

А. Т. ВАРТАНЯН

О ВЛИЯНИИ ВОДОРОДА НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 XII 1953)

1. Исследование фотопроводимости твердых пленок красителей в присутствии газов и паров открывает новые пути для обнаружения и установления характера взаимодействия между молекулами красителя и постороннего вещества. При помощи такого фотоэлектрического метода мы можем, например, измерять кинетику процесса окислительного выцветания твердой пленки красителя до того, как эта фотореакция может быть обнаружена визуально по выцветанию; мы можем различать обратимую и необратимую адсорбцию в зависимости от адсорбируемой молекулы и природы красителя; можем наблюдать стабилизацию молекулы красителя в присутствии паров воды при освещении ультрафиолетовым светом, установить взаимодействие между ртутью и некоторыми красителями при освещении видимым светом и т. п.

Петрикальн (¹), исследовавший влияние кислорода, азота и водорода на фотопроводимость твердых пленок ряда трифенилметановых и ксантеновых красителей, наблюдал в присутствии этих газов резкое изменение фотопроводимости. Опыты показали, что фотопроводимость катионных красителей (фуксин, кристаллический фиолетовый, родамин и др.) в присутствии упомянутых газов была меньше, нежели в условиях вакуума. Фотопроводимость анионных красителей (эозин, флоксин и др.) в присутствии газов была, наоборот, больше, чем в условиях вакуума. Наиболее сильное действие на фотопроводимость как катионных, так и анионных красителей оказывал кислород, наиболее слабое — водород. По мере повышения давления действие газов росло. Освещение пленок катионных красителей в присутствии кислорода приводило к падению фоточувствительности («отравление»). В опытах Петрикальна «отравляющее» действие на пленки анионных красителей оказывал водород.

Исходя из предположения, что для катионных красителей фотопроводимость обратно пропорциональна, а для анионных красителей прямо пропорциональна количеству поглощенного пленкой газа, Петрикальн проверял результаты измерений по известной эмпирической формуле адсорбции: $m = kp^{1/n}$, где m — количество поглощенного газа при условии его равновесия с внешним газом; p — внешнее давление газа; k и n — постоянные. Подставляя вместо m величину $a_1/\Delta i_p$ в случае катионных красителей и $a_2\Delta i_p$ в случае анионных, где Δi_p — изменение силы фототока при давлении внешнего газа, равном p , можно зависимость фототока от давления газа записать в виде:

$$\Delta i_p = ap^{\pm 1/n}.$$

В этой формуле знак минус относится к катионным, а знак плюс — к анионным красителям. По Петрикальну, для всех трех газов эта за-

висимость всегда хорошо выполнялась. Мы не будем останавливаться на вопросе о достаточной теоретической обоснованности использованной формулы, так как в настоящей работе нас будет интересовать не столько закон, по которому изменяется фотопроводимость в зависимости от давления газа, сколько реальность влияния упомянутых газов.

Если влияние кислорода на фотопроводимость ряда красителей не вызывало сомнений и представляло значительный интерес для выяснения возможности применения фотоэлектрического метода для обнару-

жения начальной стадии фотохимического взаимодействия красителя с кислородом, то влияние таких инертных газов, как молекулярный азот и водород, встречало серьезные возражения.

Ниже будут описаны опыты, из которых следует, что наблюдавшиеся Петрикальным эффекты в присутствии водорода обусловлены, во-первых, охлаждением пленки при впуске водорода и, во-вторых, наличием кислорода в водороде.

2. Влияние водорода на фотопроводимость катионных красителей обычно исследовалось Петрикальным при температурах выше комнатной, причем, как это следует из описания установки, достаточное постоянство температуры пленки до и после впуска газа не было обеспечено. Поэтому в присутствии водорода, т. е. газа, обладающего большой теплопроводностью, температура пленки была ниже, чем в условиях вакуума, и притом тем ниже, чем выше давление. Так как температурный коэффициент фотопроводимости исследованных красителей положителен (2), то ясно, что впуск водорода в условиях недостаточного термостатирования должен сопровождаться кажущимся подавлением фотопроводимости.

Чтобы резче выявить охлаждение пленки в присутствии водорода, мы ставили опыт при 100°. На рис. 1 (кривая 1) показано резкое падение фотопроводимости фуксина, вызванное охлаждением пленки после впуска чистого водорода при давлении в 30 мм. Охлаждение настолько велико, что прекращается кипение воды в кварцевом «пальце», на наружной поверхности которого была нанесена пленка красителя. Если же температуру пленки поднять до 100°, то фотопроводимость растет и, несмотря на присутствие водорода, достигает значения до впуска газа.

3. В опытах Петрикальна водород при давлении в 20 мм подавлял при 50° фотопроводимость фуксина на 60% за 1 мин. освещения. Повторение этого опыта показало, что столь сильное подавление не может быть вызвано только охлаждающим действием водорода. Если принять во внимание, что кислород при давлении в 0,001 мм уже оказывает

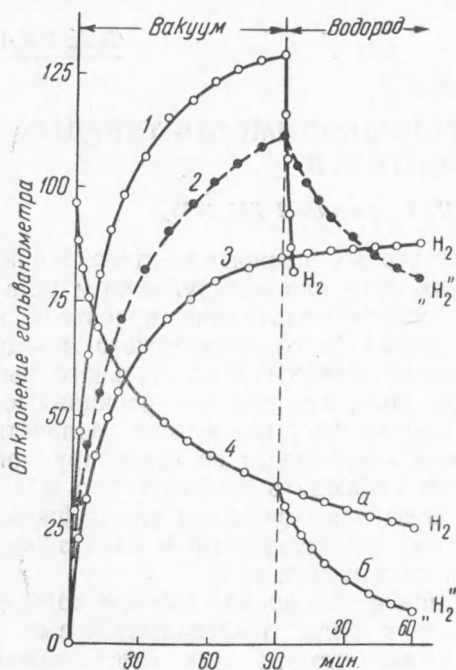


Рис. 1. Фотопроводимость кристаллического фиолетового и фуксина в условиях вакуума и в присутствии водорода. 1 — фуксин при 100°, чистый водород, $p_{H_2} = 30$ мм; 2 — кристаллический фиолетовый при 23°, чистый водород $p_{H_2} = 20$ мм; 3 — кристаллический фиолетовый при 23°, чистый водород, $p_{H_2} = 20$ мм; 4 — кристаллический фиолетовый при 23° (в темноте), а — чистый водород, б — загрязненный кислородом водород, $p_{H_2} = 20$ мм

заметное подавляющее действие на фотопроводимость катионных красителей, то можно предположить, что водород в опытах Петрикальна был загрязнен кислородом. В пользу такого предположения свидетельствует также наблюдавшийся Петрикальном рост фотопроводимости анионных красителей в присутствии водорода, поскольку известно, что в присутствии кислорода их фотопроводимость больше, нежели в условиях вакуума (1, 3). Из сказанного следует, что в опытах по фотопроводимости красителей следует применять очень чистый водород, а именно, при давлении водорода в 1 атм, примесь кислорода не должна превышать 0,0001%.

В предварительных опытах мы пользовались водородом, полученным нагреванием палладиевой трубки в пламени спиртовой горелки. Такой химически чистый водород не оказывает влияния на фотопроводимость пленок как катионных, так и анионных красителей, но давление полученного таким способом водорода обычно невелико. Поэтому большие количества водорода мы получали электролитическим способом. Полученный электролизом водород содержит не менее 1% кислорода даже при условии, если в аппарате имеется дополнительный катод, и поэтому такой водород совершенно непригоден для опытов по фотопроводимости красителей. Для удаления кислорода мы медленно пропускали водород через колонки с щелочным раствором пирогаллола, а затем сушили жидким воздухом и пятиокисью фосфора.

Из рис. 1 и 2 видно, что при комнатной температуре чистый водород и при больших давлениях не вызывает ни подавления фотопроводимости катионного красителя (кристаллический фиолетовый, рис. 1, кривая 3), ни роста фотопроводимости анионного красителя (флоксин, рис. 2). По данным Петрикальна, водород при давлении 100 мм (рис. 2) должен был бы вызвать рост фотопроводимости анионного красителя почти в два раза. В наших опытах со свободным от кислорода водородом наблюдалось очень слабое «подавление», вызванное небольшим охлаждением пленки. На рис. 1 показано отсутствие влияния водорода и на проводимость пленки кристаллического фиолетового после выключения света (рис. 1, кривая 4).

Если полученный электролизом водород применять без предварительной его очистки от кислорода («Н₂»), то наблюдаются описанные Петрикальном явления падения (рис. 1, кривая 2 и 4 б) и роста фотопроводимости. Следовательно, свободный от кислорода водород не оказывает влияния на фотопроводимость пленок исследованных красителей. Высокая чувствительность фотопроводимости пленок красителей к кислороду позволяет не только обнаружить кислород в инертном в фотоэлектрическом отношении газе, но и приблизительно оценить его процентное содержание. Что же касается зависимости фотопроводимости от давления кислорода, то для анионных красителей, а также трипафлавина, отличающихся малой инерционностью, результаты наших измерений удовлетворяют соотношению $\Delta i_p - \Delta i_0 = \frac{ap}{1 + bp}$, где Δi_p и Δi_0 — световые добавки в условиях вакуума и присутствия кислорода при давлении p ; a и b — постоянные (3, 4). Эта зависимость может не соблюдаться, если наряду с адсорбцией имеют место фотохимические процессы. Для ка-

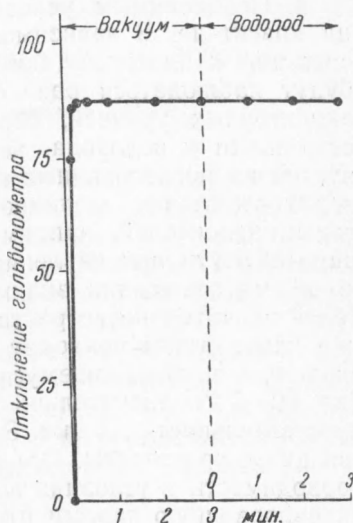


Рис. 2. Фотопроводимость флоксина в условиях вакуума и в присутствии чистого водорода, $p_{H_2} = 100$ мм

тионных красителей, обычно обладающих значительной инерционностью, установить зависимость от давления кислорода не представляется возможным.

Как показали наши опыты, абсолютно сухие пары бензола и толуола также не оказывают влияния на фотопроводимость красителей. Заметим, однако, что В. И. Ляшенко⁽⁵⁾ наблюдал влияние паров бензола на фотопроводимость закиси меди. Если бензол в этих опытах был абсолютно сухой, то придется допустить, что условия адсорбции неполярной молекулы бензола на органических и неорганических полупроводниках неодинаковы*. Влияние азота нами не исследовалось, так как оно не представляло для нас большого интереса, но имеются основания думать, что и азот не будет оказывать влияния.

4. Необходимым условием активности газа является его адсорбция на красителе. В зависимости от свойств адсорбированной молекулы — сродства к электрону, химической или фотохимической активности — будут наблюдаться различного рода явления: создание донорных или акцепторных уровней, образование фотопродуктов и т. д. Отсутствие активности у водорода, вероятно, объясняется тем, что он не адсорбируется на исследованных красителях. В пользу такого утверждения говорит следующее сделанное нами наблюдение. Фотопроводимость некоторых красителей, например фуксина и феносафранина, активируется парами ртути при давлении 0,002 мм. Эта активация состоит в том, что во время освещения видимым светом фотопроводимость пленок красителей значительно возрастает в присутствии паров ртути. Вымораживание паров ртути приводит к медленному возврату фотопроводимости к значению, наблюдавшемуся в условиях вакуума. Небольшое нагревание (до 60—70°) значительно ускоряет процесс восстановления начальной чувствительности пленки. Это свидетельствует о том, что ртуть прочно связана с красителем. Все газы и пары, оказывающие влияние на фотопроводимость в условиях вакуума, оказывают аналогичное влияние и на активированную парами ртути фотопроводимость. Водород не оказывает никакого влияния и на активированную ртутью фотопроводимость, что свидетельствует о том, что он не в состоянии вытеснить ртуть из пленки.

Поступило
26 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Petrikaln, Zs. phys. Chem., B, 10, 9 (1930). ² А. Т. Вартамян, ЖФХ, 20, 1065 (1946). ³ А. Т. Вартамян, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 169 (1952). ⁴ А. Т. Вартамян, ЖФХ, 24, 1361 (1950). ⁵ В. И. Ляшенко, ДАН, 87, 33 (1952).

* Пары воды оказывают сильное влияние на фотопроводимость тонких образцов закиси меди⁽⁵⁾.