

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ *

В. И. Веселовский

Введение

В предыдущей работе [1] на примере серебряного электрода нами были сформулированы основные положения фотогальванического метода исследования электродных процессов.

Особый интерес представляет исследование этим методом анодных процессов ввиду большой светочувствительности кислородных, галогидных и других пленок, образование которых часто сопутствует анодным процессам на металлах и в значительной мере определяет течение последних.

В первую очередь целесообразно применить фотогальванический метод к изучению основных анодных процессов: кислородного перенапряжения и анодной пассивности металлов.

С другой стороны, должно оказаться плодотворным применение к изучению фотогальванических явлений методов современной электрохимии, в особенности представлений, развитых школой Фрумкина, устанавливающих связь между состоянием поверхности электрода и течением электродных процессов. Достаточно вспомнить, какую роль сыграл в раскрытии природы фотоэлектрического эффекта учет состояния эмитирующей поверхности, в частности, наличия адсорбированных на поверхности атомов.

Выяснению влияния света на анодно поляризованный металл посвящено всего несколько работ. С точки зрения настоящего исследования представляет интерес работа Грубе и Баумейстера [2]. Действуя неразложенным светом на предварительно сильно анодно поляризованную гладкую платину, они установили большое снижение потенциала электрода под влиянием света.

Применявшаяся Грубе методика (длительные экспозиции, немонохроматический свет), при которой имели место вторичные и побочные процессы, исключает количественную трактовку полученных результатов. Все же нам кажется, что наблюдавшееся снижение потенциала анодно поляризованной гладкой платины под действием света может быть достаточно удовлетворительно объяснено аналогично фотогальваническому процессу на серебряном электроде [1]. Действительно, анодно поляризованная платина, так же как и серебро, покрыта слоем окислов, как это показано в работах А. Д. Обручевой [3] и Армстронга, Химсворта и Батлара [4]. Следовательно, фотогальванический процесс и в этом случае может сводиться к фотогальванической диссоциации поверхностных кислородных соединений, с отдачей отрицательных зарядов металлу и соответствующим снижением потенциала облучаемого электрода. Обращение знака эффекта на платинированной платине не укладывается в предложенную схему процесса и, возможно, объясняется сильным влиянием вторичных явлений, в частности, влиянием атомарного кислорода, выделяющегося в результате процесса. Краткое замечание о наблюдавшемся снижении кислородного перенапряжения на платиновом электроде под действием света приведено в работе Бодена [5].

* Настоящая работа была выполнена до 1941 г.

В нашей работе объектом исследования выбрано золото, имеющее некоторые преимущества перед другими металлами, в частности, перед платиной и серебром, для количественного изучения закономерностей фотогальванического процесса применявшимся нами методом.

Золото обладает большим кислородным перенапряжением, благодаря чему имеется возможность работать с золотым электродом в большом интервале потенциалов, в условиях отсутствия стационарного объемного выделения кислорода, усложняющего измерения. Наличие у золота большой анодной пассивности позволяет производить фотогальванические измерения на золотом электроде, даже при достаточно сильной анодной поляризации, не только в щелочах, но и в кислотах (в серной кислоте), где исключено образование объемных окислов металла, растворимых в кислотах. Последнее обстоятельство (наличие на анодно поляризованном испытуемом электроде только поверхностных соединений) важно для количественной трактовки наблюдаемого фотогальванического эффекта.

Предварительные опыты с анодно поляризованным золотым электродом показали также его большую фотогальваническую активность, сравнительно с платиной, в видимой области спектра.

Наконец, имеется ряд исследований, установивших состояние поверхности золотого электрода в достаточно широком интервале потенциалов. Работами Армстронга, Батлера и Химсворта [4] и Деборина и Эршлера [6] установлено образование кислородных пленок на золоте при его анодной поляризации.

Выяснению влияния света на анодно поляризованное золото посвящена работа Бозе и Кохана [7]; в ней установлено наличие резкого снижения потенциала под действием света, предварительно сильно анодно поляризованного золотого электрода и качественно отмечено, что наблюдаемый эффект в основном вызван коротковолновой частью спектра (начиная от зеленой области). Однако применявшаяся методика (поляризация электрода в течение нескольких суток, экспозиции, продолжавшиеся часами, фильтры, выделявшие широкую область излучения) сильно затрудняет количественный анализ полученных результатов. Мы остановимся на них вкратце при обсуждении результатов нашей работы. В настоящем исследовании мы поставили себе следующие задачи:

1. Установить связь фотогальванического эффекта с электрохимическими характеристиками электрода: потенциалом электрода, степенью покрытия поверхности адсорбированными атомами.
2. Определить спектральную чувствительность фотогальванического эффекта на золотом электроде.
3. Проверить выполняемость в фотогальванических процессах соотношения Эйнштейна об эквивалентности действия электрического поля и энергии применяемого излучения.

Экспериментальная методика

Экспериментальный метод исследования фотогальванического процесса на золотом электроде заключался в следующем:

1. Измерялось значение фотогальванического эффекта с нарастающим за счет поляризации током постоянной величины — потенциалом. Измерение производилось при малых экспозициях и воздействии монохроматического света.

2. Измерялся фотогальванический эффект электрода, находящегося при фиксированном значении потенциала и подвергающегося кратковременному (доли секунды) воздействию излучения различной длины волны. Эти измерения давали данные для установления зависимости величины фотогальванического эффекта от длины волны применяемого излучения.

В качестве источника мощного излучения непрерывного спектра при-

менялась вольтова дуга между графитовыми электродами. Для улучшения постоянства величины и качества потока излучения на щель монохроматора проектировался только кратер одного из электродов дуги, расположенного горизонтально. Поддерживая постоянной силу тока в цепи, можно было добиться достаточного постоянства потока излучения на время проведения опыта. В тех случаях, когда опыт продолжался длительное время, дуга заменялась 1000-ваттной лампой накаливания. В отдельных опытах, а также для калибровки монохроматоров употреблялись ртутные лампы (Гергеуса и точечная).

Получение узкого пучка монохроматического излучения осуществлялось применением монохроматоров; в видимой области применялся стеклянный монохроматор, в ультрафиолетовой — кварцевый монохроматор. Калибровка монохроматоров производилась обычным способом, в основном по известным линиям ртути, и дополнялась в длинноволновой области известными линиями натрия и лития, получаемыми путем ввода солей этих металлов в пламя бунзеновской горелки.

Для уменьшения количества постороннего излучения пучок света от источника, попадающий в монохроматор, предварительно проходил через соответствующие фильтры, пропускающие нужную область (включающую выделяемую линию или необходимый узкий участок спектра). Инфракрасное излучение поглощалось столбом воды толщиной в 10 см.

Основным прибором электроизмерительной установки являлся струнный электромагнитный гальванометр (кэмбриджский) с токовой чувствительностью до $1 \cdot 10^{-10}$ А и вольтовой порядка $1 \cdot 10^{-6}$ В и периодом установки до 0,002 сек. Указанные параметры прибора позволяли проводить измерения скорости прироста потенциала электрода в первые сотые доли секунды, причем расход тока на процесс измерения потенциала не превышал 1% от истинного фотогальванического тока.

Кроме визуального наблюдения максимального отклонения струны, что можно было делать с достаточной точностью до экспозиции в 0,1 сек., отклонения струны могли записываться на фотопленку эдельмановского осциллографа. Получаемая в этом случае осциллограмма давала представление о всем ходе изменения потенциала электрода под действием света.

Кратковременные экспозиции осуществлялись при помощи фотографического затвора «компур», причем коррективы на время экспонирования вносились затем по шкале времени осциллограммы (обычно известная частота переменного источника, питающего осветительную лампу в осциллографе).

Реакционный прибор, изготовленный из прозрачного кварцевого стекла, схематически изображен на рис. 1.

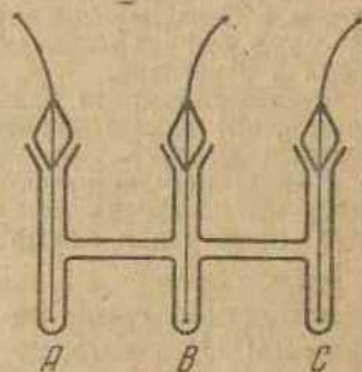


Рис. 1. Кварцевый реакционный прибор

Электроды, испытуемый и вспомогательный, впаивались в стеклянные припаянные пробки. В трубку А помещался вспомогательный электрод для поляризации, изготовленный из того же металла, что испытуемый. В трубку С помещался вспомогательный платиновый платинированный электрод, предварительно сильно катодно отполяризованный, служащий для измерения потенциала испытуемого электрода.

Испытуемый электрод — золотая проволока (Хильгер) диаметром 1 мм — помещался в центральную трубку В. Длина испытуемого электрода подгонялась по высоте пучка излучения у щели монохроматора. Трубки А, В и С сообщались между собой капиллярами. Для увеличения коэффициента использования падающего излучения трубка В была посеребрена снаружи. Свет попадал на испытуемый электрод через оставленную щель в покрытии трубки, совпадающую со щелью монохроматора. Многократное отражение от серебряного зеркала позволяло таким образом

в значительной мере повысить коэффициент использования падающего излучения в области спектра, где серебро хорошо отражает. Этим же путем достигалось одновременно достаточно равномерное освещение испытуемого электрода. Остальные части прибора были зачернены.

Необходимо здесь же отметить, что применение описанного устройства возможно только в области излучения, где материал, употребленный для получения зеркала, обладает отражательной способностью, одинаковой для всего используемого участка спектра; в противном случае будут вноситься искажения при определении относительной спектральной чувствительности электрода. Очевидно также, что этот принцип многократного использования падающего излучения не применим при определении квантового выхода процесса, рассчитываемого на падающий свет.

Внутренний диаметр толстостенной кварцевой трубки, в которую помещался испытуемый электрод, подбирался таким образом, чтобы свободный объем, заполненный электролитом, был минимальным. Этим путем достигалось максимальное отношение величин поверхности электрода к объему раствора и сводились к минимуму искажения, происходящие за счет деполяризации, связанной с объемом раствора.

Вышеописанная форма электрода и прибора позволяла максимально сконцентрировать на испытуемом электроде падающее монохроматическое излучение и уменьшить долю участия деполяризующих процессов, искажающих результаты фотогальванических измерений.

Весь реакционный прибор помещался в темную камеру и располагался таким образом, что щель монохроматора прилегала вплотную к окошечку трубки с испытуемым электродом.

Поляризация и потенциометрия осуществлялись обычной методикой с применением прецизионных откалиброванных приборов (наиболее существенные детали будут отмечены при описании опытов).

Расположение основных приборов экспериментальной установки показано схематически на рис. 2, где *A* — источник излучения; *B* — светофильтр; *C* — фотографический затвор; *D* — монохроматор; *E* — реакционный прибор с испытуемым электродом; *F* — струнный гальванометр с осветителем; *G* — осциллографическая установка.

Процесс измерения заключался в следующем.

Потенциал испытуемого электрода доводился до требуемого значения путем пропускания постоянного тока через испытуемый электрод *B* и вспомогательный электрод *A* (рис. 1).

Разность потенциалов между испытуемым электродом и электродом сравнения *C* измерялась компенсационным методом, причем струнный гальванометр служил нулевым прибором и струна его приводилась в нулевое положение. Включалась осциллографическая установка. При помощи фотографического затвора производилось кратковременное облучение испытуемого электрода излучением требуемой длины волны, получаемым от заранее включенной и отрегулированной оптической системы (рис. 2).

Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Эффект фотогальванического изменения потенциала в виде отклонения струны гальванометра записывался в тот же момент на пленку осциллографа или отмечался визуально.

Описанным способом производились измерения:

1. При постоянной фиксированной силе тока, когда изучалась зависимость фотогальванического эффекта от количества электричества, пропущенного через испытуемый электрод, и изменяющегося в связи с этим потенциала электрода.

2. При постоянном потенциале испытуемого электрода, когда изучалась зависимость фотогальванического эффекта от длины волны применяемого излучения

Остальные измерения носили вспомогательный характер и будут описаны попутно с изложением соответствующего материала.

Экспериментальные результаты

1. Зависимость фотогальванического эффекта на золотом электроде от количества пропущенного через него электричества и изменяющегося в связи с этим потенциала электрода

В табл. 1 и 2 приведены результаты измерения в двух типичных опытах.

На рис. 3 и 4 представлены графически результаты измерений и нанесена кривая заряжения золотого электрода в 1 N растворе серной кислоты. Крестиками изображен соответствующий фотогальванический эффект на том же электроде. По оси абсцисс отложено время поляризации в минутах и соответствующее ему количество пропущенного через электрод электричества в микрокулонах. По оси ординат отложены значения потенциала испытываемого электрода в вольтах против потенциала электрода сравнения в том же растворе и значения фотогальванического эффекта в милливольт на рис. 3 и в $1 \cdot 10^{-5}$ вольт — на рис. 4.

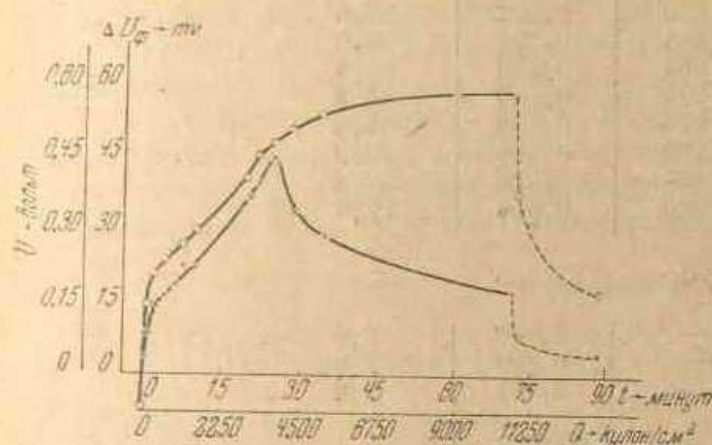


Рис. 3. Зависимость потенциала и фотогальванического эффекта Au-электрода в 1 N H_2SO_4 от поляризации (свет белый) $\circ - \circ - \circ$ — потенциал электрода; $\times - \times - \times$ — фотогальванический эффект (Q в микрокулонах)

Основное отличие опыта, результаты которого приведены в табл. 1, от опыта второго (табл. 2) в том, что в первом опыте применялся пучок неразложенного света значительной мощности, а во втором — монохроматический свет.

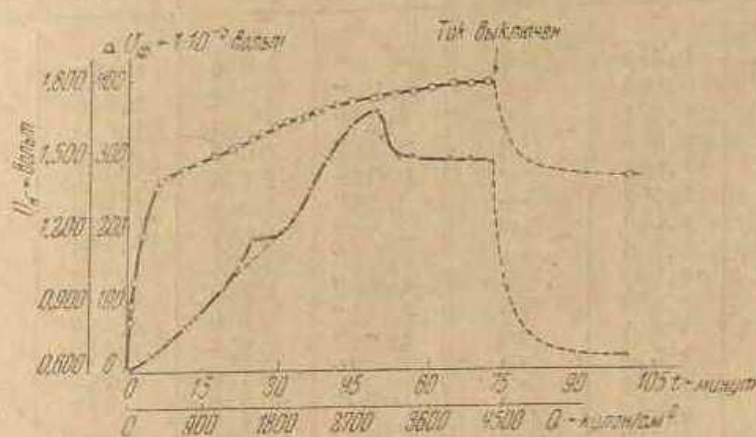


Рис. 4. Зависимость потенциала и фотогальванического эффекта Au-электрода в 1 N H_2SO_4 от поляризации (свет монохроматический). $\circ - \circ - \circ$ — потенциал электрода; $\times - \times - \times$ — фотогальванический эффект (Q в микрокулонах)

Исходный потенциал золотого электрода, механически очищенного и бывшего в соприкосновении с воздухом, обычно имеет значение около $E_0 = 0,6$ вольт. Поверхность его в этом случае, как это следует из цитированной работы Деборина и Эршлера и наших вспомогательных измерений, покрыта кислородной пленкой, имеющей толщину порядка моно-

Таблица 1

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$; $I = 2,5 \text{ мкА}$. Свет — угольной дуги. Фильтр — водный; экспозиция 1 сек.
 $V_0 \rightarrow \text{Au } 1N\text{H}_2\text{SO}_4$

t мин., сек.	Q микрокулон	V вольт	ΔV милливольт
0	0	-0,068	3,6
1'00''	150	+0,140	8,0
2'15''	338	0,200	14,2
4'10''	625	0,234	16,0
5'30''	825	0,248	18,0
7'30''	1 125	0,263	22,6
9'45''	1 463	0,291	20,0
19'40''	2 950	0,408	36,0
21'30''	3 225	0,445	38,8
24'30''	3 675	0,470	44,0
28'00''	4 200	0,500	32,8
34'00''	5 100	0,530	27,8
72'00''	10 800	0,576	17,2

Ток выключен

73'00''	—	0,368	7,0
75'00''	—	0,308	7,0
87'00''	—	0,171	3,6

Таблица 2

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$; $\lambda = 5520 \text{ Å}$; $I = 1 \text{ мкА}$; экспозиция 0,5 сек.; энергия падающего излучения $124 \cdot 10^{-4}$ джоуля, $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2 \text{ } 1N \text{ H}_2\text{SO}_4$

t мин., сек.	Q микрокулон	V и вольт	ΔV $1 \cdot 10^{-5}$ вольт	t мин., сек.	Q микрокулон	V и вольт	ΔV $1 \cdot 10^{-5}$ вольт
0	0	0,612	0	27'08''	1 628	1,586	184
0'40''	40	0,800	—	29'12''	1 752	1,604	184
1'04''	64	0,876	—	31'22''	1 882	1,628	196
1'36''	96	0,975	—	33'20''	2 000	1,642	216
2'00''	120	1,037	—	35'16''	2 116	1,654	252
3'07''	187	1,167	—	37'21''	2 241	1,678	290
4'05''	245	1,240	—	39'24''	2 364	1,682	290
4'51''	291	1,296	—	41'34''	2 494	1,694	320
5'49''	349	1,360	20	44'05''	2 645	1,714	332
7'08''	428	1,388	36	48'59''	2 939	1,728	360
8'38''	518	1,404	40	49'37''	2 977	1,740	320
11'34''	694	1,438	60	52'50''	3 170	1,753	295
13'25''	805	1,457	72	56'15''	3 255	1,767	295
17'09''	1 029	1,490	116	59'53''	3 593	1,778	332
20'01''	1 201	1,517	116	63'45''	3 925	1,788	291
21'28''	1 288	1,530	140	66'58''	4 018	1,793	296
24'38''	1 478	1,560	184	71'20''	4 280	1,800	285

Эффективный
фотогальваниче-
ский потенциал
равен $2240 \cdot 10^{-5} \text{ В}$

Ток выключен

100'000'

1,400

16

слоя. Фотогальванический эффект золотого электрода при этом значении потенциала крайне мал.

Кривая заряжения золотого электрода (линия с кружками, рис. 3 и 4) имеет три характерные области. Быстрый подъем потенциала электрода, происходящий сразу после включения тока поляризации, соответствует образованию и поляризации ионной обкладки двойного слоя. В следующей области, соответствующей пологой части кривой заряжения, происходит образование кислородной пленки. Третья, горизонтальная, часть кривой заряжения соответствует стационарному процессу, идущему с потреблением электричества без изменения потенциала. Кроме объемного выделения кислорода, эта область может соответствовать образованию высших окислов золота.

В первых двух областях заряжения электрода наблюдается непрерывный рост фотогальванического эффекта (линия с крестиками, рис. 3 и 4), достигающего максимума при переходе кривой заряжения в область стационарного процесса и затем резко снижающего свое значение.

Как уже указывалось ранее в нашей цитированной выше работе, наблюдаемое увеличение фотогальванического эффекта при поляризации электрода может быть обязано как утолщению поглощающего слоя окиси на электроде, так и изменению его потенциала.

Таблица 3

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; $\lambda = 5520 \text{ Å}$; $I = 1,1 \text{ мА}$; экспозиция — 0,5 сек., $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2, 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

t мин., сек.	Q микро- кулон	$V_{\text{н}}$ вольт	ΔV $1 \cdot 10^{-5}$ вольт	Приме- чание	t мин., сек.	Q микро- кулон	$V_{\text{н}}$ вольт	ΔV $1 \cdot 10^{-5}$ вольт	Приме- чание
0	0	0,742	1	Ток по- ляриза- ции включен	83'36"	—	1,332	7	Ток включен
0'16"	17,6	0,923	—		85'00"	0	1,332	7	
1'03"	69,3	1,020	—		85'46"	50,6	1,500	—	
2'18"	152	1,105	—		86'17"	84,7	1,550	—	
3'48"	251	1,185	—		87'22"	156	1,622	—	
5'24"	356	1,320	—		93'05"	534	1,730	—	
8'15"	545	1,390	2		94'28"	625	1,740	48	
10'41"	705	1,415	4		96'43"	773	1,750	52	
15'06"	997	1,470	7		99'53"	982	1,761	52	
17'55"	1183	1,500	11		100'00"	990	—	—	
20'56"	1382	1,532	14	Ток вы- ключен	144'50"	—	1,332	8	Ток включен
25'00"	1650	1,574	18		145'22"	0	1,332	8	
29'04"	1921	1,622	26		147'30"	74,8	1,590	—	
33'35"	2217	1,662	32		148'05"	113	1,650	—	
36'52"	2433	1,588	34		149'50"	229	1,710	24	
41'05"	2712	1,710	34		151'30"	339	1,736	38	
44'40"	2948	1,727	33		153'05"	443	1,750	36	
45'35"	3009	—	—						
46'20"	—	1,560	—						
50'30"	—	1,460	11						

Для разделения этих двух причин увеличения фотогальванического эффекта с поляризацией нами были проведены опыты с многократной последовательной поляризацией одного и того же золотого электрода при одновременном замере значения фотогальванического эффекта.

Результаты измерений приведены в табл. 3 и графически изображены на рис. 5.

По оси абсцисс отложены время поляризации в минутах и для каждой поляризации отдельно количество пропущенного электричества в микрокулонах; по оси ординат — потенциал электрода и фотогальванический эффект в $1 \cdot 10^{-5}$ вольт.

Линией с кружками нанесена кривая нарастания и спада потенциала, линией с крестиком — соответствующий фотогальванический эффект.

Первая кривая заряжения *I* и соответствующий ей фотогальванический эффект, полученные на обновленном электроде, обладают всеми описанными выше свойствами. После выключения анодной поляризации наблюдается резкий спад потенциала и фотогальванического эффекта, сохраняющих затем достаточно длительное время постоянное значение. Кислородная пленка при этом полностью сохраняется и может быть количественно снята анодной поляризацией при потенциалах ниже 1,4 вольт. Эти измерения находятся в количественном соответствии с данными Армстронга, Химсворта и Батлера, приводимыми в выше цитированной работе.

Повторная поляризация того же электрода (с которого окисная пленка не снята, — кривая *II*) требует для достижения высокого потенциала значительно меньших количеств электричества, причем фотогальванический эффект соответственно достигает своих высоких значений. Последующие поляризации (кривая *III*) показывают ту же картину.

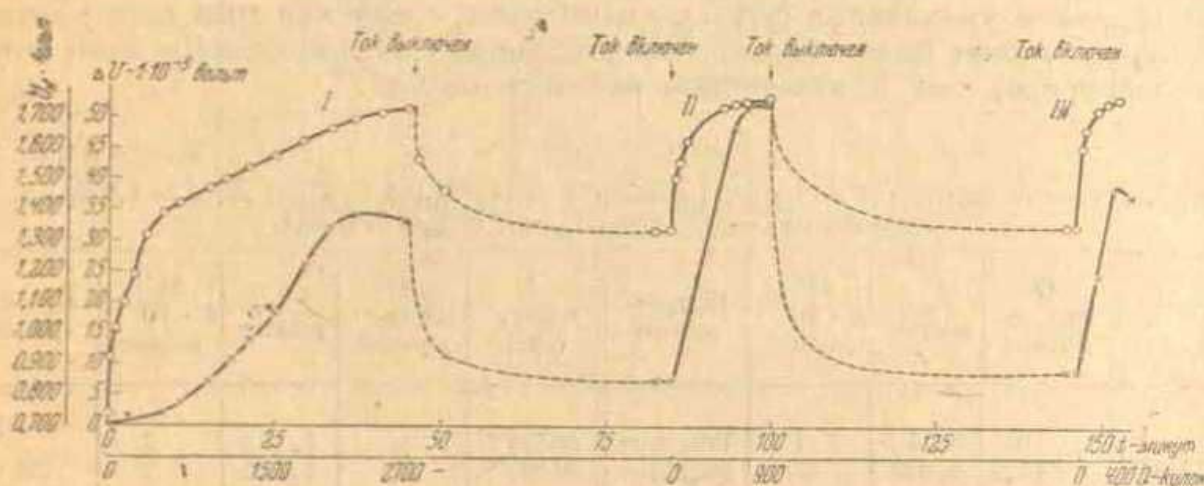


Рис. 5. Зависимость потенциала и фотогальванического эффекта Au-электрода от количества пропущенного электричества при повторных поляризациях. $\circ-\circ-\circ-$ потенциал электрода; $\times-\times-\times-$ фотогальванический эффект (Q в микрокулонах)

Анализ результатов описанных опытов позволяет сделать два существенных заключения:

1. Благодаря наличию гистерезиса посадки и снятия кислородной пленки можно значительно изменить потенциал электрода без существенного изменения количества сидящего на нем кислорода.

2. Основное увеличение фотогальванического эффекта при поляризации электрода происходит за счет изменения его потенциала.

Приведенные измерения показывают также, что фотогальванический эффект на предварительно отполяризованном электроде сохраняет и при выключенном токе гораздо большее значение, чем на электроде до поляризации. Правда, в этом состоянии электрод, кроме наличия отложенной на нем пленки, отличается от неполяризованного электрода и значением потенциала.

На рис. 6 сплошной линией по данным табл. 3 нанесена зависимость величины фотогальванического эффекта от потенциала электрода. Из сопоставления этой зависимости с кривой заряжения электрода (рис. 5, *I*) следует, что резкий прирост фотогальванического эффекта с повышением потенциала начинается при потенциале начала образования кислородной пленки $V_H = 1,4$ вольт и продолжается до начала стационарного процесса выделения кислорода при $V_H = 1,7$ вольт.

Пунктирная кривая изображает зависимость фотогальванического эффекта от потенциала на том же электроде, но уже с предварительно посаженной кислородной пленкой (соответствует кривой *III* рис. 5).

Механизм влияния потенциала на эффект здесь не уточняется. Несмотря на небольшое изменение общего количества окиси при последующем изменении потенциала электрода от V_H , равного 1,3, до V_H , равного 1,7 вольт, при этом наряду с изменением электрического поля может иметь место и резкое изменение количества фотогальванически активного вещества. Подробнее на этом вопросе мы остановимся ниже.

2. Зависимость фотогальванического эффекта от длины волны излучения при постоянном значении потенциала электрода

Таблица 4

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1 \text{ M NH}_4\text{SO}_4$; $V_H = 1,675$ вольт, экспозиция 0,5 сек.; $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2 \cdot 1 \text{ M NH}_4\text{SO}_4$

λ в Å	Энергия падающего излучения в джоулях	Фотогальванический эффект ΔV $1 \cdot 10^{-4}$ вольт	ΔV , приведенное к равным энергиям	ΔV , приведенное к равному к-ву квант
6840	$220 \cdot 10^{-4}$	16	5,2	4,1
6120	$136 \cdot 10^{-4}$	68	36	32
5520	$72 \cdot 10^{-4}$	148	148	148
4780	$29 \cdot 10^{-4}$	156	390	450
4420	$18 \cdot 10^{-4}$	120	480	600
4120	$16 \cdot 10^{-4}$	124	564	750
3700	$12 \cdot 10^{-4}$	100	588	870

В табл. 4 приведены результаты измерений, полученные в одном из типичных опытов для золотого электрода, доведенного анодной поляризацией в 1 N растворе серной кислоты до потенциала $V_H = 1,675$ вольт. Величина потенциала поддерживалась при этом значении в течение всего опыта.

В табл. 4 приведены также абсолютные значения энергии подаваемого на испытуемый электрод монохроматического излучения, измеренные вакуумным многоспайным термостолбиком с кварцевым окошечком.

В качестве эталона применялась лампа Гефнера. Источником излучения служила вольтова дуга с достаточно устойчивым (на время опыта) режимом горения. Фильтрация и монохроматизация осуществлялись вышеописанным методом. Продолжительность экспозиции для всех длин волн была одинакова и равнялась 0,5 сек.

На рис. 7 изображены результаты измерений, приведенные в табл. 4. По оси абсцисс отложены длины волн применяемого излучения в ангстремах и соответствующая им энергия в электрон-вольтах. По оси ординат отложены значения фотогальванического эффекта в $1 \cdot 10^{-4}$ вольта и количества подаваемого на электрод излучения в $1 \cdot 10^{-4}$ джоуля.

Кривая I (линия с крестиками) дает зависимость фотогальванического эффекта от длины волны. Кривая II получена нанесением значений аб-

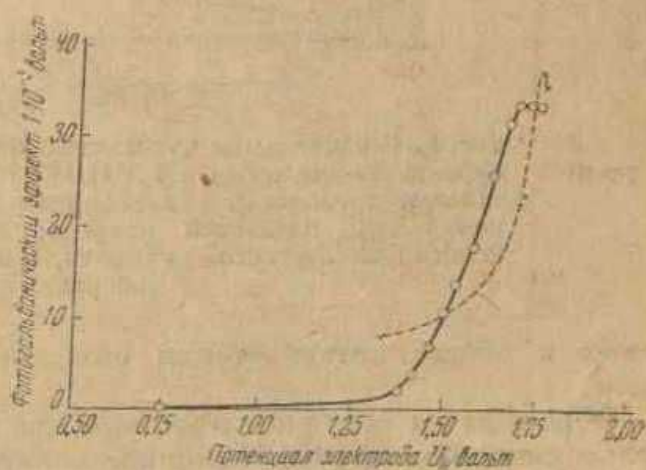


Рис. 6. Зависимость фотогальванического эффекта Au-электрода от потенциала: о — о — о — первая поляризация; х — х — х — повторная поляризация

абсолютных количеств подаваемой на электрод световой энергии. Кривая *III* передает ход значений фотогальванического эффекта, пересчитанных на спектр равных энергий и полученных делением величин измеренного эффекта на соответствующее относительное значение поданной на электрод световой энергии. Количество падающей энергии для $\lambda = 5520 \text{ \AA}$ принято за единицу.

Как видно из рис. 7, величина фотогальванического эффекта на золотом электроде в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, находящемся при потенциале $V_n = -1,68$ вольт, резко спадает в области длин волн около $5000 \text{ \AA}$. При $\lambda = 5130 \text{ \AA}$, соответствующей энергии кванта $2,4$ вольт, ход значений относительного прироста фотогальванического эффекта имеет четко выраженный максимум. Однако электрод сохраняет заметную фотогальваническую чувствительность до величины $\lambda = 6840 \text{ \AA}$.

Вопрос о том, какое из этих значений целесообразно считать основной характеристикой фотогальванической чувствительности электрода, а

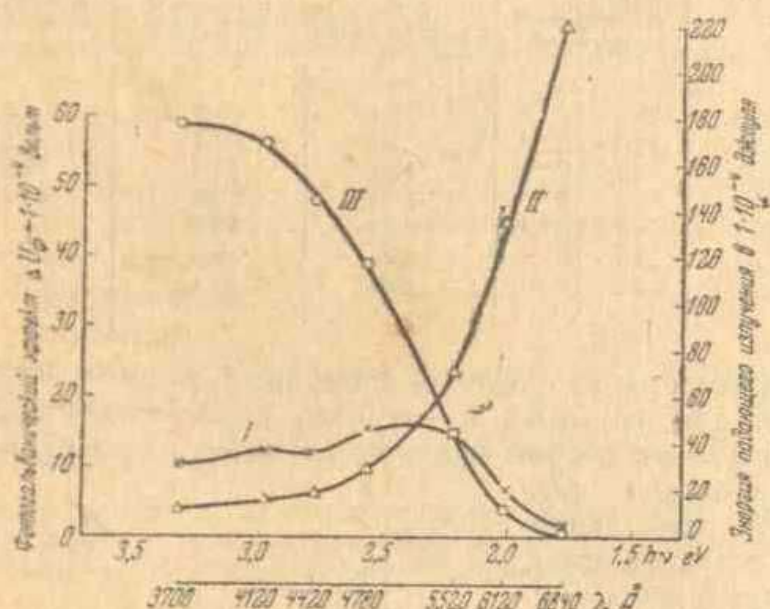


Рис. 7. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта Au-электрода в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$: кривая *I* — экспериментальные значения фотогальванического эффекта; кривая *II* — количества падающей энергии; кривая *III* — величины фотогальванического эффекта, приведенные к равным энергиям

также и общая интерпретация описанных кривых будут рассмотрены ниже.

Обращает на себя внимание сходство полученной зависимости фотогальванического эффекта от длины волны излучения с обращенной кривой коэффициента отражения монохроматического света обычной (сухой) поверхностью золота (по данным измерений Хагена и Рубенса, приводимым в книге Фабри [8]).

3. Зависимость фотогальванического эффекта от интенсивности излучения

Для обоснования применяемого нами способа пересчета величины фотогальванического эффекта на спектр равных энергий необходимо было проверить выполняемость линейной зависимости эффекта от интенсивности подаваемого излучения. Установление этой зависимости для изучаемого объекта представляет и самостоятельный интерес. С этой целью были поставлены специальные опыты с золотым электродом в растворе $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

Таблица 5

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; $V_n = 1,690$ вольт; экспозиция 1 сек.; источник света — вольфрамовая 1 000-W лампа; фильтр 10 см воды + фильтр, отсекающий красную область

Количество падающей энергии в джоулях	Фотогальванический эффект в вольтах	Относительный коэффициент света	Относительная величина ФГЭ
$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,52	0,44
$11,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	1,00	1,00
$23 \cdot 10^{-4}$	$17 \cdot 10^{-5}$	2,00	1,89
$140 \cdot 10^{-4}$	$124 \cdot 10^{-5}$	12,2	13,8
$1100 \cdot 10^{-4}$	$880 \cdot 10^{-5}$	95,6	97,8

Результаты измерений приведены в табл. 5 и изображены на рис. 8.

Источником излучения служила лампа накаливания с устойчивым режимом горения. Варьирование интенсивности достигалось изменением расстояния лампы от облучаемого объекта. Для поглощения ненужной нам области излучения свет предварительно пропусклся через водный фильтр с толщиной слоя 10 см и специальный фильтр, отсекающий красную область спектра. Количество падающей лучистой энергии измерялось термостолбиком, линейность показаний которого в этом диапазоне интенсивностей была установлена предварительно.

Полученные результаты позволяют заключить, что в измеренной области интенсивностей величина фотогальванического эффекта на золотом электроде линейно зависит от мощности применяемого излучения.

Необходимо иметь в виду, что применяемая нами методика измерений эффекта при малых экспозициях дает скорость изменения потенциала

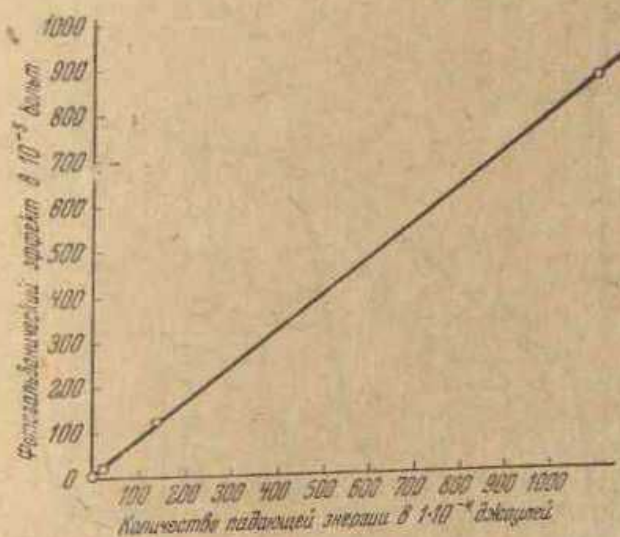


Рис. 8. Зависимость величины фотогальванического эффекта от интенсивности излучения

электрода, пропорциональную, по нашим представлениям, истинному фотогальваническому току. Линейная зависимость от интенсивности излучения для эффективного фотогальванического потенциала (максимальное значение, получаемое при достаточно длительных экспозициях), вероятно, не будет иметь места по причине большого влияния в этом случае деполяризующих процессов.

Применяемой нами методикой подачи излучения было затруднительно проверить выполняемость линейной зависимости раздельно для каждой области монохроматического излучения в достаточно широком интервале интенсивностей. Были сняты кривые спектральной чувствительности

для одного и того же электрода при интенсивности излучения, отличающейся в два раза. Для всех участков кривой отношение соответствующих значений фотогальванического эффекта постоянно равнялось двум, с точностью до 3—4%.

Таблица 6

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1N \text{ KNO}_3$; $\lambda = 5520 \text{ Å}$; $I = 1 \text{ мкА}$; экспозиция 0,5 сек.; энергия падающего излучения — $124 \cdot 10^{-4}$ джоуля; $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2$ $1N \text{ KNO}_3$

t мин., сек.	Q микро- кулон	V вольт	ΔV $1 \cdot 10^{-5}$ вольт
0	0	0,240	2
1'1"	70	0,440	—
3'00"	180	0,552	6
4'30"	270	0,563	10
8'00"	480	0,642	20
13'45"	825	0,775	78
18'00"	1 080	0,820	270
20'00"	1 200	0,835	270
35'00"	2 100	0,922	200

4. Дополнительные опыты

Кроме основных измерений фотогальванического эффекта, проведенных в растворе серной кислоты, были также проведены опыты по изучению основных закономерностей эффекта в нейтральном растворе $1N \text{ KNO}_3$. Применялась та же методика, что и для описанных выше опытов в $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$.

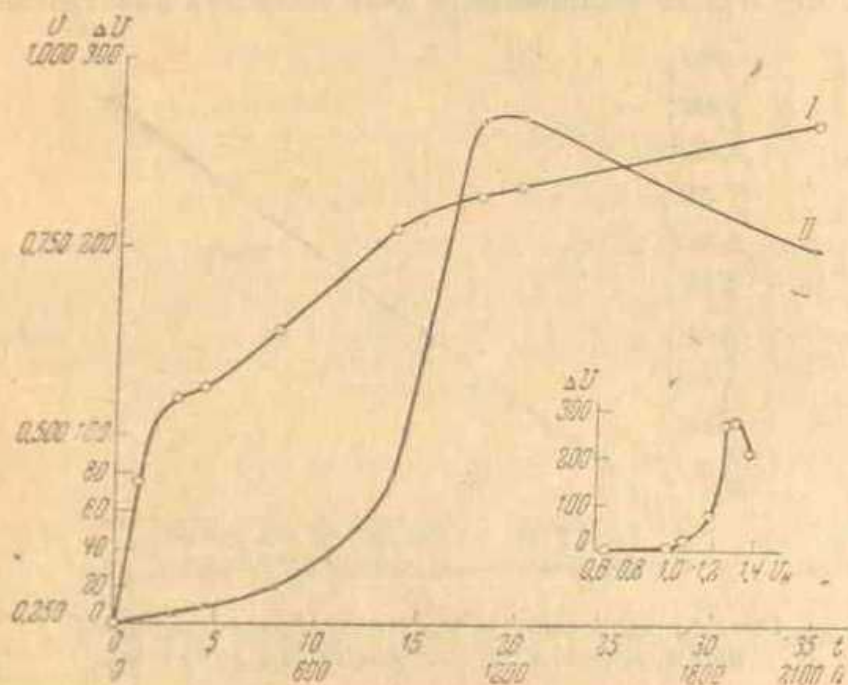


Рис. 9. Зависимость потенциала фотогальванического эффекта Au-электрода в $1N \text{ KNO}_3$ от поляризации: кривая I — потенциал электрода; кривая II — фотогальванический эффект (Q в микрокулонах)

Результаты измерений зависимости величины фотогальванического эффекта на золотом электроде в $1N$ растворе KNO_3 от количества пропущенного электричества и меняющегося в связи с этим потенциала электрода приведены в табл. 6 и на рис. 9.

Значения координат рис. 9 те же, что и в опытах с H_2SO_4 . На внутренней диаграмме изображена зависимость эффекта от потенциала электрода.

Таблица 7

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор 1 N KNO_3 ;
 $I = 1 \text{ мА}$; экспозиция 0,5 сек.; $V = 0,995 \text{ вольт}$;
 $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2 \text{ 1 N KNO}_3$

$\lambda \text{ в } \text{\AA}$	Энергия падающего излучения в джоулях	Фотогальванический эффект ΔV $1 \cdot 10^{-3} \text{ вольт}$	ΔV , приведенное к равным энергиям
6 840	$292 \cdot 10^{-4}$	140	58
6 120	$218 \cdot 10^{-4}$	400	229
5 520	$124 \cdot 10^{-4}$	720	720
4 780	$46 \cdot 10^{-4}$	580	1 570
4 420	$30 \cdot 10^{-4}$	432	1 800
4 120	$23 \cdot 10^{-4}$	332	1 850
3 700	$16 \cdot 10^{-4}$	272	2 100
3 380	$3 \cdot 10^{-4}$	52	2 180

Отметим два характерных отличия полученной зависимости в 1 N KNO_3 сравнительно с теми же процессами в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

1. Максимум фотогальванического эффекта, соответствующий окончанию образования окисной пленки на поляризуемом электроде, наступает при значительно меньшем потреблении электричества — около 1000 микрокулон на сантиметр поверхности (в серной кислоте потребляется для того же процесса около 3000 микрокулон).

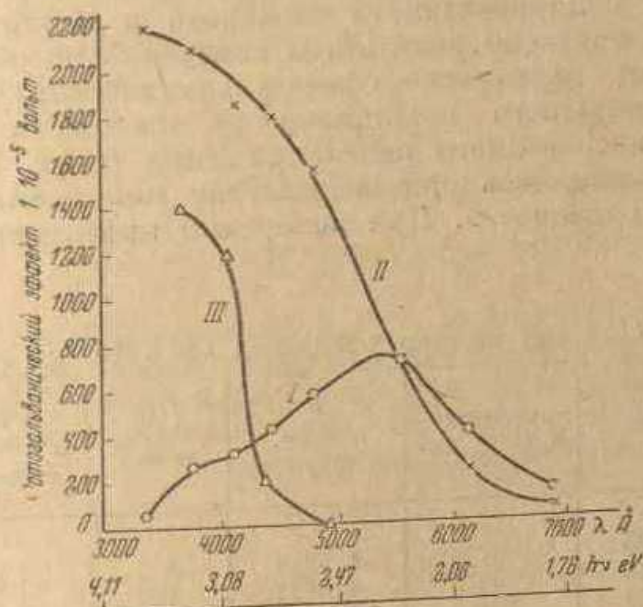


Рис. 10. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта Au-электрода в 1 N KNO_3 : кривая I — экспериментальные значения фотогальванического эффекта; кривая II — величины фотогальванического эффекта, приведенные к равным энергиям; кривая III — спектральная чувствительность Au-электрода по данным Кларка и Гаррета.

2. Потенциал электрода (против нормального водородного), при котором наблюдается начало резкого увеличения эффекта, находится при более низком значении $V_{\text{н}} = 1,0 \text{ вольт}$ (в серной кислоте тот же эффект наступает при $V_{\text{н}} = 1,4 \text{ вольт}$).

Отсюда можно сделать заключение, что образование фотогальванически активной поверхности происходит в 1 N KNO_3 при более катодных потенциалах, причем образующаяся окисная пленка имеет значительно меньшую толщину.

В табл. 7 и на рис. 10 приведены полученные данные о спектральной чувствительности золотого электрода в 1 N KNO_3 при потенциале $V_H = 1,4$ вольта.

Кривая III рис. 10 нанесена по данным Кларка и Гаррет [9], полученным ими при измерении эффективного фотогальванического потенциала (достаточно длительные экспозиции), при интенсивности излучения $4 \cdot 10^{-4}$ ватт на 1 см^2 , на золотом, неполяризованном электроде в растворе 1 N KNO_3 . Масштаб увеличен по оси ординат в 10 раз.

Ход значений фотогальванического эффекта в 1 N растворе KNO_3 не обнаруживает отчетливой тенденции к насыщению при переходе в область коротких волн; относительный прирост фотогальванического эффекта здесь также уменьшается, правда, менее резко, чем в растворе серной кислоты.

В остальном кривая спектральной чувствительности фотогальванического эффекта на золотом электроде в растворе KNO_3 не отличается существенно от той же кривой в серной кислоте. Сдвиг наших кривых спектральной чувствительности относительно кривой Кларка и Гаррета в сторону длинных волн может быть объяснен более высоким значением потенциала электрода, при котором проводились наши измерения.

Предварительные определения фотогальванического эффекта на анодно поляризованном золотом электроде в щелочи показали, что его значения в 1 N растворе KOH в десятки раз меньше, чем фотогальванический эффект на том же электроде в растворе H_2SO_4 , и количественные измерения с применением нашей методики оказались невозможны. При объяснении этого факта необходимо учитывать, что значение потенциала анодно поляризованного электрода в щелочи существенно отличается (до 1 V) от потенциала анодно поляризованного электрода в кислоте.

В заключение приводим результаты измерений по определению зависимости величины эффективного фотогальванического тока и эффективного фотогальванического потенциала от плотности поляризующего тока в области кислородного перенапряжения (табл. 8).

Измерения проводились при воздействии монохроматического излучения постоянной мощности. При измерении эффективного фотогальва-

Таблица 8

Электрод—золото; $S = 1\text{ см}^2$; раствор $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; $\lambda = 5200\text{ Å}$; $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2$ $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$

I темнов. в 10^{-8} ампер	V темнов. в вольтах	I светов. в 10^{-8} ам- пер	V светов. в вольтах	ΔV_C в мВ	ΔI в 10^{-8} ампер	$\Delta I_C = \frac{I_T \Delta V_C}{0,050}$ в 10^{-8} ампер
25	1,5920	27,5	1,5838	8,2	2,5	4,1
50	1,5704	53,5	1,6622	8,2	3,5	8,2
100	1,7155	104,5	1,7127	2,8	4,5	5,6
250	1,7682	257,0	1,7671	1,1	7,0	5,5
500	1,7793	510,5	1,7781	1,2	10,5	12,0

Электрод—золото; $S = 1\text{ см}^2$; раствор 1 N KNO_3 ; $\lambda = 5200\text{ Å}$; $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2$ 1 N KNO_3

I темнов. в 10^{-8} ам- пер	V темнов. в вольтах	I светов. в 10^{-8} ам- пер	V светов. в вольтах	ΔV_C в мВ	ΔI в 10^{-8} ампер	$\Delta I_C = \frac{I_T \Delta V_C}{0,050}$ в 10^{-8} ампер
25	0,8556	26	0,8488	6,8	1,0	3,4
50	0,8832	52	0,8844	4,8	2,0	4,8
100	0,9108	102,5	0,9096	1,2	2,5	2,4
250	0,9114	256,5	0,9408	0,6	6,5	3,0
500	0,9637	511	0,9632	0,5	11,0	5,0

нического тока поддерживался постоянным потенциал электрода ($V_{\text{темновое}}$). При определении эффективного фотогальванического потенциала поддерживалась постоянная сила тока ($I_{\text{темновое}}$). Измерения проводились, начиная с больших плотностей тока с последовательным переходом к меньшим.

Заслуживает внимания факт, что при увеличении плотности поляризующего тока наряду с возрастающим эффективным фотогальваническим током имеет место уменьшение прироста эффективного фотогальванического потенциала. Эффективный фотогальванический ток качественно правильно отображает зависимость фотогальванического эффекта от потенциала, полученную нами основным методом. Эффективный фотогальванический потенциал, как это уже доказывалось ранее в нашей цитированной выше работе, не является непосредственной мерой величины фотогальванического эффекта и определяется суммарным расходом электричества на различные процессы, идущие у электрода.

Попытаемся установить связь между полученными эффективными значениями фотогальванического эффекта, общим током, проходящим через электрод, и истинным фотогальваническим током.

При освещении электрода и соблюдении постоянства тока в цепи, равного I_T , потенциал электрода изменится от V_T до V_C . В области кислородного перенапряжения при установившемся процессе электрохимический ток разряда должен быть равен

$$I_C = I_T e^{3(V_C - V_T)}.$$

Наблюдаемый ток в цепи является суммой разрядного электрохимического тока и фотогальванического тока ΔI_C . При соблюдении постоянства тока в цепи имеем

$$I_T = I_C + \Delta I_C,$$

откуда

$$\Delta I_C = I_T - I_C = I_T - I_T e^{3(V_C - V_T)},$$

т. е. величина фотогальванического тока измеряется разностью темнового и светового разрядного электрохимического тока.

До установления стационарного процесса, при условии постоянства тока в цепи, фотогальванический ток будет расходоваться на изменение потенциала электрода и на компенсацию изменяющегося разрядного электрохимического тока:

$$\Delta I_C = C_1 \frac{dV}{dt} + I_T - I_T e^{3(V - V_T)},$$

где C — емкость электрода, t — время.

В первый момент освещения электрода $V \rightarrow V_T$ и фотогальванический ток $\Delta I_C = C \frac{dV}{dt_{t \rightarrow 0}}$; получаем ранее выведенное уравнение из рассмотрения осциллографических кривых эффекта [1].

При установившемся стационарном процессе $\left(\frac{dV}{dt} = 0\right)$

$$\Delta I_C = I_T (1 - e^{3(V_C - V_T)}).$$

Приняв на основе данных Боудена [10] по кислородному перенапряжению значение $\frac{1}{\beta} = 0,050 \text{ V}$, получаем возможность вычислить абсолют-

ные значения фотогальванического тока при различных токах поляризации из значений эффективного фотогальванического изменения потенциала.

Для малых значений эффективного фотогальванического потенциала, полагая $V_C - V_T = -\Delta V_C$, получаем для малых значений ΔV_C

$$\Delta I_C = I_T \left(1 - e^{\frac{V_C - V_T}{0,059}} \right) = I_T \frac{\Delta V_C}{0,059}.$$

В последнем столбце табл. 8 приведены вычисленные по этой формуле значения ΔI_C .

Учитывая трудности точного измерения эффективных величин фотогальванического эффекта (длительное освещение), полученное совпадение вычисленных значений ΔI_C с измеренным приростом тока ΔI (при постоянном потенциале и освещении электрода) для опытов в серной кислоте можно считать достаточно удовлетворительным. В нейтральном растворе KNO_3 несоответствие вычисленных величин ΔI_C с измеренными объясняется, вероятно, нестационарностью процесса.

Зная абсолютное значение фотогальванического тока, можно определить с достаточной точностью величину емкости электрода из измеренной скорости изменения фотогальванического потенциала по нашей основной методике:

$$C = \frac{\Delta I_C}{dV/dt_{t \rightarrow 0}} = \frac{I_T \left(1 - e^{\frac{V_C - V_T}{0,059}} \right)}{dV/dt_{t \rightarrow 0}}.$$

Для измерений, приведенных в табл. 2, эффективное значение

$$\Delta V_C = 22,4 \text{ мВ}; \quad -\frac{dV}{dt} = 5,7 \text{ мВ/сек}; \quad I_T = 1 \cdot 10^{-6} \text{ А},$$

откуда значение емкости электрода для этой области потенциала получается равным около $100 \mu F$.

Из приведенного рассуждения также ясно, почему, несмотря на линейную зависимость истинного фотогальванического тока от интенсивности излучения, для эффективного фотогальванического прироста потенциала линейная зависимость от интенсивности излучения будет наблюдаться только для малых значений ΔV_C ; для больших значений ΔV_C зависимость от интенсивности будет логарифмической.

Адлер [11], применяя метод переходного состояния к рассмотрению стационарного фотогальванического процесса, уравновешенного диффузией, приходит к аналогичной экспериментально наблюдаемой зависимости между ΔV_C и интенсивностью излучения.

5. Зависимость спектральной чувствительности фотогальванического процесса на золотом электроде от потенциала электрода

Установление зависимости величины и красной границы фотогальванического эффекта от потенциала электрода представляет значительный интерес для объяснения механизма явления.

Ряд попыток подойти к установлению этой зависимости не дал однозначных результатов, так как изменение потенциала электрода, как это

нами показано выше, приводит также к изменению количества, а иногда и характера поглощающего свет материала, и измерения проводятся фактически на различных электродах.

Наличие гистерезиса снятия кислородной пленки на золоте в растворе серной кислоты позволило нам осуществить электрод, потенциал которого можно было менять в значительном интервале (1,7—1,3 В) без существенного нарушения количества поверхностной окисной пленки. Возможный механизм реализации этого изменения потенциала мы здесь не рассматриваем. В случае, если изменение потенциала электрода сводится только к изменению электрического поля, без изменения количества фотогальванически активного вещества, — такой электрод позволит установить влияние электрического поля на фотогальванический процесс.

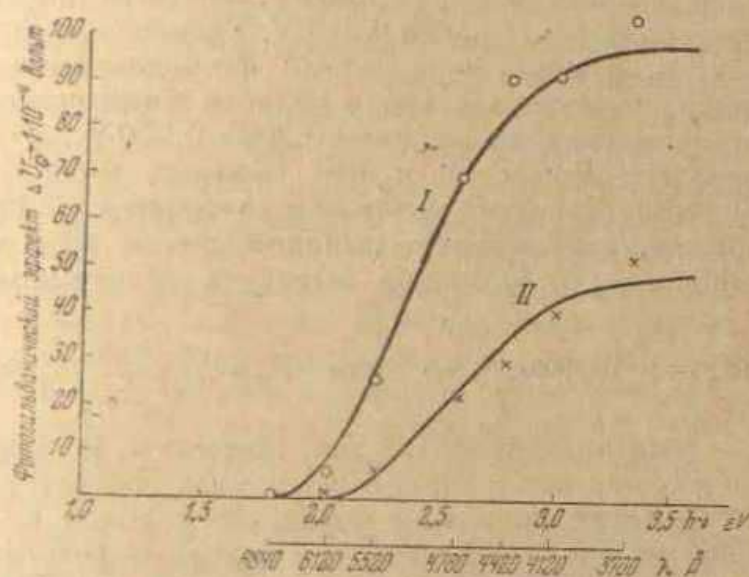


Рис. 11. Зависимость спектральной чувствительности фотогальванического эффекта Au-электрода от потенциала: кривая I — $V_n = 1,716$ вольт; кривая II — $V_n = 1,500$ вольт

Перед измерением электрод доводился до высоких значений потенциала и после образования на нем окисной пленки снималась кривая спектральной чувствительности.

Уменьшением или полным выключением незначительного тока, поддерживающего потенциал электрода при постоянном значении, можно довести затем потенциал электрода до требуемого более низкого значения и снова промерять кривую спектральной чувствительности. Таким образом, измерение осуществлялось не путем монотонного изменения потенциала испытуемого электрода при фиксированном значении длин волн применяемого излучения, как это делается в соответствующих фотоэлектрических исследованиях, а путем снятия всей кривой спектральной чувствительности при заданных значениях потенциала. Последнее очень существенно, так как наиболее трудно воспроизводимым является электрохимическое состояние электрода и основные ошибки вносятся вследствие не вполне идентичного состояния поверхности, даже находящейся при одинаковых значениях потенциала. Примененная нами методика измерений сводит влияние этих ошибок к минимуму.

Результаты одного из типичных измерений представлены на рис. 11. По оси абсцисс отложены длины волн примененного излучения в ангстремах и соответствующие им энергии в электрон-вольтах.

По оси ординат отложены значения фотогальванического эффекта в $1 \cdot 10^{-4}$ В, рассчитанные на спектр равного количества квант, причем количество квант монохроматического излучения при $\lambda = 5520 \text{ \AA}$ принято за единицу.

Кривая I получена при потенциале электрода $V_{\text{н}} = 1,716$ вольт; кривая II получена для того же электрода после снижения его потенциала до $V_{\text{н}} = 1,500$ вольт. Мощность подаваемого излучения и весь метод измерения, применявшийся при снятии обеих кривых, были строго одинаковы.

На основании рассмотрения результатов приводимого опыта и целой серии подобных измерений можно отметить следующую приближенно выполняющуюся закономерность. Вблизи красной границы эффекта для сохранения постоянного значения истинного фотогальванического тока, при повышении потенциала электрода на определенную величину, необходимо на такую же величину снизить энергию квант применяемого излучения.

Действительно, в приводимом, например, опыте разность потенциалов электрода в измерениях I и II равна $0,216$ V. Разность энергий излучения в электрон-вольтах, дающих одинаковый фотогальванический эффект, в обоих состояниях электрода равна в области минимально измеренных значений фотогальванического эффекта $0,200-0,220$ V. Учитывая трудность количественных измерений в этой области, можно признать выполнимость сформулированного условия достаточно удовлетворительной.

Это соотношение, приближенно выполняющееся для золотого электрода, при условии $I_1 = I_2$ можно выразить следующим равенством:

$$e(V_1 - V_2) = h(\nu_2 - \nu_1) \quad \text{или} \quad V_1 - V_2 = \frac{h}{e}(\nu_2 - \nu_1);$$

здесь I , V и ν — фотогальванический ток, потенциал и частота применяемого излучения для первого и второго электрода соответственно. Однако при достаточно больших значениях квант это условие не выполняется.

Как это видно из рис. 11, предельное значение фотогальванического эффекта имеет различную величину, тем меньшую, чем меньше значение потенциала электрода. Очевидно, что полное влияние потенциала электрода на фотогальванический эффект не ограничивается только изменением электрического поля у поверхности.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о применимости к подобным фотогальваническим процессам соотношения Эйнштейна об эквивалентности действия электрического поля и энергии квант падающего излучения, только с дополнительными условиями, которые будут сформулированы ниже.

Механизм фотогальванического процесса на золотом электроде

На основании всего полученного экспериментального материала и данных других авторов мы попытаемся нарисовать картину истинного механизма протекания фотогальванического процесса на золотом электроде.

Первый вопрос, на который нужно ответить, особенно учитывая дискуссию, развернувшуюся в связи с работами Одюбера, следующий: не является ли наблюдавшийся нами фотогальванический эффект эффектом термическим, в частности термоэлектрическим?

Ответ на этот вопрос может быть получен из анализа кривой спектральной чувствительности. Кроме того, для полной достоверности нами был поставлен прямой опыт.

Золотой электрод в $1N$ растворе серной кислоты, предварительно анодно отполяризованный (было пропущено около 3000 микрокулон электричества на 1 см^2), облучался неразложенным светом 1000-ваттной лампы — в одном случае с применением водного фильтра для поглощения теплового излучения, во втором — без фильтра. Затем тот же пучок света подавался на термостолбик. Экспозиция в обоих случаях была одинаковой и равной $0,5$ сек.

Фотогальванический эффект в опыте без фильтра был на 4% больше эффекта, полученного в опыте с применением водного фильтра, в то же время термостолбик показал увеличение общей энергии излучения в опыте без фильтра в 3 раза. Этот опыт однозначно показывает, что фотогальванический эффект ни в какой мере не зависит от общего количества подаваемого тепла, однако на основании его нельзя сделать никакого заключения об отсутствии термического действия излучения, специфически поглощаемого золотым электродом. Особенно приходится считаться с возможностью термической причины фотогальванического эффекта, учитывая большое сходство кривой спектральной чувствительности фотогальванического эффекта на золотом электроде и обращенной кривой отражения света сухой поверхностью золота.

Поставленный полуколичественный опыт для выяснения зависимости потенциала анодно поляризованного золотого электрода в растворе серной кислоты от температуры показал, что при повышении температуры потенциал снижается, т. е. тепло действует в том же направлении, что и облучение. Однако характер процесса совершенно иной. Эффект снижения потенциала от нагрева электрода имеет огромную инерцию и резко отделяется от эффекта за счет облучения по скорости проявления.

Таким образом, по этому вопросу можно сделать следующий вывод: если в наблюдаемом фотогальваническом эффекте на золотом электроде причиной являются термические факторы, то они имеют настолько специфический характер (избирательное поглощение поверхностью электрода, моментальный эффект изменения потенциала без передачи всей поглощенной энергии в виде тепла окружающей среде), что создают явления совершенно особого характера, проявляющиеся в виде изменения потенциала электрода.

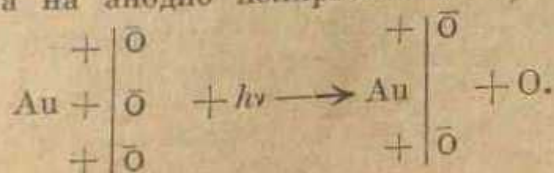
Большая скорость установления эффекта и его зависимость от потенциала электрода заставляют предположить, что в изучаемом процессе действие света непосредственно приводит к электрическому эффекту, без перехода через стадию теплового возбуждения.

Второй вопрос, на который необходимо ответить при установлении механизма фотогальванического процесса на золотом электроде, следующий: что является в данном случае поглощающей средой, фотогальванически активным материалом?

Полученные нами кривые зависимости фотогальванического эффекта на золотом электроде от количества пропущенного электричества, так же как и данные цитированной работы Бозе и Кохана, позволяют однозначно заключить, что фотогальванически активным материалом является поверхностное кислородное соединение золота, образующееся при анодной поляризации электрода.

Однако неясным остается вопрос об изменении количества фотогальванически активной части окисной пленки с повышением потенциала электрода, на котором окисная пленка уже имеется. Энергия действующего кванта в области основного прироста фотогальванического эффекта на золотом электроде ($h\nu \approx 2,5 \text{ eV}$) составляет величину порядка энергии диссоциации молекулы кислорода, приходящейся на каждый атом. Фотогальванический процесс идет, очевидно, по менее выгодному пути реакции, чем чисто электрохимическое выделение кислорода.

Перечисленные факты, а также сильная зависимость фотогальванического эффекта от потенциала электрода заставляют принять следующую вероятную схему элементарного акта, определяющего энергию фотогальванического процесса на анодно поляризованном золотом электроде



Квант света действует на адсорбированный поляризованный атом кислорода и приводит к фотогальванической диссоциации (десорбции), причем электрон, ранее смещенный к кислородному атому, переходит в металл, снижая его потенциал.

На основе полученных экспериментальных зависимостей трудно уточнить электрическое состояние поляризованного атома кислорода, степень отличия его от кислородного иона и установить, является ли вся образовавшаяся кислородная пленка или только часть ее фотогальванически активным материалом.

При изучении внешнего фотоэлектрического эффекта рядом авторов установлено, что наличие кислородной пленки на золотом электроде увеличивает работу выхода электрона, т. е. что кислородная обкладка создает дополнительный отрицательный потенциал на внешней стороне

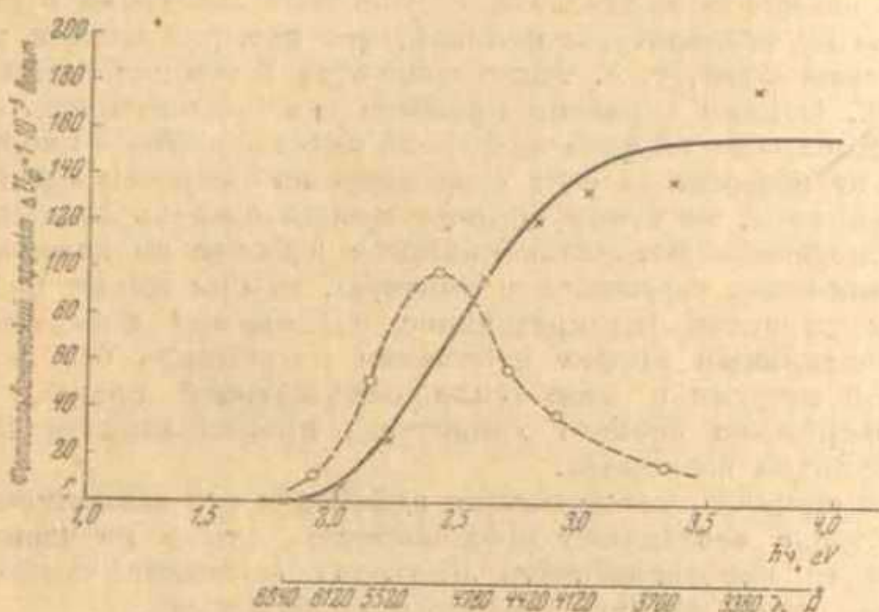


Рис. 12. Зависимость спектральной чувствительности фотогальванического эффекта Au-электрода от энергии падающего кванта излучения: X—X—X—значения фотогальванического эффекта, приведенные к равному количеству квант; o—o—o—относительный прирост величины фотогальванического эффекта

поверхности металла. Юз и Дюбридж [12] на основе анализа большого материала по влиянию адсорбированных газов на фотоэлектрическую эмиссию металлов дают следующее приближенное правило: «электроположительные газы дают возрастание, а электроотрицательные — уменьшение фотоэлектрической эмиссии на поглощающих эти газы поверхностях». Если учесть к тому же, что электрод в наших опытах находился при сильно положительных значениях потенциала, то обращение знака эффекта в фотогальваническом процессе, сравнительно с фотоэлектрическим, будет вполне закономерно.

Действительно, электроны металла, смещенные к кислороду, после поглощения кванта света будут находиться на высоком энергетическом уровне и при наличии сильного положительного поля смогут преодолеть потенциальный барьер поверхности и поглотиться металлом, освобождая при этом адсорбированный атом кислорода.

Наблюдавшееся «уставание» электрода при длительных или неоднократных экспозициях, в особенности при выключенной анодной поляризации, или даже обращение знака эффекта может быть при принятии предложенной схемы объяснено израсходованием фотогальванически активной поверхностной окиси и накоплением атомарного кислорода, действующего на потенциал электрода в обратном направлении.

Возможная схема такого обращения знака фотогальванического эффекта за счет накапливающегося электрохимически активного материала рассмотрена в работе Шенпарда и сотрудников [13] для случая серебряного электрода, покрытого хлористым серебром.

Можно высказать предположение, что наблюдаемое сходство кривых спектральной чувствительности фотогальванического эффекта на золотом электроде и кривой поглощения света сухой поверхностью золота обусловлено тем, что и в последнем случае поглощение определяется поверхностной окисной пленкой.

Рассмотрим кривую спектральной чувствительности фотогальванического эффекта золотого электрода на основе предложенной схемы процесса. Данные одного из характерных опытов приведены в табл. 9 и представлены на рис. 12.

Таблица 9

Электрод — золото; $S = 1 \text{ см}^2$; раствор $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; $I = 0,2 \text{ мА}$; $V_{\text{н}} = 1,680 \text{ вольт}$; кварцевый монохроматор, щель $= 0,5 \text{ мм}$; экспозиция $0,5 \text{ сек.}$; $V_0 \rightarrow \text{Pt/H}_2 \cdot 1N \text{ H}_2\text{SO}_4$

λ в Å	Энергия падающего излучения в Джоулях	Фотогальванический эффект ΔV $1 \cdot 10^{-2}$ вольт	ΔV , приведенное к равной энергии	ΔV , приведенное к равному количеству квант	Примечание
6 840	$86 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,7	0,56	Фильтр, отсекающий красную область
6 120	$16 \cdot 10^{-4}$	5,0	6,3	5,6	»
5 520	$20 \cdot 10^{-4}$	27,0	27,0	27,0	»
4 780	$16 \cdot 10^{-4}$	68,0	85,0	98,0	»
4 420	$8,6 \cdot 10^{-4}$	42,0	98,0	122,0	»
4 120	$1,45 \cdot 10^{-3}$	7,5	103,0	137,0	Черный фильтр, пропускающий близкий ультрафиолет
3 700	$3,6 \cdot 10^{-4}$	17,0	94,5	140,0	
3 380	$1,25 \cdot 10^{-4}$	7,0	111,0	180,0	

Крестиками нанесены экспериментальные величины фотогальванического эффекта, приведенные к равному количеству падающих квант света; пунктирной линией нанесен относительный прирост величины фотогальванического эффекта при изменении энергии излучения. Таким образом, пунктирная кривая характеризует собой относительное количество фотогальванически активного вещества, прореагировавшего от воздействия одинакового количества квант различной энергии.

В общем случае эта кривая характеризует вероятность фотогальванического процесса, зависящую как от распределения по энергиям фотогальванических активных комплексов, так и от вероятности реакции комплекса, обладающего достаточной энергией.

Если принять, что вероятность реакции для комплексов, обладающих достаточной энергией, постоянна для рассматриваемого энергетического интервала, то пунктирная кривая рис. 12 характеризует энергетическое распределение фотогальванически активного вещества.

Вид кривой спектральной чувствительности фотогальванического эффекта на золотом электроде заставляет в таком случае предположить неравномерное распределение энергии реагирующих комплексов.

При нашей схеме процесса неравномерность распределения энергии реагирующих комплексов соответствует различию в энергии связи адсорбированных атомов кислорода с золотом, которое наиболее естественно объяснить неоднородностью поверхности электрода. В таком случае красная граница эффекта приобретает статистический характер и отображает закон спада количества реагирующих комплексов с максимальной энергией. Очевидно, что чем больше чувствительность приборов, измеряющих возникающий фототок, тем дальше в сторону длинных волн

будет сдвигаться получаемая граница эффекта. Гораздо более однозначной характеристикой спектральной чувствительности фотогальванического процесса является, с точки зрения развитых представлений, положение максимума кривой распределения, соответствующее наиболее вероятной энергии комплексов фотогальванически активного вещества. Как видно из рис. 12, для приведенного опыта значение наиболее вероятной энергии соответствует эффекту при $h\nu = 2,4$ электрон-вольта.

Однако такая элементарная трактовка недостаточна для объяснения всех наблюдающихся энергетических зависимостей процесса. Наличие зависимости величины и спектральной чувствительности фотогальванического эффекта от потенциала электрода показывает, что в общую энергию элементарного акта входит помимо затраты энергии на диссоциацию поглощающего комплекса также и затрата энергии на преодоление фотоэлектроном потенциального барьера поверхности. Последняя величина меняется в зависимости от потенциала электрода, на котором происходит фотогальванический процесс.

Абсолютное значение наиболее вероятной энергии элементарного процесса, равное в наших опытах с золотом $\sim 2,5$ электрон-вольта, нужно считать, таким образом, величиной, включающей, кроме энергии реагирующей системы, также постоянную, характеризующую высоту потенциального барьера поверхности золота.

Здесь при качественной трактовке возможной схемы процесса не рассматривается вопрос о степени аддитивности и квантово-механической взаимосвязи этих двух величин. Однако можно предположить, что, несмотря на наличие постоянного члена, характеризующего энергию потенциального барьера поверхности, кривая распределения поглощающего комплекса по энергии, представленная на рис. 12, сохранит свой вид и явится в таком случае важной дополнительной характеристикой системы: золото — поверхностная кислородная пленка — раствор.

В свете изложенных представлений о механизме фотогальванического процесса влияние потенциала электрода на величину и спектральную чувствительность эффекта может быть в общем виде объяснено снижением потенциального барьера металл — раствор при повышении потенциала электрода и возможным изменением количества фотогальванически активных комплексов на поверхности.

Сходство зависимости фотогальванического эффекта от потенциала электрода (рис. 6) и от энергии кванта излучения (рис. 12), как и выше-рассмотренная эквивалентность действия изменения электрического поля и энергии кванта (рис. 11), также свидетельствуют, что в изученном фотогальваническом процессе снижение потенциального барьера поверхности равноценно поднятию электронного уровня фотогальванически активного комплекса в результате поглощения кванта света.

По изложенной схеме элементарного акта фотогальванического процесса фотогальванический ток за счет диссоциации поглощающих комплексов i сорта, с энергией связи E_i , отвечающей кванту $h\nu_i$ при селективном поглощении, будет равен:

$$I_i = e j \theta \omega_i \frac{N_i}{N},$$

где I — сила тока, j — интенсивность облучения, выраженная количеством квант, падающих на электрод в секунду, θ — степень заполнения поверхности фотогальванически активными комплексами при данном потенциале электрода, N_i — количество комплексов с энергией связи E_i , N — общее количество комплексов на электроде, ω_i — вероятность реакции при попадании квант на i -сорт комплексов, e — заряд электрона. Степень заполнения поверхности θ достаточно велика и в процессе опыта

практически не меняется. Измерения осуществляются, таким образом, при очень малых относительных величинах снятия адсорбированного кислорода различных степеней связи с поверхности металла.

В реальном процессе при облучении поверхности светом частоты ν_i поглощение не селективно, а могут поглощать и фотогальванически диссоциировать (десорбироваться) все атомы кислорода, имеющие энергию связи $E \leq h\nu_i - U_V$, где U_V — высота потенциального барьера процесса при потенциале электрода V , и общий фотогальванический ток будет равен

$$I = \varepsilon j_0 \int_{E_0}^{E_i} \omega \frac{dN}{N} dE.$$

В общем случае для решения полученного интеграла необходимо знать не только функцию распределения поглощающих комплексов по энергии связи, но и зависимость вероятности реакции поглощающего комплекса ω от энергии связи и энергии действующего кванта излучения.

Принимая в первом приближении, что вероятность реакции ω постоянна для данного энергетического интервала и равна $\bar{\omega}$, и замечая, что в наших опытах при принятой схеме процесса $\frac{dI}{dE} = \frac{dI}{d(h\nu)}$, получим

$$I = \varepsilon j_0 \bar{\omega} \int \frac{dN}{N} dE = A' \int \frac{dN}{N} dE,$$

откуда

$$\frac{dI}{d(h\nu)} = \frac{dI}{dE} = A' \frac{dN}{N} = A' \varphi(E).$$

Таким образом, производная от экспериментально установленной зависимости величины фотогальванического тока от энергии действующего кванта излучения при введенных допущениях дает нам кривую распределения поглощающего комплекса (адсорбированного кислорода) по энергии связи с поверхностью, с точностью до постоянного множителя.

Проводя графическое дифференцирование экспериментальной зависимости $I = f(h\nu)$, получаем $\frac{dI}{d(h\nu)} = f'(h\nu)$.

Полученная кривая, представленная пунктиром на рис. 12, хорошо аппроксимируется функцией вида

$$\frac{dN}{N} = \varphi(E) = aE^2 e^{-\beta^2 E^2}.$$

Для получения конечных результатов в более простом виде мы аппроксимируем, в первом приближении, полученную экспериментальную кривую функцией

$$\frac{dN}{N} = \varphi(E) = aE e^{-\beta^2 E^2}.$$

Величина $\frac{1}{\beta}$ при нашем рассмотрении должна быть равна наиболее вероятному значению энергии связи поглощающего комплекса и определяется из положения максимума кривой

$$\frac{dI}{d(h\nu)} = f'(h\nu), \text{ где } h\nu_m = \frac{1}{\beta} + U_V.$$

Значение постоянной a определяется условием нормирования:

$$\int_0^{\infty} aE e^{-\beta^2 E^2} dE = 1,$$

откуда $a = 2\beta^2$.

Таким образом, фотогальванические измерения дают принципиально осуществимый метод для установления истинной картины энергетического состояния адсорбированных фотогальванически активных комплексов (в нашем случае атомы кислорода на золоте) при уточнении значения величины α , условно принятой в первом приближении постоянной.

Воспользуемся аналитическим выражением функции распределения, полученной из экспериментальной зависимости прироста фотогальванического тока с изменением частоты излучения, для установления связи между величиной фотогальванического тока и основными энергетическими параметрами. При принятой схеме механизма процесса

$$I = \varepsilon j \bar{\theta} \bar{\omega} \int_{E_0}^{E_1} \frac{dN}{N} dE = \varepsilon j \bar{\theta} \bar{\omega} \alpha \int_{E_0}^{E_1} E e^{-\beta^2 E^2} dE.$$

Проведя интегрирование и упрощающие преобразования, получаем *

$$I = \varepsilon j \bar{\theta} \bar{\omega} e^{-\beta^2 E^2} \Big|_{E_0}^{E_1}$$

Для определения пределов интегрирования и уточнения физического смысла величины E и ее связи с потенциалом электрода, величиной действующего кванта и другими характеристиками поглощающего комплекса рассмотрим энергетическую схему процесса.

На рис. 13 представлена кривая, характеризующая потенциальную энергию реагирующей системы в ходе элементарного акта фотогальванической десорбции.

Как видно из рис. 13, для осуществления процесса фотогальванической десорбции атома кислорода по принятой нами схеме необходимо затратить энергию $E + U_V$, равную или меньшую энергии действующего кванта $h\nu$.

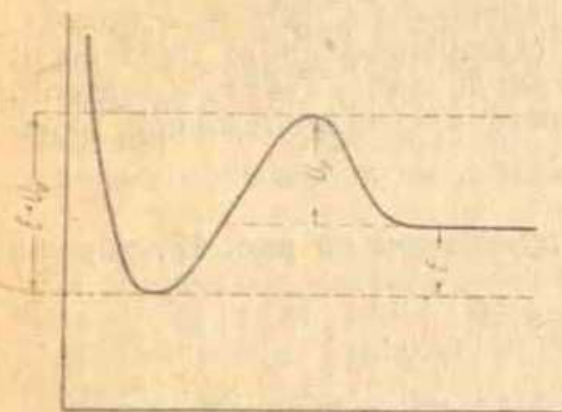


Рис. 13. E — энергия связи адсорбированного фотогальванического комплекса; U_V — высота потенциального барьера процесса; $E + U_V$ — энергия элементарного фотогальванического акта

Если принять состояние адсорбированных атомов в рассмотренной схеме соответствующим равновесному кислородному потенциалу V_0 , то при любом потенциале для осуществления фотогальванического процесса необходимо соблюдение условия

$$E + U_V = E + U_{V_0} - \alpha \Delta V \leq h\nu;$$

здесь U_{V_0} — энергия потенциального барьера при $V = V_0$ и $\Delta V = V - V_0$. Величина α может быть представлена как произведение коэффициентов, определяющих долю действующего потенциала и эффективный заряд реагирующего комплекса.

Из выше рассмотренного приближенного соотношения об эквивалентности действия на фотогальванический эффект электрического поля и

* Если исходить из вышеприведенной функции распределения типа максвелловской, то конечное выражение для фотогальванического тока получает вид:

$$I = \varepsilon j \bar{\theta} \bar{\omega} \left[(\Phi(E_1 \beta) - \Phi(E_0 \beta)) - \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E e^{-\beta^2 E^2} \Big|_{E_0}^{E_1} \right]$$

Здесь $\Phi(E\beta)$ — функция Крампа от аргумента $E\beta$.

лучистой энергии следует, что значение α близко к 1, уточнение этой величины будет дано ниже.

С изменением потенциала электрода в общем случае изменится и значение θ . Примем для изучаемого интервала потенциалов линейную зависимость: $\theta_V = \theta_0 (1 + \gamma \Delta V)$, где θ_0 — степень покрытия поверхности фотогальваническими активными комплексами при $V = V_0$.

Теперь легко определить пределы интегрирования вышеприведенного выражения для силы тока, отвечающего действующему кванту $h\nu$ и потенциалу $V - V_0 = \Delta V$.

Так как по определению интеграл должен дать все поглощающие комплексы с энергией процесса, не превышающей приложенной энергии электрического поля и действующего кванта $E + U_{V_0} \leq h\nu + \alpha \varepsilon \Delta V$, то верхний предел $E_i = h\nu + \alpha \varepsilon \Delta V - U_{V_0}$; нижний предел $E_0 = 0$.

Подставляя пределы и исключая члены, обращающиеся в нуль, получаем окончательное выражение, дающее связь между величиной фотогальванического тока, интенсивностью и частотой излучения и потенциалом электрода

$$I = \varepsilon j \theta_0 (1 + \gamma \Delta V) \bar{\omega} [1 - e^{-\beta (h\nu + \alpha \varepsilon \Delta V - U_{V_0})}] = \\ = \varepsilon j \theta_0 (1 + \gamma \Delta V) \bar{\omega} L,$$

(здесь L обозначает все выражение, заключенное в квадратные скобки). Полученное уравнение устанавливает зависимость фотогальванического тока от интенсивности и энергии излучения, потенциала электрода и индивидуальных свойств системы, характеризуемых постоянными: γ , α , θ_0 и U_{V_0} . Значение последних величин для изученной системы определяется ниже.

Очевидно, что сделанное выше допущение о постоянстве вероятности реакции ω , позволившее условно найти связь фотогальванического эффекта с функцией распределения энергии связи адсорбированных атомов кислорода, не отразится на полученном окончательном выражении для силы фотогальванического тока, так как использованная функция распределения получена из экспериментальной зависимости прироста эффекта с изменением величины кванта и в общем случае может быть трактована как произведение

$$\omega_i \frac{N_i}{N} = \omega \varphi(E).$$

В опыте, результаты которого изображены на рис. 12, максимум прироста фотогальванического эффекта соответствует $h\nu_m = 2,4 \text{ eV}$. Характер нарастания эффекта (энергетическое распределение поглощающих комплексов по нашей картине) отвечает значению $\frac{1}{\beta} = 0,7 \text{ eV}$, откуда

определяется значение введенной величины потенциального барьера процесса

$$U_V = h\nu_m - \frac{1}{\beta} = 1,7 \text{ eV},$$

численно равное энергии кванта при красной границе фотогальванического эффекта при потенциале электрода V .

Потенциал электрода в рассматриваемом опыте имел значение $V_H = 1,68$ вольт или $0,45$ вольт против равновесного кислородного потенциала, откуда $U_{V_0} = U_V + \alpha \varepsilon \Delta V = h\nu_0 \text{ eV}$. Последняя величина характеризует собой граничную действующую частоту при равновесном кислородном потенциале.

Определив граничные частоты для разных потенциалов электрода, можно определить и значение величины α . Для рассмотренных различных опытов значение α колеблется от 1 до 0,5.

Рассмотрим окончательное выражение для силы фотогальванического тока

$$\dot{I} = \varepsilon j \theta_0 (1 + \gamma \Delta V) \bar{\omega} L.$$

Когда граничная частота $h\nu = U_{V_0} - \alpha \varepsilon \Delta V$, значение L обращается в нуль. Фотогальванический ток $\dot{I} = 0$. При условии, что параметр $\beta (h\nu + \alpha \varepsilon \Delta V - U_{V_0}) = 3$, значение $L = 1$ с точностью до четвертого знака. В рассматриваемом опыте это условие удовлетворяется при $h\nu = 3,8 \text{ eV}$.

Фотогальванический ток получает предельное значение

$$I_{\infty} = \varepsilon j \theta_0 (1 + \gamma \Delta V) \bar{\omega} = \varepsilon j \theta_V \bar{\omega}.$$

Последнее выражение определяет физический смысл $\bar{\omega}$ как величины квантового выхода при достаточно больших значениях квант и $\theta_V = 1$.

Определение предельных значений фотогальванического эффекта для разных потенциалов дает возможность определить величину γ и сравнить ее с величиной, получаемой из экспериментальных значений емкости электрода.

Действительно

$$\gamma = \frac{\frac{I_{\infty V}}{I_{\infty V_0}} - 1}{\Delta V},$$

и в то же время

$$\gamma = \frac{C}{V_0 \theta_0}.$$

Здесь I_{∞} — предельное значение фотогальванического тока при соответствующем потенциале; q_0 — заряд мономолекулярного поверхностного слоя; C — емкость электрода.

Для изученной области потенциалов γ имеет значение порядка 5 вольт^{-1} .

Очевидно, если емкость электрода определяется целиком процессом образования фотогальванически активного комплекса, то из приведенных соотношений легко также установить абсолютную величину θ — степень покрытия электрода фотогальванически активным веществом.

Для определения абсолютной величины $\bar{\omega}$ и сравнения опытных данных с величинами эффекта, вычисленными по полученной формуле, необходимо учесть, что измеряемый фотогальванический эффект

$$\Delta V_{\Phi} = \frac{I \Delta t}{C},$$

где C — емкость электрода при данном потенциале, Δt — время экспонирования, откуда измеряемый фотогальванический эффект

$$\Delta V_{\Phi} = \frac{\varepsilon j \theta_V \bar{\omega} \Delta t}{C} L.$$

Положив емкость электрода $C = 100 \text{ мкФ}$ и взяв из опыта предельное значение эффекта $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ вольт}$, получаем для условий опыта $\bar{\omega} \approx 0,0002$.

По причине отсутствия точных данных для значений емкости золотого электрода в этой области потенциалов последнее значение характеризует только порядок величины $\bar{\omega}$.

Объединяя опытные постоянные и выражая число падающих квант в секунду $j = \frac{j'}{h\nu}$, где j' — интенсивность облучения в ваттах, а $h\nu$ — энергия квант в вольтах, получаем

$$\Delta V_{\phi} = A (1 + \gamma \Delta V) \frac{j' \Delta t}{h\nu} [1 - e^{-\beta^2 (h\nu + \alpha \Delta V - h\nu_0)^2}].$$

Для изученного фотогальванического процесса на золотом электроде величина A , определенная из опытов, имеет значение около 2 вольт.

На рис. 11 кривыми изображена зависимость фотогальванического тока от частоты применяемого излучения, рассчитанная по выведенной формуле и приведенная, как и экспериментальные значения, к равному количеству квант.

Рассмотренное полуэмпирическое уравнение является первой попыткой установить связь между основными характеристиками фотогальванического процесса. Уточнению физического смысла постоянных уравнения и установлению связи фотогальванического эффекта с общим электрохимическим процессом будет посвящено следующее сообщение.

Выводы

1. Установлена зависимость величины фотогальванического эффекта на золотом электроде от количества пропущенного электричества, определяющего потенциал электрода и степень покрытия его кислородной пленкой.

2. Установлена зависимость фотогальванического эффекта от интенсивности излучения.

3. Определена спектральная чувствительность фотогальванического процесса на золотом электроде.

4. Установлена зависимость спектральной чувствительности от потенциала электрода и показана степень выполняемости в изученном фотогальваническом процессе соотношения эквивалентности действия электрического поля и энергии кванта излучения.

5. Рассмотрен вероятный механизм фотогальванического процесса на золотом электроде и дана связь между значением эффекта, интенсивностью и частотой излучения, потенциалом электрода и энергетическими характеристиками фотогальванически активного комплекса, адсорбированного на электроде.

Настоящее исследование выполнено в лаборатории акад. А. Н. Фрумкина, которому приношу глубокую благодарность за постоянное внимание к работе и ценные советы при ее организации и выполнении. Выражаю также свою признательность акад. А. Н. Теренину за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

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

Поступила
23.X.1945