерации новых центров и возбуждения адсорбированных молекул.

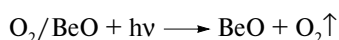
Какие же явления обнаружены при облучении гетерогенной системы газ — твердое тело?

Если система до облучения находилась в состоянии адсорбционного равновесия, то есть давление приняло некоторое равновесное значение, то облучение, как правило, приводит к изменению давления. Например, при освещении SnO_2 при комнатной температуре наблюдается падение давления, то есть происходит фотосорбция молекул (рис. 2):



При прекращении освещения давление увеличивается, но до значения, значительно меньшего, чем в исходном состоянии. Следовательно, фотосорбция в основном происходит необратимо, так что заметная часть фотосорбированного кислорода сильно связана с поверхностью. Для полного его удаления необходим прогрев адсорбента при $T > 500 \text{ K}$.

При облучении системы O_2/BeO светом с длинной волны $\lambda > 300 \text{ нм}$ наблюдается увеличение давления, обусловленное фотодесорбцией молекул:



Вертикальная стрелка метит частицы, слетающие с поверхности. В зависимости от условий эксперимента для одной и той же системы может наблюдаться как фотоадсорбция, так и фотодесорбция.

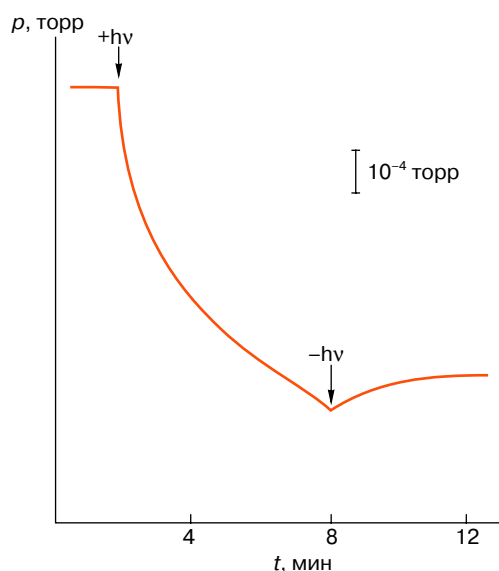
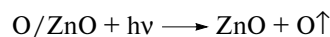
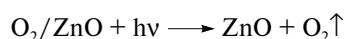


Рис. 2. Барограмма фотосорбции кислорода на SnO_2

Например, облучение системы O_2/BeO светом с $\lambda < 220 \text{ нм}$ сопровождается адсорбцией. Более того, при определенных условиях оба типа процессов могут протекать одновременно. Для системы O_2/BeO это имеет место в спектральной области $220 < \lambda < 300 \text{ нм}$. Знак эффекта (знак величины $p_0 - p_1$, где p_0 — давление до облучения, p_1 — равновесное давление при облучении) зависит и от обработки адсорбента до облучения.

Фотосорбция обусловлена генерацией при освещении дополнительных к существующим в темноте центров адсорбции. Фотодесорбция может быть связана как с возбуждением адсорбционного комплекса в состояние, неустойчивое относительно разрыва связи молекулы с твердым телом, так и с фотоактивированным превращением одной формы адсорбции в другую, менее прочно связанную с поверхностью. Таким образом, освещение не только сдвигает равновесие между двумя фазами, но и меняет установившееся в темноте распределение между различными формами адсорбции.

Поскольку темновая адсорбция часто сопровождается диссоциацией, то в газовую фазу при освещении могут десорбироваться не только исходные молекулы, но и их фрагменты. Так, с помощью масс-спектрометрических методов обнаружена фотодесорбция как O_2 , так и атомов O с поверхности ZnO . Темновая адсорбция кислорода происходит как в молекулярной форме, так и с диссоциацией на атомы. Два типа фотодесорбции соответствуют распаду двух адсорбционных комплексов:



Фотодесорбция молекулярных фрагментов может быть связана и с фотодиссоциацией адсорбированной молекулы:



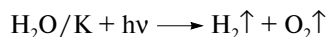
Например, при облучении CH_3Br , физически адсорбированного на монокристалле LiF , светом с $\lambda = 222 \text{ нм}$ в газовой фазе обнаружены как метильные радикалы, так и атомы Br . Концентрация дефектов в хороших монокристаллах мала. Поэтому микроскопический механизм процессов в таких системах может быть установлен более определенно, чем для поликристаллических образцов. Но эксперименты с монокристаллами требуют применения высокочувствительных методов детектирования молекулярных частиц в газовой фазе, так как поверхность монокристалла, а следовательно, и полное число адсорбированных молекул намного меньше, чем для поликристаллических образцов.

В приведенном примере монокристалл прозрачен для излучения, так что свет поглощается адсорбированной молекулой. Обнаружение в газовой фазе CH_3 и Br однозначно свидетельствует о фотодиссоциации адсорбированной молекулы. Интересно

сравнить фотодиссоциацию невзаимодействующих и адсорбированных молекул. Оказалось, что при фотодесорбции часть слетающих с поверхности атомов брома имеет намного большие кинетические энергии, чем при фотодиссоциации в газовой фазе. Различие удалось объяснить в предположении, что часть адсорбированных молекул связана с поверхностью метильной группой.

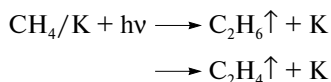
Наконец, поглощение света системой адсорбированная молекула — катализатор может инициировать химические реакции на поверхности (фотокатализ). Продукты этих реакций десорбируются в газовую фазу или остаются на поверхности. В последнем случае они могут быть удалены с поверхности нагреванием или дополнительной подсветкой. В качестве примеров, представляющих интерес для возможных практических применений, выделим фотокаталитические превращения H_2O и CH_4 .

Брутто-процесс фоторазложения воды можно изобразить уравнением



В динамических условиях (поток паров воды над катализатором) для системы $\text{H}_2\text{O}/\text{BeO}$ наблюдалось выделение H_2 и O_2 в близком к стехиометрическому соотношении без заметного изменения скорости разложения в течение ~ 100 ч.

Фотокаталитические превращения метана, адсорбированного на оксидах, протекают по двум конкурирующим маршрутам. В области примесного поглощения доминирует конверсия с образованием C_2H_6 , C_2H_4 и более тяжелых углеводородов:



При облучении в области собственного поглощения образуются кислородсодержащие продукты (спирты, кетоны, альдегиды, H_2O , CO_2). Пример иллюстрирует возможность влияния на направление химического превращения изменением спектрального состава излучения. Отметим и высокую селективность фотоактивированных гетерогенных реакций. Для системы CH_4/TiO_2 выход этана, определенный как отношение числа образующихся молекул C_2H_6 к удвоенному числу разложившихся молекул CH_4 , достигает 60%, что заметно выше значений для темнового катализа.

Возможные микроскопические механизмы фотокаталитических реакций обсуждаются в монографиях [3–5]. Выделим некоторые наиболее общие и интересные для практических приложений закономерности.

Пороговая энергия активного излучения в гетерогенных системах сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с газовой фазой. Пары воды поглощают свет в области $\lambda \leq 186$ нм, а фотокаталитическое разложение воды на Al_2O_3 наблюдалось

вплоть до 300–350 нм. Длинноволновый сдвиг пороговой энергии представляет несомненный интерес для систем преобразования солнечной энергии, так как поток солнечного излучения быстро падает при уменьшении длины волны. Важно подчеркнуть, что для большинства изученных систем фотокаталитическая активность имеет место и вне области собственного поглощения катализатора (для Al_2O_3 $\lambda \leq 150$ нм). Это позволяет надеяться на отсутствие строгих ограничений на красную границу активного излучения.

Для сдвига красной границы активного излучения используют и явление сенсибилизации. На поверхность катализатора адсорбируют не только молекулы, исходные для реакции, но и молекулы-сенсибилизаторы, поглощающие свет в видимой области. Кроме того, многостадийный характер фотокаталитических реакций позволяет использовать для химических превращений несколько квантов из различных областей спектра. Например, обнаружено двухквантовое разложение воды, адсорбированной на оксидах совместно с красителями, в видимой области спектра с выделением в газовую фазу H_2 .

Некоторые фотоиндуцированные поверхностные центры имеют время жизни, превышающее 10^5 с, что существенно для преодоления такого недостатка солнечного излучения, как сильные вариации его интенсивности во времени. Существование долгоживущих центров наглядно проявляется в эффекте памяти — темновой адсорбции газов спустя некоторое время после освещения катализатора в вакууме. Большое время жизни означает, что центры изолированы относительно обмена энергией с делокализованными объемными состояниями катализатора. Существование долгоживущих центров, по-видимому, является одним из необходимых условий фотокаталитической активности вне области собственного поглощения катализатора.

Изолированность поверхностных центров затрудняет передачу энергии из объема на поверхность, что является одной из причин низких квантовых выходов большинства фотокаталитических процессов в области примесного поглощения. Так, квантовый выход разложения воды на Al_2O_3 вблизи красной границы меньше 1%, хотя максимальное значение выхода (около 30%) соответствует $\lambda = 250$ нм, то есть тоже области примесного поглощения. Квантовый выход фотосорбции O_2 на ZnO превышает 10% во всей видимой области (рис. 3). Таким образом, и вероятностные характеристики фотокаталитических процессов, по крайней мере в принципе, позволяют эффективно использовать длинноволновое излучение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в статье материал свидетельствует о том, что гетерогенные системы позволяют осуществлять преобразование световой энергии в химическую

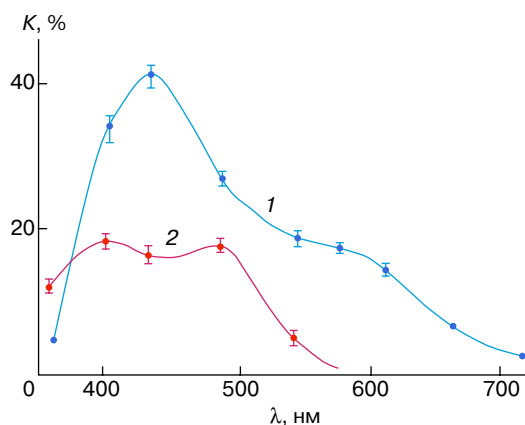


Рис. 3. Спектральные зависимости квантового выхода K фотосорбции кислорода (1) и метана (2) на ZnO

в более широкой спектральной области, чем газофазные. И хотя пока фотокатализ неспособен конкурировать с существующими химическими и энергетическими технологиями, установленные закономерности не исключают возможности его практического использования в будущем.

Этим не ограничиваются значение и роль фотокаталитических процессов в нашей жизни. Так как эти процессы могут сопровождаться изменением электрофизических характеристик твердого тела, возможно управление ими при создании элементов микроэлектроники. Фотопроцессы на границе раздела газ — твердое тело участвуют в разрушении материалов, в формировании атмосферы космических

объектов. Да и атмосфера Земли является гетерогенной, так как содержит твердые и жидкие частицы естественного и антропогенного происхождения. Фотоактивированные процессы на их поверхности могут быть стоком для одних и источником для других компонентов атмосферы. Наконец, не исключено, что фотокаталитические процессы могли играть существенную роль на предбиологической стадии возникновения жизни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вестн. ЛГУ. Сер. Физика, химия. 1946. № 1. С. 13—18.
2. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 52—59.
3. Волькенштейн Ф.Ф. Электроны и кристаллы. М.: Наука, 1983. 128 с.
4. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
5. Котов А.Г., Громов В.В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. М.: Энергоатомиздат, 1988. 232 с.

* * *

Михаил Евгеньевич Акопян, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: фотопроцессы в молекулярных газах, процессы релаксации энергии возбуждения. Автор двух монографий, учебного пособия и около 100 других научных работ.