

Поступила в редакцию
11.07.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 4

УДК 541.14:535.217

ИМПУЛЬСНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПРИЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

П. В. Козлов, Е. К. Козлова, А. И. Портнягин

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Электродные процессы происходят в пределах приповерхностного слоя на границе раздела электрод — электролит. Обычно исследуют поведение электрохимической ячейки при изменении подаваемого на нее электрического напряжения [1, 2]. В то же время ряд работ посвящен смещению электрического равновесия при оптическом нагреве [3, 4]. При этом общей тенденцией исследований является стремление не нарушить химическое равновесие на границе раздела. Поэтому, как правило, работают с химически индифферентными системами, а температуру повышают лишь на несколько градусов. Причем лишь немногочисленные работы затрагивают вопрос о собственных временах формирования двойного электрического слоя [3, 4].

Целью данной работы является изучение особенностей поведения электродного потенциала при одновременном смещении термического, химического и электрического равновесия на границе раздела металл — электролит в условиях импульсного оптического воздействия.

Характерный вид скачка разности потенциалов между двумя электродами при воздействии оптического импульса на один из них приведен на рис. 1. Примечатель-

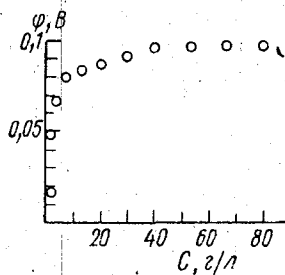
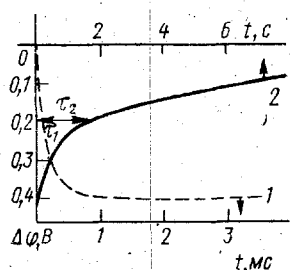


Рис. 1. Нарастание электродного потенциала $\Delta\phi$ во времени (1) и его релаксация (2) в системе сталь — раствор NiCl_2 при $E_{\text{л}}=70$ мДж, $d_{\text{л}}=3$ мм, $C=200$ г/л, $d_0=15$ мм, $R=12$ кОм

Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала от концентрации раствора при $E_{\text{л}}=13$ мДж

но, что времена нарастания сигнала τ_1 и его спада τ_2 намного превышали длительность лазерного импульса $\tau_{\text{л}}$. Так, при $\tau_{\text{л}}=20$ нс $\tau_1=0,2\text{--}1$ мс, а τ_2 достигало нескольких минут. Зависимость, описывающая нарастание сигнала, имеет вид $1 - e^{-\alpha t}$. Релаксация электродного потенциала в первые секунды подчиняется экспоненциальному закону $e^{-\beta t}$, а затем диффузионному $1/\sqrt{t}$. Коэффициенты α, β зависят от концентрации раствора C , энергии оптического импульса E и соотношения диаметра луча $d_{\text{л}}$ и размеров пластины d_0 .

Наблюдалась сильная зависимость τ_1 и τ_2 от концентрации раствора: $\tau_{1,2} \sim e^{-kC}$, $k=0,25$ л/г. Времена τ_1 и τ_2 зависели от значения сопротивления R , подключаемого параллельно к электродам. Но сопротивления меньше 15 кОм при $C=80$ г/л уже не оказывали практически никакого влияния на τ_1 .

Амплитуда сигнала достигала 0,6 В, а возникающий на облучаемом электроде заряд составлял около 10^{-6} Кл. При увеличении энергии лазерного импульса и неизменных остальных параметров системы величина разности потенциалов между электродами выходила на насыщение. Эффекты насыщения наблюдались и при увеличении концентрации раствора (рис. 2). Причем то значение концентрации раствора, при котором сигнал выходил на насыщение, зависело от энергии оптического импульса.

Как правило, знак «горячего» электрода относительно «холодного» был отрицательным, например в системах сталь — растворы NiCl_2 , CuCl_2 , CuSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 , NaOH . Однако в случае меди в растворе NaOH сигнал был положительным. В первом случае на электроде образовывался металлический осадок, а во втором — облученная область, наоборот, вытравливалась. При облучении меди в медном купоросе химического превращения и возникновения скачка электродного потенциала не наблюдалось. Эти факты могут свидетельствовать об одновременности протекания электрических и химических процессов на границе раздела.

При воздействии на пластину импульса энергией более 100 мДж наблюдалась вспышка. Область свечения была белой, без определенно выраженного цвета. При этом характерный скачок потенциала возникал не сразу. Плато задержки формировалось в зависимости от энергии импульса. Так, при $E=150$ мДж электрический «отклик» появлялся лишь через 400 мкс после начала облучения. Этот эффект может быть связан с образованием плазмы в приэлектродной области, а также с импульсным отбросом раствора от поверхности металла.

Было обнаружено, что амплитуда электрического «отклика» зависела от предистории облучения поверхности. При облучении импульсом малой энергии $E_0 < 10$ Дж после действия мощного лазерного импульса $E > 100$ Дж сигнал возрастал в 2—4 раза по сравнению с обычно наблюдаемым сигналом при E_0 .

Математический анализ амплитудно-временных особенностей формирования электродного потенциала в условиях импульсного лазерного воздействия затруднен из-за необходимости учитывать разнородные процессы, одновременно протекающие на границе раздела. Так, при оптическом нагреве только одного из электродов, а в нашем случае, как показывают оценки по [4], повышение температуры составляет 500—800°, в системе возникает термоэдс. В свою очередь разность потенциалов при нагреве может явиться и следствием изменения дифференциальной емкости двойного электрического слоя, как известно, зависящей от температуры [1, 2]. Кроме того, при оптическом воздействии возможно ускорение химических реакций на границе раздела, скорость которых при комнатной температуре практически равна нулю. Возникающий при этом перенос заряда только на одном из электродов может явиться источником разности потенциалов подобно химическим источникам тока.

Особенностью оптического нагрева по сравнению с общепринятыми методами является его локальность. Последствием этого является возникновение термоупругих напряжений в пластине, приводящих к движению и размножению дефектов кристаллической структуры, которые, выходя на поверхность, становятся активными центрами физико-химических процессов [5].

Формирование электрического сигнала происходит в два этапа. Сначала основную роль играют быстрые процессы в приповерхностной области твердого тела и раствора. Например, в области дефекта локально нарушается электронейтральность. Компенсация локального заряда, имеющего конечное время существования [6], происходит двумя путями: как со стороны самого металла, так и со стороны раствора. Перенос заряда через границу раздела сопровождается осаждением и растворением вещества.

Так как граница раздела является частью системы (электрохимической ячейки) [7], то вторым этапом формирования электрического сигнала является восстановление электрического и концентрационного равновесия в целом. В этом явлении основную роль играют более медленные диффузионные процессы в объеме твердого тела и раствора.

Количественно трудно описать скорость химической реакции из-за необходимости учета изменения во времени в случае импульсного оптического воздействия трех параметров, а именно числа активных центров, энергии активации реакции и температуры. К тому же вряд ли правомерно оставаться в этом случае в рамках классической зависимости Аррениуса для скорости химической реакции от температуры.

Диффузионные потоки определяются разностью концентраций ионов в растворе и дефектов в твердом теле, градиентом электрического потенциала и коэффициентом диффузии, экспоненциально зависящим от соответствующей энергии активации и температуры [8].

Можно предположить, что неодинаковые энергии активации вышеупомянутых процессов, а также различие поведения температуры в первый момент облучения, когда происходит переход заряженных частиц через границу раздела, и позже, когда основную роль играют только диффузионные явления, позволяют разделить во времени эти события, что и проявляется в виде нарастания скачка потенциала и последующего его спада.

Не делая пока окончательных выводов, следует по крайней мере поставить вопрос о собственных временах формирования электродного потенциала, а следовательно, и собственных временных процессов, происходящих в приэлектродной области.

Авторы благодарят С. А. Ахманова, В. К. Новика и В. А. Крысанова за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дамаскин В. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. [2] Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1980. [3] Золотовицкий Я. М. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 7, с. 1444. [4] Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974. [5] Еременко А. А., Козлова Е. К., Ляш А. Н., Портнягин А. И., Филиппов А. Е. Препринт физ. фак. МГУ № 19. М., 1984. [6] Berg H., Schweiss H., Stutter E., Weller K. J. Electroanal. Chem., 1967, N 15, p. 415. [7] Электрохимия: Прошедшие и будущие 30 лет. М.: Химия, 1982, с. 178—190. [8] Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. УФН, 1982, 138, № 1, с. 45.

Поступила в редакцию
03.09.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 4

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.22:539.28

СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ ^{27}Al В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ ($\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$) $_2\text{MnAl}$

П. Н. Стеценко, В. В. Суриков, В. С. Покатилов, А. И. Ласкин,
Ю. И. Авксентьев

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Исследованию сверхтонких (СТ) полей на ядрах sp -элементов в различных ферромагнитных матрицах (в том числе в сплавах Гейслера [1]), уделяется значительное внимание. Это объясняется в первую очередь тем, что ионы sp -элементов не имеют собственного магнитного момента, и поэтому СТ поле на ядрах sp -элементов целиком формируется за счет влияния магнитного окружения. Однако вопрос о механизме (или механизмах), посредством которого реализуется наблюдаемое СТ поле, остается открытым. На данном этапе анализ применимости различных феноменологических моделей к объяснению величин и знаков СТ полей на ядрах sp -элементов и оценки соответствующих параметров способствуют лучшему пониманию сложной природы СТ взаимодействий в ферромагнитных сплавах.

Модель объемного перекрытия [2] предполагает, что основной вклад в СТ поле на ядрах sp -элементов можно представить в виде суммы двух членов: 1) отрицательного, соответствующего поляризации s -электронов проводимости, не зависящей от типа sp -элемента и обусловленной ферромагнитной матрицей, и 2) положительного, учитывающего прямое перекрытие d -орбиталей со стороны ближайших магнитоактивных ионов.

Соответствующее выражение для СТ поля имеет вид

$$H_{\text{СТ}}/A_i = p + q(V_i - V_0), \quad (1)$$

где p — поляризация электронов проводимости вблизи ядра sp -элемента, не зависящая от его типа; q — положительная константа, также не зависящая от типа sp -элемента; V_i — атомный объем sp -элемента; V_0 — средний объем матрицы; A_i — константа СТ взаимодействия.

Авторы [3], отмечая, что вклад от объемного перекрытия в ряде случаев имеет место, справедливо ставят под сомнение применимость данной модели для объяснения всего спектра значений СТ полей, так как величина поляризации зависит от типа sp -элемента. Указанное возражение снимается, если рассматривать один и тот же тип ядра в различных ферромагнитных матрицах.

В таблице представлены результаты исследования системы ферромагнитных сплавов ($\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$) $_2\text{MnAl}$. Измерения СТ полей на ядрах ^{27}Al методом ядерного спинного эха и намагниченности насыщения проводились при температуре жидкого гелия. Характерным было примерно одинаковое для всех четырех сплавов среднее значение магнитного момента, приходящегося на формульную единицу. Следует заметить, что по данным нейтронографических измерений средний момент для сплава Co_2MnAl должен составлять $\sim 4 \mu_B$ [4]. Более низкое значение магнитного момен-