

УДК 577.45

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. АЛФЕРОВ, В. И. СЕВАСТЬЯНОВ, В. А. ПЛАТОВСКИЙ,
Ю. С. ШУМОВ, Г. Г. КОМИССАРОВ

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ФОТОТОКА ПРИ МОДУЛИРОВАННОМ ОСВЕЩЕНИИ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИТ — ПОРИСТАЯ ПЛЕНКА ПИГМЕНТА — МЕТАЛЛ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 III 1972)

Модельный подход к выяснению механизма фотосинтеза находит в последние годы все большее развитие. Особенно перспективным в этом плане оказалось изучение фотовольтаических свойств пленок органических пигментов на контакте с электролитом (^{1, 2}).

Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей нарастания и спада фототока в пористых пленках пигментов, нанесенных на поляризуемый платиновый электрод.

В соответствии с поставленной задачей была разработана методика регистрации фотоотклика при малом отношении сигнала к шуму (~ 2). Схема измерения показана на рис. 1. Пигментированный электрод (1), покрытый с обратной стороны слоем

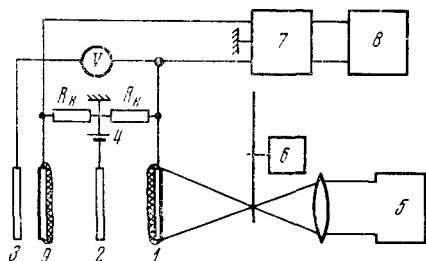


Рис. 1. Схема регистрации кинетики фототока

изолятора (парафина), вместе с платиновым электродом (2) и хлорсеребряным электродом сравнения (3) помещались в термостатированную кювету, заполненную раствором электролита (2 M KCl). Потенциал исследуемого электрода задавался источником регулируемого напряжения (4) в пределах $-1, +1$ в и измерялся микровольтметром В2-11. Свет от ксеноновой лампы ДКСШ-1000 (5) прерывался в фокусе линзы дисковым обтюратором (6). Форма световых импульсов была близка к прямоугольной с фронтом нарастания $\sim 10^{-4}$ сек. и длительностью $\sim 10^{-2}$ сек. Сигнал с исследуемого электрода подавался на один из входов чувствительного дифференциального усилителя С1-15/5 (7) и регистрировался осциллографом С1-15 (8). Для нейтрализации внешних помех ко второму входу усилителя подключался пигментированный неосвещаемый электрод (9). Сопротивление нагрузки $R_n = 500$ ом выбиралось из условия $R_n \ll R_i$, где $R_i \sim 10^4 - 10^5$ ом — внутреннее сопротивление батареи, составленной из пигментированного и поляризующего электродов.

Образцами служили платиновые электроды, покрытые пленками хлорофилла и фталоцианинов. Пленки хлорофилла готовили испарением спиртового раствора. Фталоцианин меди наносился на платиновую подложку по методике (³), хлорированный фталоцианин алюминия осаждался на подложку из насыщенного спиртового раствора. Все измерения выполнялись при температуре 25°.

Результаты измерений кинетики фотоотклика обобщены на рис. 2 (I). Из полученных осциллограмм видно, что как кривая нарастания (свет включен), так и кривая спада (свет выключен) фототока состоят по крайней мере из двух составляющих с разными постоянными времени: быстрой компоненты с $\tau_1 \sim 10^{-3}$ сек., и медленной — $\tau_2 \sim 10^{-1}$ сек. Попутно отметим, что наличие нескольких составляющих для фотопотенциала было найдено в работе (4).

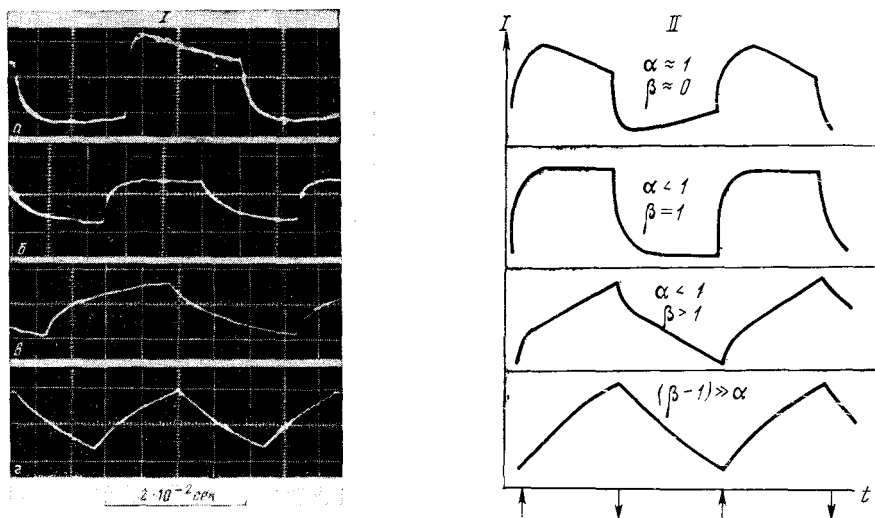


Рис. 2. Экспериментальные (I) и теоретические кривые (II) фототок — время (объяснение в тексте). а — $\varphi = +300$ мв, б — 200, в — 4, з — —550

В процессе обработки результатов измерений существенных различий форм сигналов между используемыми образцами не было выявлено. В ходе эксперимента обнаружили следующие закономерности. Форма сигнала и соотношение между амплитудами составляющих сильно зависели от величины и знака потенциала исследуемого электрода (φ). В указанных пределах потенциала электрода при анодной поляризации вклад медленной составляющей уменьшался до нуля (рис. 2, Iб). При дальнейшем увеличении потенциала медленная составляющая появлялась с другим знаком (рис. 2, Iа). При катодной поляризации амплитуда медленной компоненты увеличивалась, а быстрой — уменьшалась (рис. 2, Iв, з).

Для качественного объяснения зависимости кинетики фототока $I(t)$ от потенциала электрода φ была предложена упрощенная эквивалентная схема системы металл — пористая пленка пигмента — электролит в линейном приближении (рис. 3). Элементы схемы имеют следующий физический смысл: R_0 — сопротивление электролита и поляризующего электрода; R_1 — сопротивление утечки, характеризующее константу скорости фотоэлектрохимической реакции на границе раздела пигмент — электролит; R_2 — сопротивление объема пигмента; R_3 — сопротивление утечки на границе металл — электролит; R_H — сопротивление нагрузки; c_1 — емкость пространственного заряда на контакте пигмента

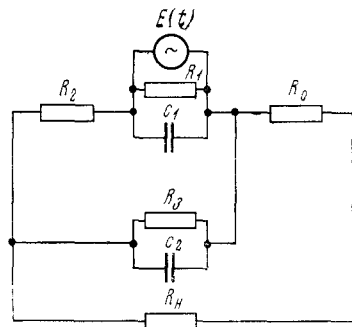


Рис. 3. Эквивалентная схема системы электролит — пористая пленка пигмента — металл

с электролитом; c_2 — емкость двойного слоя на границе металл — электролит.

Процесс генерации фото-э.д.с. на границе раздела пигмент — электролит можно представить как зарядку емкости c_1 источником э.д.с. $E(t)$ с бесконечно большим внутренним сопротивлением ⁽⁵⁾. Рассматривая времена ($\sim 10^{-2}$ сек.), значительно большие, чем время формирования избыточного заряда емкости c_1 ($\sim 10^{-5}$ сек.), мы можем считать, что временной ход фото-э.д.с. совпадает по форме со световыми импульсами, а кинетика фототока определяется изменением скоростей частных электрохимических реакций, протекающих в пористом электроде ⁽⁶⁾ (фарадеевский ток много больше тока смещения). Используя распространенный метод передаточной функции для описания динамических характеристик линейных систем ⁽⁷⁾, при следующих ограничениях:

$$R_H \rightarrow 0, \quad (R_1, R_2) \gg R_3 \gg R_0, \quad (1)$$

получим выражение для фототоклика $I(t)$ в предложенной схеме при освещении

$$I(t) = \text{const} [\alpha (1 - \exp(-t/\tau_1)) + (\beta - 1) (1 - \exp(-t/\tau_2))], \quad (2)$$

где

$$\tau_1 = c_1 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}; \quad \tau_2 = c_2 R_0 \quad (\tau_1 \ll \tau_2), \quad (3)$$

$$\alpha = R_1 / (R_1 + R_2); \quad \beta = c_2 R_0 / c_1 R_1, \quad (4)$$

причем R_1, R_3, c_1, c_2 — функции потенциала электрода φ .

Функция $I(t)$ представляет собой кривую нарастания фототока и состоит из двух составляющих с постоянными времени τ_1 и τ_2 . Исследование выражения (2) проводилось в предположении, что наибольший вклад в изменение $I(t)$ от φ вносит зависимость $R_1 = f(\varphi)$, в то время как относительно слабым изменением c_1 и c_2 в указанных пределах потенциала можно пренебречь ⁽⁶⁾. (Заметим, что форма фототоклика (2) не зависит от R_3 .) Величина R_1 определяется в основном высотой потенциального барьера на границе полупроводник — электролит. Контакт металл — p -полупроводник подразумевается омическим, а область пространственного заряда полупроводника на границе с электролитом представляет собой истощенный слой.

В анодной области происходит уменьшение тока неосновных носителей (для хлорофилла, фталоцианина — фотоэлектронов) вследствие увеличения высоты упомянутого барьера, R_1 велико, $\alpha \approx 1$, $\beta \approx 0$ (рис. 2, IIа). Сдвиг потенциала в катодную область снижает высоту барьера: уменьшение R_1 влечет уменьшение α , а величина $(\beta - 1)$ становится положительной (рис. 2, IIб, в). Дальнейшее уменьшение φ приводит к увеличению амплитуды составляющей с постоянной времени τ_2 , вторая составляющая практически исчезает (рис. 2, IIг).

Сравнение экспериментальных и теоретических кривых (рис. 2) показывает, что предложенная эквивалентная схема хорошо описывает изменение формы сигнала от потенциала электрода.

С целью оценки значений параметров, входящих в эквивалентную схему, проведен количественный анализ на аналоговой вычислительной машине МН-7. Кривые, идентичные рис. 2, II, были получены при $R_0 = 10^3$, $R_2 = 10^6$, $R_3 = 10^4$ ом, $c_1 = 10^{-10}$, $c_2 = 10^{-4}$ ф и варьировании R_1 в пределах $10^5 \div 10^7$ ом.

Из анализа эквивалентной схемы, в рамках сделанных предположений, следует, что наличие пор в пленке пигмента (поверхности раздела металл — электролит) обуславливает сложную форму сигнала. За быструю составляющую фототока (τ_1) отвечают процессы как внутри пигментной

пленки, так и на границе ее с электролитом. Появление медленной компоненты (τ_2) связано с токами заряжения двойного слоя на границе раздела металл — электролит.

Ясность в решение этого вопроса будет внесена после проведения экспериментов с непористыми пленками пигментов.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. М. Эмануэлю за внимание к работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Г. Комиссаров Ю. С. Шумов, Ю. Е. Борисевич, ДАН, 187, 670 (1969). ² G. G. Komissarov, Soc. Sci. Rev., Sept., 1971, p. 285. ³ Ю. С. Шумов, В. И. Севастьянов, Г. Г. Комиссаров, Биофизика, 17, 2 (1972). ⁴ В. Б. Евстигнеев, И. Г. Савкина, Биофизика, 8, 181 (1963). ⁵ В. И. Веселовский, ЖФХ, 22, 1427 (1948). ⁶ В. А. Мямлин, Ю. В. Плесков, Электрохимия полупроводников, М., 1968. ⁷ Г. А. Корн, Т. М. Корн, Справочник по математике, М., 1968.