

УДК 541.14 : 541.13

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ГРАНИЦЕ
МЕТАЛЛ — ЭЛЕКТРОЛИТ**

Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий и В. А. Бендерский

Фотоэлектрохимия является новым направлением в физической химии, открывающим ряд возможностей в исследовании строения межфазной границы, энергетики электронов в растворах, механизма фотоэмиссии и кинетики быстрых химических реакций в растворах, инициируемых сольватированными электронами.

Библиография — 110 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1511
II. Методика исследования	1512
III. Общие закономерности фотоэмиссии в растворы электролитов и фотоионизация поверхностных донорно-акцепторных комплексов	1514
IV. О первичности закона «пяти вторых» и функции распределения сольватированных электронов	1520
V. Туннельное прохождение эмиттированными электронами потенциального барьера на границе фаз	1523
VI. Фотоэмиссия из металла в раствор электролита как метод исследования быстрых химических реакций	1525
VII. Работа выхода электрона из металлов в полярные растворители	1528
VIII. Многофотонная фотоэмиссия из ртути в растворы электролитов и импульсный разогрев раствора	1529
IX. Перенос заряда через границу электрод — раствор при фотохимических реакциях в растворе	1530

I. ВВЕДЕНИЕ

Возникновение фототоков при освещении межфазной границы электрод — раствор электролита было отмечено впервые Беккерелем еще в прошлом веке¹. Однако лишь в последние годы, благодаря работам, проведенным в Харуэлле (Англия)²⁻⁴, в Институте химической физики и Институте электрохимии АН СССР⁵⁻¹¹, удалось выяснить элементарные акты, лежащие в основе электродного фотоэффекта.

Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям, возможны следующие элементарные процессы разделения зарядов на границе металл — раствор при ее освещении: 1) фотоэмиссия электронов из металла в раствор электролита; 2) фотоионизация поверхностных донорно-акцепторных комплексов, одним из компонентов которых является электрод; 3) электродные реакции метастабильных частиц, возникающих при взаимодействии фотоэмиттированного электрона с молекулами среды; 4) электродные реакции продуктов фотохимических превращений в растворе.

В реальных системах указанные процессы обычно накладываются друг на друга и их разделение является достаточно сложной экспериментальной задачей.

В настоящем обзоре рассматриваются элементарные процессы фотопереноса заряда через границу металл — электролит: а) в растворах, не поглощающих свет в использованной для возбуждения электрода области спектра; б) в растворах фотохимически-активных редокс-систем, когда свет поглощается раствором красителя.

Изучение электродного фотоэффекта представляет большой теоретический и практический интерес. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов открывает возможности для исследования поведения низко-энергетических электронов в конденсированных средах. Ее характеристики непосредственно связаны с особенностями строения межфазной границы и физико-химическими свойствами раствора.

Фотоэлектрохимический метод обнаружения метастабильных частиц в растворе обладает существенно более высокой чувствительностью, чем оптические и радиационные методы.

II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Электродный фотоэффект исследуется тремя методами: постоянного, прерывистого и импульсного освещения. Релаксационные методы, которые дают как величину, так и временные характеристики фотоэффекта наиболее перспективны.

Фототок в цепи электрохимической ячейки при стационарном освещении одного из электродов регистрируется чувствительным гальванометром¹¹ или полярографом¹³. Успех метода определяется тщательностью очистки реактивов, необходимой для уменьшения фарадеевских токов. Прерывистый фототок возникает при модулированном освещении электрода. Для его регистрации Баркер³, применил квадратно-волновой полярограф ($f=225 \text{ Гц}$). Регистрирующая схема при синусоидально-модулированном освещении состоит из узкополосного усилителя сигнала на частоте модуляции и последующего синхронного детектора¹⁰. Вольтамперная кривая фотоэффекта непосредственно регистрируется путем свищирования потенциала (рис. 1, 2). Установка, описанная в¹⁴, позволяет измерять модуль импеданса электрохимической ячейки при синусоидально-модулированном освещении или наложении переменного напря-

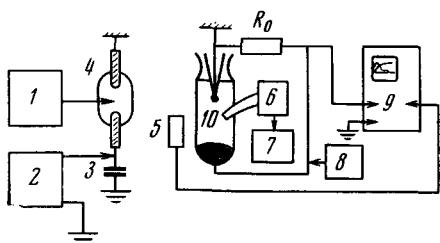


Рис. 1

Рис. 1. Блок-схема импульсной установки: 1 — блок поджига, 2 — блок накачки конденсаторов, 3 — импульсный конденсатор, 4 — импульсная лампа, 5 — фотодиод синхронизации, 6 — электрод сравнения, 7 — схема измерения напряжения рабочего электрода, 8 — блок коммутаторного измерения ёмкости рабочего электрода, 9 — осциллограф, 10 — полярографическая ячейка, R_0 — опорное сопротивление

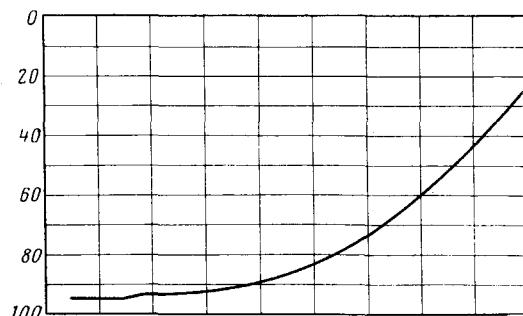
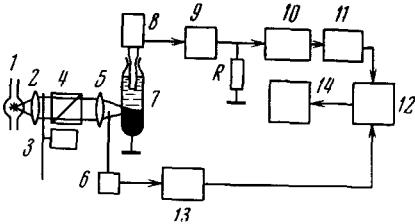


Рис. 2

Рис. 2. Запись фототока при свищировании потенциала. По горизонтальной оси — потенциал, по вертикальной — фототок

Рис. 3. Блок-схема установки с прерывистым освещением: 1 — лампа ДРШ-1000, 2 — кварцевый конденсатор, 3 — модулятор, 4 — призма Грана, 5 — кварцевый конденсатор, 6 — фотодиод, 7 — фотокатод, 8 — поляризующий электрод сравнения, 9 — блок поляризации; 10, 11, 13 — усилители В6-2, 12 — синхронный детектор К3-2, 14 — самописец



жения малой амплитуды. Измерение составляющих фотоимпеданса, предложенное в¹⁵, экспериментально не реализовано.

Импульсная методика впервые была применена Бергом¹⁶. Измерительная схема импульсной установки представлена на рис. 3⁸. Фотопотенциал, снимаемый с опорного сопротивления, включенного последовательно в цепь ячейки, регистрируется на экране двухлучевого осциллографа. По второму каналу осциллографа регистрируется форма импульса света (рис. 4).

Для получения мощных световых потоков в видимой и ультрафиолетовой областях используются ртутные или ксеноновые лампы. Удобным источником света являются лазеры^{9, 17}.

Анализ эквивалентной схемы ячейки и цепи поляризации (рис. 5) показывает, что измеряемый сигнал $V_\phi(t)$ связан с фототоком $I_\phi(t)$, протекающим через границу раздела соотношением:

$$V_\phi(t) = \exp(-t/RC) \int_0^t 1/C I_\phi(t') \exp(t'/RC) dt' \quad (1)$$

где t — время, R — сопротивление цепи, C — емкость двойного электрического слоя исследуемой границы ($\sim 16 \text{ мкФ/см}^2$).

При импульсных измерениях величина опорного сопротивления подбирается так, чтобы RC было много больше длительности импульса фототока. В этом

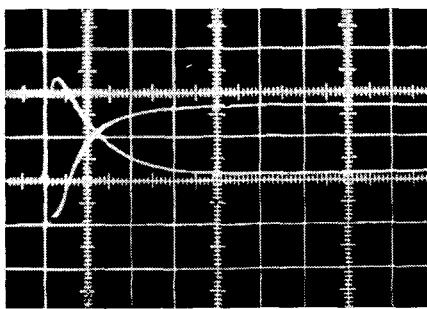


Рис. 4. Осциллограмма сигнала фототоком $V(t)$ — (верхняя кривая) и вспышки света $L(t)$ — (нижняя кривая). По горизонтальной оси развертки — 200 мксек/см. По вертикали — 1 мв/см

сия импульс света. В случае модулированного и стационарного освещения обычно измеряется величина $V_\phi(t) = I_\phi(t) \cdot R$. Такой режим соответствует условию $\omega_m RC \ll 1$ (ω_m — частота модуляции). Для капельного электрода указанное условие выполнено при $R \leq 500 \text{ ом}$ и $\omega_m \leq 10^3 \text{ гц}$. Анализ погрешностей измерений, проведенный в работе²⁰, показал, что в

случае: $V_\phi(t) = \int_0^t C^{-1} \cdot I_\phi(t') dt'$, т. е.

измеряемый фотопотенциал пропорционален заряду перешедшему через межфазную границу. Для капельного ртутного электрода, который является очень удобным фотокатодом, указанное условие для импульсов длительностью $10^{-5} - 10^{-3}$ сек. выполняется при $R \geq 10^5 \text{ ом}$. Емкость, необходимая для вычисления заряда, определяется коммутаторным методом¹⁸.

В дифференциальном методе Делахея¹⁹ измеряется разность потенциалов двух идентичных ртутных электролов, один из которых находится в темноте, а на другой подается

стационарном режиме ошибки измерений составляют 3—4 %, а в импульсном методе — 7—8 % в диапазоне времен импульсов $10^{-6} \div 10^{-7}$ сек. Точность импульсного метода может быть существенно увеличена применением запоминающих осциллографов и амплитудно-временных анализаторов микросекундного диапазона²¹.

Весьма перспективным для исследования релаксационных явлений при фотоэмиссии является применение стробоскопических источников света (в том числе, импульсных газовых лазеров) в сочетании с накопителями сигналов²².

В работе²² граница электрод — раствор освещалась импульсами азотного лазера ($\lambda = 3371 \text{ \AA}$) длительностью 20 нсек на уровне 0,35. Временное разрешение установки составляло 10 нсек. Во избежание медленных ($10^{-7} \div 10^{-5}$ сек) изменений сигнала, обусловленных электрокапиллярными явлениями, вместо капельного ртутного электрода в этих экспериментах использовался амальгамированный торец золотой проволоки ($s = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$). Для согласования сигнала со входом измерительного устройства, величина измерительного сопротивления была уменьшена до 150 ом. Постоянная цепи интегрирования ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ сек.) позволяла исследовать процессы протекающие в интервале $10^{-8} \div 10^{-5}$ сек. Частота повторения импульсов лазера составляла 50 гц.

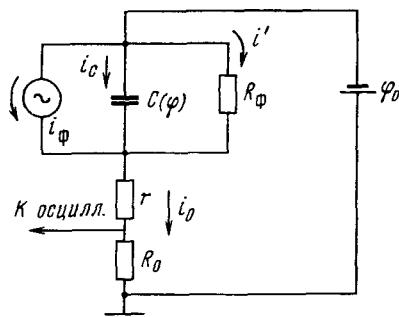


Рис. 5. Эквивалентная схема электрохимической ячейки при протекании фототока

использовался амальгамированный торец золотой проволоки ($s = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$). Для согласования сигнала со входом измерительного устройства, величина измерительного сопротивления была уменьшена до 150 ом. Постоянная цепи интегрирования ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ сек.) позволяла исследовать процессы протекающие в интервале $10^{-8} \div 10^{-5}$ сек. Частота повторения импульсов лазера составляла 50 гц.

III. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОЭМИССИИ В РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ФОТОИОНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Впервые представление о катодном фототоке при УФ-облучении растворов индифферентных электролитов, как об эмиссии электронов из электрода в раствор было введено Баркером². Работам Баркера предшествовали гипотезы поверхностного донорно-акцепторного комплекса Гейровского²³⁻²⁷ и «горячего электрода» Берга²⁸⁻³³ — пионеров исследования электродного фотоэффекта. Гейровский считал причиной возникновения фототока ионизацию поверхностного донорно-акцепторного комплекса, одним из компонентов которого является электрод, другим — растворитель или растворенное вещество. При поглощении кванта света комплекс переходит в возбужденное состояние. Направление переноса электрона, т. е. знак фототока, зависит от относительного положения уровней энергии комплекса, причем уровень энергии электрода определяется его потенциалом ϕ . Основой для гипотезы Гейровского послужило наблюдение анодных фототоков при $\phi > \phi_{\text{т.н.з.}}$, где $\phi_{\text{т.н.з.}}$ — потенциал точек нулевого заряда, в растворах ряда органических веществ со структурной группой $\text{O}=\text{X}$ в молекуле. В настоящее время образование



поверхностных донорно-акцепторных комплексов установлено в растворах некоторых веществ лишь при $\phi > \phi_{\text{т.н.з.}}$ ¹⁰.

Согласно Бергу, в результате фотовозбуждения электронов металла разряд ионов электролита происходит при более положительных потенциалах. Такая гипотеза была высказана еще раньше Боуденом³⁴, кото-

рый наблюдал снижение перенапряжения водорода на освещаемом электроде. Учитывая, однако, что время релаксации заряда в металле короче 10^{-16} сек.³⁵, этот механизм представляется маловероятным.

Обоснование гипотезы Баркера связано с детальным исследованием спектральных и вольтамперных характеристик электродного фотоэффекта, поскольку такие свойства как пропорциональность интенсивности света, безинерционность, наличие красной границы фотоэффекта, описываются каждой из этих моделей. Подробно этот вопрос будет обсужден ниже.

Фотоэмиссию из металлов в растворы электролитов можно разбить на три этапа: а) взаимодействие фотона с электронами проводимости металла и прохождение электронами потенциального барьера на границе фаз; б) термализация и сольватация эмитированного электрона в среде; в) химические и электродные реакции сольватированного электрона, а также продуктов его взаимодействия с молекулами акцепторов, присутствующих в растворе.

Первый этап фотоэмиссии, в отличие от фотоэмиссии в вакуум, имеет ряд особенностей, связанных с резким падением потенциала в двойном электрическом слое, на расстоянии (в концентрированных растворах электролитов) менее 10 Å от электрода и кулоновской экранировкой эмитированного электрона относительно сил изображения.

Наличие двойного электрического слоя на межфазной границе изменяет эмиссионные свойства металлического электрода, поскольку возникает возможность туннельного прохождения эмитированными электронами плотной части двойного электрического слоя; это, в свою очередь, приводит к снижению работы выхода металла на величину приложенного потенциала. Эффект экранировки (экранируется положительный заряд металла электрода при эмиссии электрона в среду за счет ионов двойного электрического слоя, электрон в растворе экранируется значительно медленнее), согласно Бродскому и Гуревичу⁶, должен привести к замене параболического закона Фаулера^{36, 37} законом «пяти вторых»:

$$I_0 = L\chi(\omega)(h\omega - h\omega_0 - e\varphi)^{5/2} \quad (2)$$

где L — интенсивность света, $\chi(\omega)$ — функция, зависящая от свойств металла и условий поглощения света в металле, h — постоянная Планка, ω — частота подающего света, ω_0 — частота, соответствующая красной границе фотоэффекта, e — заряд электрона, φ — потенциал электрода относительно потенциала точки нулевого заряда (т. н. з.).

Второй этап фотоэмиссии наименее изучен в настоящее время из-за отсутствия данных по дифференциальному сечению рассеяния низкоэнергетических электронов (0,5–3 эВ) в конденсированных средах. Предполагая, что основным механизмом их рассеяния в воде является дипольная релаксация, характеристическое время термализации порядка 10^{-12} – 10^{-13} сек.³⁸. Время гидратации электрона, т. е. перехода его в полярное состояние, составляет $\sim 10^{-12}$ сек.³⁸.

Третий этап фотоэмиссии — электроны после термализации и гидратации могут либо захватиться в растворе акцепторами, либо вернуться на электрод. Процесс захвата сольватированного электрона акцептором, является диффузионным, и его характеристическое время изменяется от 10^{-6} до 10^{-9} сек. в зависимости от концентрации акцептора. В свою очередь молекула, захватившая электрон, может вступить в гомогенную или гетерогенную (электродную) реакции; продукты гомогенной реакции также могут реагировать на электроде. Таким образом, экспериментально наблюдаемый фототок в общем случае зависит от эмиссионного тока I_0 , диффузионного тока возвращения электронов из раствор-

вора I_1 и токов электродных реакций продуктов дальнейшего превращения акцептора захватившего электрон I_{2i} :

$$I = I_0 - I_1 + \sum_i I_{2i}$$

Для уменьшения диффузионного тока возвращения I_1 используются разнообразные акцепторы электронов в растворе, как нейтральные (N_2O , CO , акрилонитрил), так и положительно (H^+) и отрицательно заряженные (NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , CN^- , SeO_3^- , TeO_4^- и др.)^{2, 27}.

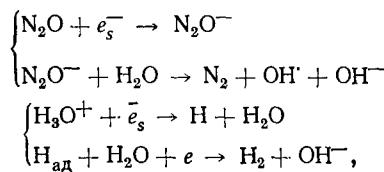
В простейшем случае отсутствия вторичных реакций стационарную задачу Баркер решил методом эквивалентных цепей³, для синусоидального-модулированного освещения в работе³⁹ и для импульсного — в²⁰. На основе решения нестационарного уравнения диффузии наблюдаемый фототок при временах освещения, превышающих время возвращения сольватированных электронов и их захвата акцептором (по оценкам это время короче 10^{-6} сек.) равен:

$$I = L(t) \int_0^\infty f(x) \left\{ 1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{k}{D_s}} x \right) \right\} dx \quad (3)$$

При этом $I_0 = L(t) \int_0^\infty f(x) dx$, $L(t)$ — интенсивность возбуждающего света, $f(x)$ — функция источника сольватированных электронов, x — расстояние от электрода, k — константа скорости реакции взаимодействия сольвагированного электрона с молекулой акцептора, c — концентрация акцептора, D_s — коэффициент диффузии сольватированного электрона.

В реальных системах на фотоэмиссионный ток обычно накладывается ток электродных реакций продуктов присоединения электронов к молекулам акцептора и их превращений в растворе. Это может привести к искажению вольтамперной зависимости $I(\varphi)$, поскольку в общем случае константа скорости электродной реакции зависит от φ . Однако, если электродные реакции продуктов в исследуемой области не зависят от φ , то $I(\varphi)$ будет определяться вольтамперной характеристикой $I_0(\varphi)$ и характером изменения функции источника от потенциала.

Такая ситуация реализуется для акцепторов N_2O и H_3O^+ (для протонов при $\varphi < -0,6$ в *), когда перенос второго электрона на границе электрод — электролит осуществляется за счет восстановления гидроксильного радикала или атомарного водорода, в результате чего эмиссионный ток просто удваивается.



где e_s — сольватированный электрон. N_2O и H_3O^+ послужили для выяснения закономерностей фотоэмиссии в растворах электролита.

В ранних работах^{40, 41}, а также Гейровским²⁷ вольтамперные и спектральные характеристики электродного фотоэффекта обрабатывались в координатах $(\lg Q, \varphi)$ и $(\lg Q, h\omega)$, а Баркером³ и Делахеем¹⁷, которые не делали принципиального различия между фотоэмиссией в вакуум и в

* Все потенциалы, если специально не оговорено, даны относительно насыщенного каломельного электрода.

раствор электролита, в координатах $(Q^{1/2}, \varphi)$ и $(Q^{1/2}, \hbar\omega)$. (Здесь Q — эмиттированный заряд). В обоих случаях экспериментальные данные можно было аппроксимировать прямой линией лишь в ограниченной области потенциалов. Более общая закономерность — закон «пяти вторых» была впервые обнаружена в работах^{8, 20} для фотоэмиссии из ртути в области длин волн 250—450 нм при потенциалах до $-0,7$ в относительно т. н. з. в растворах кислот и до $-1,5$ в т. н. з. в нейтральных и

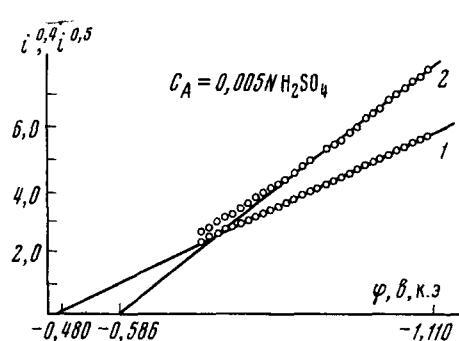


Рис. 6. Вольтамперная характеристика фотоэффекта в $0,005\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,495\text{ N K}_2\text{SO}_4$; $\lambda = 405$, 1 — $I^{0,4}(\varphi)$; 2 — $I^{0,5}(\varphi)$

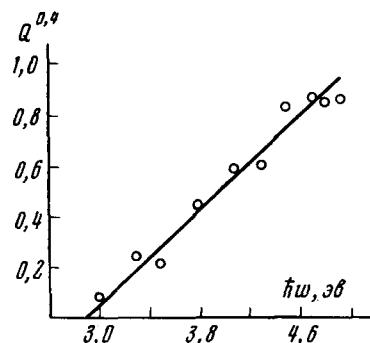


Рис. 7. Спектральная характеристика фотоэффекта в $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; $\varphi = -0,8$ в

щелочных растворах с закисью азота в качестве акцептора. Было показано, что вольтамперные характеристики фотоэффекта «спрятываются» в координатах $Q^{0,4}(\varphi)$ * (рис. 6). При разных концентрациях акцептора и постоянной ионной силе раствора, прямые пересекаются в одной точке на оси потенциалов.

В настоящее время линеаризация вольтамперной характеристики фотоэмиссии в координатах $I^{0,4}(\varphi)$ или $Q^{0,4}(\varphi)$ показана и другими авторами^{11, 42}. Спектральная зависимость фотоэффекта достаточно хорошо укладывается на линейную зависимость в координатах $Q^{0,4}(\hbar\omega)$ (рис. 7). Вольтамперные кривые, снятые при разных $\hbar\omega$, отсекают на оси потенциалов отрезки $\Delta\varphi$, пропорциональные изменению энергии кванта света $\Delta\hbar\omega$, коэффициент пропорциональности равен единице. Отношение $\Delta\hbar\omega/\Delta\varphi$, полученное также Баркером³ (величины 2÷3, найденные в²⁷, вероятно связаны со вторичными реакциями, которые не учитывались) означает, что коэффициент прозрачности барьера слабо изменяется в пределах плотной части двойного электрического слоя, что оправдывает исходное предположение теории Бродского — Гуревича о линейной зависимости красной границы фотоэмиссии от потенциала электрода. Исследование частотной зависимости фотоэмиссии путем изменения $e\varphi$ соответственно изменению $\hbar\omega$, так чтобы энергия эмиттированных электронов $\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi$ оставалась постоянной, позволяет выяснить вид функции $\chi(\omega)$ в (2), не зависящей от среды, в которую происходит фотоэмиссия, а определяемой законами поглощения света в металле. Отметим, что при фотоэмиссии в вакуум за счет зависимости порогового множителя от частоты, постановка такого эксперимента принципиально невозможна. Зависимость $\chi(\omega)$, измерен-

* Отклонения от соотношения (2) в припороговой области, наблюдавшиеся в²² для длин волн 436÷579 нм, вероятно, обусловлены тепловыми возбуждениями в металле, приводящими к увеличению фототока по сравнению с (2). Вид порогового множителя

при $\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi}{kT} \sim 1$ дан в работе⁶.

ная в²², представляет собой кубическую гиперболу (рис. 8): $\chi \sim \frac{1}{\omega^3}$. Этот результат согласуется с теорией фотоэмиссии в предположении, что амплитуда E — вектора световой волны на поверхности металла не имеет особенностей.

При энергии эмиттируемых электронов 1 эв и энергии возбуждающих фотонов 3,52 эв квантовый выход фотоэмиссии равен $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$. Эта величина квантового выхода электродного фотоэффекта согласуется с квантовым выходом фотоэмиссии в вакуум из металлов с работой выхода 3,2—3,4 эв при одинаковой энергии эмиттируемых электронов⁴³.

Работа выхода из ртути в воду W_0 , рассчитанная из спектральных и вольтамперных изменений на основании (3), составляет $3,2 \pm 0,05$ эв (акцептор H_3O^+) и $3,13 \pm 0,05$ эв (акцептор N_2O).

К полученному значению близки величина W_0 , предсказанная Фрумкиным из термодинамических данных⁴⁴ и «квант света, вызывающий появление фототока в т. н. з.», измеренный Гейровским с акцепторами N_2O и H_3O^+ ²⁷.

Искажение вольтамперных характеристик фотоэффекта для ряда акцепторов, по сравнению с описанными выше для N_2O и H_3O^+ , связано с зависимостью от потенциала скорости электродных реакций продуктов захвата электронов акцепторами^{3, 45}.

Как показано в⁴⁵, характер вольтамперной кривой и форма осциллограммы фотопотенциала $V(t)$ в присутствии акцепторов-анионов зависит не только от Ψ -потенциала, но также от концентрации акцептора, ионной силы и pH раствора. Если химические превращения акцептора, захватившего

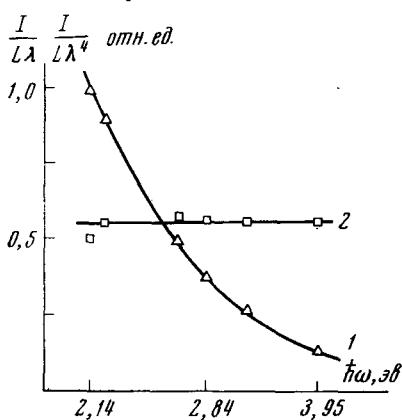


Рис. 8. Частотная зависимость тока фотоэмиссии из ртути в 0,1 M растворе KCl , акцептор — N_2O . $1 — I/L\lambda$, $2 — I/L\lambda^4$, λ — длина волны возбуждающего света. Измерено при постоянстве $\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi = 0,5$ эв

электрон, достаточно медленны по сравнению с временем освещения, $V(t)$ не повторяет интеграл вспышки.

Так в 1 M растворах NaNO_3 , KIO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ вольтамперные кривые имеют S-образную форму: в области достаточно отрицательных потенциалов экспериментальные точки укладываются на прямые $Q^{0,4}(\varphi)$, экстраполяция которых дает смещение порогового потенциала $\Delta\varphi_b$ по отношению к 3,2 эв: отрицательное $\Delta\varphi_b = -0,4$ в для NaNO_3 и $-1,1$ в для $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или положительное $\Delta\varphi_b = 0,5$ в для KIO_3 (рис. 9, 10, 11). Однако в условиях, когда вкладом в фототок вторичных реакций можно пренебречь (концентрация акцептора $10^{-3} \div 10^{-4} M$ или среда щелочная) зависимости $Q^{0,4}(\varphi)$ линеаризуются, а величина работы выхода близка к 3,2 эв. В растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ наряду с катодным фототоком при отрицательных потенциалах наблюдается анодный фототок при $\varphi > \varphi_{\text{т.н.з.}}$, причем в области потенциалов между ними фотоэффект практически отсутствует. Особенностью растворов KIO_3 является наличие катодного фототока в области потенциалов положительнее порога фотоэмиссии.

Наличие анодного фототока в растворах оксалата, а в растворах иодата катодного фототока при потенциалах более положительных, чем пороговый потенциал, связано с образованием поверхностного донорно-акцепторного комплекса. Этот процесс становится возможным при

$\varphi > \varphi_{т.н.з.}$, когда в двойном электрическом слое резко увеличивается концентрация IO_3^- или $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Анодный фототок обусловлен фотопереносом заряда к электроду от аниона оксалата, обладающего пониженным потенциалом ионизации, а катодный фототок — фотопереносом заряда от металла к аниону иодата, обладающему высоким сродством к электрону.

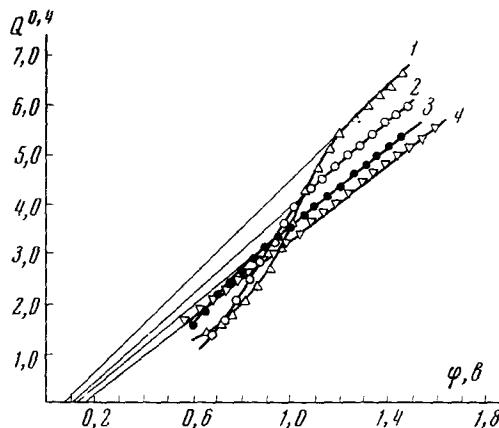


Рис. 9

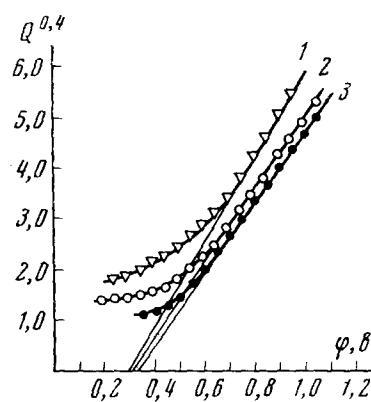


Рис. 10

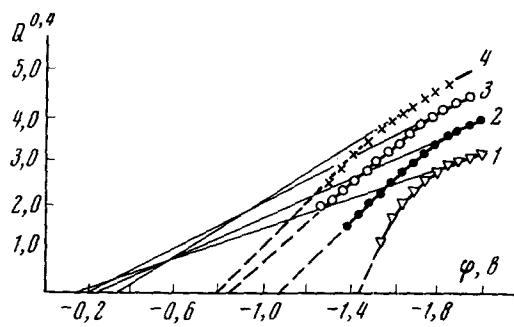


Рис. 11

Рис. 9. Зависимость эмиттированного заряда от потенциала электрода в растворах NaNO_3 : 1 — 1 M; 2 — 10^{-1} M ; 3 — 10^{-2} M ; 4 — 10^{-3} M ($\lambda = 355 \text{ нм}$)

Рис. 10. Зависимость эмиттированного заряда от потенциала электрода в растворах KIO_3 : 1 — 10^{-1} M ; 2 — 10^{-2} M ; 3 — 10^{-3} M ($\lambda = 355 \text{ нм}$)

Рис. 11. Зависимость эмиттированного заряда от потенциала электрода в растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1 — 1 M; 2 — 10^{-1} M ; 3 — 10^{-2} M ; 4 — 10^{-3} M ($\lambda = 355 \text{ нм}$)

Этот вывод был сделан при исследовании поляризационной селективности, которая является важной особенностью поверхностиного фотоэффекта. Этот эффект, связанный с поляризованным поглощением света в металлах, следует из условия сохранения импульса, которое выполняется для поверхностиного фотоэффекта, только в направлении, перпендикулярном поверхности⁴⁶. Напротив, в модели фототока, связанный с ионизацией поверхностных комплексов, поляризационная селективность представляется маловероятной, так как энергия связи в комплексе сравнима с энергией молекулярных колебаний и его образование приводит к смешиванию колебательных состояний различной симметрии⁴⁷.

Поляризационная селективность электродного фотоэффекта была предсказана в работе⁶ и экспериментально обнаружена в¹⁰. Для всех исследованных растворов (акцепторы H_3O^+ , N_2O , анионы) в области отрицательных потенциалов наблюдалось уменьшение фототока с уменьшением величины нормальной составляющей электрического поля. Поляризационное отношение в зависимости от угла падения света на фотокатод составляет 2,5—7 (рис. 12).

Поскольку для линейного фотоэффекта $j \sim E_{\parallel}^2 = E_0^2 \sin^2 \theta \cos^2 \psi$ (θ — угол падения, ψ — угол поляризации вектора электрической составляющей электромагнитного поля световой волны E в плоскости падения, j — фототок), его угловая зависимость описывается соотношением:

$$j = j_0 \sin^2 \theta \cos^2 \psi, \quad (4)$$

которое удовлетворительно выполняется для наблюдаемой поляризационной зависимости.

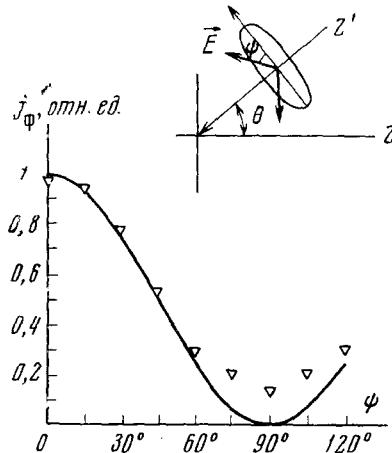


Рис. 12

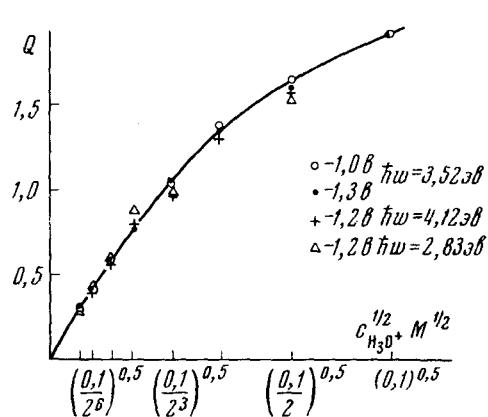


Рис. 13

Рис. 12. Поляризационная зависимость фотоэффекта в $0,1 \text{ N } \text{K}_2\text{SO}_4$ ($\varphi = -1,4 \text{ в}$) z — нормаль к поверхности электрода, θ — угол падения световой волны, E — вектор электрической составляющей электромагнитного поля световой волны, ψ — угол поляризации в плоскости падения (z , z'), j_{ϕ} — измеряемый фототок, ∇ — экспериментальные точки, сплошная линия — $\cos^2 \psi$

Рис. 13. Зависимость величины эмиттированного заряда от концентрации акцептора H_3O^+ для разных φ и $\hbar\omega$. Масштаб Q выбран так, чтобы были совмещены экспериментальные точки при максимальной концентрации акцептора ($c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,1 \text{ N}$, крайняя правая точка)

Поляризация катодных фототоков наблюдалась и в растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в то время как для анодных фототоков в этих растворах поляризационная селективность практически отсутствует.

Поляризационная селективность катодного фототока доказывает, что причиной фотоэффекта действительно является фотоэмиссия электронов из металла в раствор. Напротив, отсутствие селективности анодных фототоков означает, что фотоэффект при $\varphi > \varphi_{\text{т.п.з.}}$ обусловлен фотопереносом в поверхностном комплексе электрона к металлу от аниона оксалата, обладающего пониженным потенциалом ионизации.

IV. О ПЕРВИЧНОСТИ ЗАКОНА «ПЯТИ ВТОРЫХ» И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Наблюдаемое качественное и количественное соответствие спектральных и вольтамперных характеристик электродного фотоэффекта с теорией фотоэмиссии Бродского — Гуревича⁶ подтверждает эмиссионную природу явления, однако еще не является доказательством первичности закона «пяти вторых». Действительно, как уже отмечалось выше, экспериментальные зависимости $I(\varphi)$ и $I(\hbar\omega)$ определяются не только ха-

рактеристиками эмиссионного тока, но и характером изменения функции источника сольватированных электронов от энергии эмиттируемых электронов. Поскольку время захвата сольватированного электрона намного превышает время его образования, процесс захвата может быть описан, исходя из начального распределения сольватированных электронов, создаваемого фотоэмиссией. В этом предположении исследование зависимости фототока (или эмиттированного заряда) от концентрации акцептора при различных энергиях фотонов и потенциалах электрода позволяет определить вид указанного распределения при различных начальных энергиях электронов. В работе⁴⁸ исследована зависимость величины заряда, эмиттированного из ртути в раствор электролита при импульсном освещении, от концентрации акцепторов электронов H_3O^+ , NO_3^- , N_2O . В отсутствие вторичных реакций акцепторов, захвативших электрон, экспериментальная зависимость $Q(c)$ связана с функцией источника сольватированных электронов $f(x)$ соотношением (3).

На рис. 13 дана зависимость $Q(c)$ для H_3O^+ при различных φ и $h\omega$. Относительный масштаб для Q выбран так, чтобы совместить экспериментальные значения Q при максимальной концентрации акцептора — $0,1 \text{ M}$.

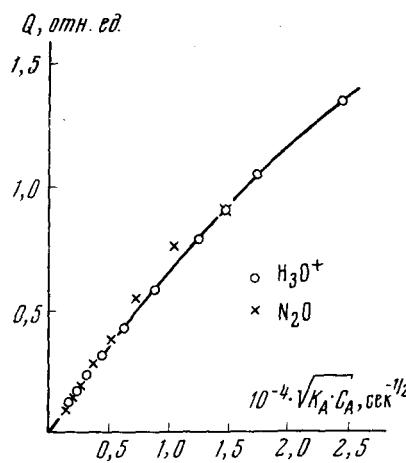


Рис. 14. Зависимость величины эмиттированного заряда от параметра \sqrt{kc}

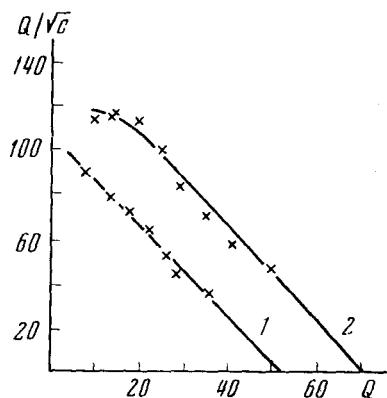


Рис. 15. Зависимость $\frac{Q}{Vc}$ (Q) для H_3O^+ . Постоянная ионная сила (1 N) поддерживалась добавлением Na_2SO_4 . $\lambda = 300 \text{ нм}$. 1 — $\varphi = -1,0 \text{ в}$, 2 — $\varphi = -1,2 \text{ в}$

С точностью до ошибок эксперимента ($\pm 5\%$) результаты измерений описываются одной кривой, т. е. функция источника не зависит от энергии эмиттируемых электронов в области $0,5 \div 1,6 \text{ эв}$. Изменение Q в зависимости от эффективности захвата $(kc)^{1/2}$ для различных акцепторов показывает, что функция источника не зависит и от природы акцептора (рис. 14). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что функция источника конечна при $x=0$ и может быть представлена суммой

$$f(x) = \sum_i \left(\frac{kc}{D_s} \right)^{1/2} e^{-x/x_{0i}} \quad (5)$$

В силу ограниченности интервала измерений $\left(\frac{kc}{D_s}\right)^{1/2}$ в эксперименте, можно определить только основную характеристическую длину распределения x_0 . При экспоненциальной функции источника

$$\frac{Q(c)}{V^c} + Q(c) \sqrt{\frac{k}{D_s}} x_0 = Q_0 \sqrt{\frac{k}{D_s}} x_0 \quad (6)$$

и должна наблюдаться линейная зависимость между $\frac{Q}{V^c}$ и Q .

Соотношение (6) удовлетворительно выполняется при больших значениях Q , т. е. высоких концентрациях акцептора. При $D_s = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ³ и $k = 8,7 \cdot 10^{10}$ из данных для H_3O^+ $x_0 = 16 \text{ \AA}$ (рис. 15).

Однако с уменьшением Q наблюдается отклонение от линейности: для H_3O^+ при $c \leq 5 \cdot 10^{-4} M$, для NO_3^- при $c < 10^{-3} M$. В случае N_2O ($c_{\text{макс}} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) $\frac{Q}{V^c}$ практически не зависит от Q . Причиной отклонения от линейной зависимости $\frac{Q}{V^c}(Q)$, могут быть как уменьшение константы скорости реакции сольватированного электрона с акцептором, что подтверждается радиационно-химическими данными^{49,50}, так и ограниченная применимость приближения (6) для небольших x . При малых концентрациях акцептора, когда основной вклад в Q вносит хвост распределения функции источника, наблюдаемое отклонение от линейной зависимости $\frac{Q}{V^c}(Q)$ говорит о более резком спаде $f(x)$ при больших x по сравнению с (6) при $x_0 = 16 \text{ \AA}$.

Независимость функции источника от энергии эмиттируемых электронов при $0,5 \leq E \leq 1,5 \text{ эв}$ подтверждается также тем, что вольтамперные кривые при различных концентрациях акцептора наилучшим образом описываются законом «пяти вторых». Полученные данные позволяют сделать вывод о первичном характере экспериментально наблюдаемого закона «пяти вторых», т. е. о справедливости модели фотоэмиссии в растворе электролита Бродского — Гуревича⁶. Этот вывод имеет большое значение также и для МДМ структур (металл — диэлектрик — металл), модель фотоэмиссии в которых близка по характеру к фотоэмиссии в растворы электролитов⁷ и в которых наблюдается отклонение от закона Фаулера^{51—56}.

Расстояние, на которое электрон уходит от электрода — 16 \AA для воды согласуется со средней длиной пробега вторичных электронов при радиолизе водных растворов, где из анализа диффузионной кинетики радиолиза получены величины 16 и 30 \AA ^{57, 58}.

Величина $x_0 = 16 \text{ \AA}$ соответствует тому, что основным механизмом рассеяния энергии низкоэнергетических электронов, являются неупругие взаимодействия. Можно предположить, что рассеяние энергии связано с колебательной релаксацией (для воды энергии колебательных уровней 0,198; 0,474, 0,488 эв)⁵⁹.

Как указано выше, значение x_0 найдено при условии, что захват акцептором происходит после сорвальтации, однако значение x_0 слишком мало, чтобы можно было исключить процесс непосредственного захвата несольватированных «сухих» электронов. Как известно, уравнение диффузии справедливо, если длина свободного пробега, определяемая расщеплением (например, на колебаниях) в условиях теплового равновесия, больше размеров волнового пакета⁶⁰:

$$\lambda = \frac{h}{(3m_0kT)^{1/2}} = 10 \text{ \AA} \quad (7)$$

так что захват «сухих» электронов акцептором и их возвращение на электрод можно рассматривать как диффузионный процесс, только при расстояниях, больших λ , в то время как x_0 сравнимо с λ . Относительный вклад взаимодействий сольватированных и «сухих» электронов с акцептором может быть найден путем исследования кинетики возвращения электронов при временах освещения порядка времени диффузии сольватированных электронов к электроду ($10^{-8} \div 10^{-9}$ сек).

Исследование кинетики интеграла фототока с помощью азотного лазера показывает, что в 1N растворе H_2SO_4 интеграл фототока с точностью эксперимента $\Delta t = 10^{-8}$ сек. совпадает с интегралом импульса света, регистрируемым скоростным фотоумножителем. Этот результат позволяет непосредственно дать верхнюю оценку характеристического расстояния x_0 ; для $\Delta t = 10^{-8}$ сек. $x_0 < 70 \text{ \AA}$.

Согласно⁶¹, протоны не взаимодействуют с «сухими» электронами. Опираясь на данные этой работы, можно предположить, что найденное значение x_0 , по-видимому, относится к сольватированным электронам. При концентрациях протонов ниже 10^{-2} M (1N концентрация фона) на кривой нарастания $V(t)$ появляется медленный участок длительностью 100—150 нсек, составляющий $\sim 20\%$ максимальной амплитуды сигнала. Для растворов N_2O ($C_a \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) такая форма сигнала наблюдается при всех концентрациях акцептора. Природа указанного медленного нарастания требует дальнейшего изучения и, определяется электродными или объемными реакциями продуктов превращения акцептора, либо зависимостью x_0 от концентрации последнего.

V. ТУННЕЛЬНОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ ЭМИТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

Основной особенностью фотоэмиссии в растворы электролитов, по сравнению с фотоэмиссией в вакуум, как указано выше, является линейная зависимость красной границы фотоэффекта от потенциала электрода, обусловленная падением потенциала электрода на расстоянии атомных размеров от поверхности металла. Вследствие этого появляется возможность туннельного прохождения барьера электронами с энергией на $\epsilon\phi$ меньшей работы выхода.

Модель туннельного прохождения хорошо подтверждается при фотоэмиссии в разбавленные растворы электролитов и растворы, содержащие поверхностью-активные вещества. В первом случае, наряду с падением потенциала в плотной части двойного электрического слоя, возникает ψ' -потенциал, действующий на расстоянии десятков и сотен ангстрем, туннельное прохождение которых маловероятно. Таким образом, вместо полного падения потенциала на границе, при фотоэмиссии в разбавленные растворы в (2) должно входить падение лишь в плотной части, через которую туннелируют эмиттированные электроны:

$$I_0 = L(t) \chi (h\omega - h\omega_0 - e\phi + e\psi')^{1/2} \quad (8)$$

и в разбавленных растворах должны наблюдаться отклонения от линейности $Q^{0.4}(\phi)$, определяемые $\psi'(\phi)$.

Соотношение (8) проверялось в растворах сульфата калия с концентрациями от 10^{-1} до 10^{-5} N ¹⁸.

На рис. 16 значения ψ' , согласно (8), соответствующие величине горизонтального смещения кривых $Q^{0.4}(\psi)$ в растворе K_2SO_4 при разбавлении (по отношению к прямой, соответствующей концентрированному раствору и проведенный так, что она пересекается с кривой разбавленных растворов в т. н. з.) сопоставлены с ψ' -потенциалами, рассчитанными по теории Гуи—Чапмана для растворов электролитов без специфической адсорбции. Аналогичные результаты получены в растворах кислот¹⁸.

Вывод о введении в уравнение для фототока поправки на ψ' -потенциал разделяют и авторы работ^{11, 42}, хотя последние считают, что поправка должна быть меньше, чем ψ' .

В разбавленных растворах, содержащих акцептор так же, как и в концентрированных время нарастания фотопотенциала совпадает с длительностью импульса света, а диффузионный ток возвращения сольватированных электронов практически следует за изменением интенсивности света. Однако в отсутствие акцептора форма импульса изменяется: после начального нарастания происходит спад фотопотенциала на 30% примерно за $5 \cdot 10^{-4}$ сек., а затем фотопотенциал спадает

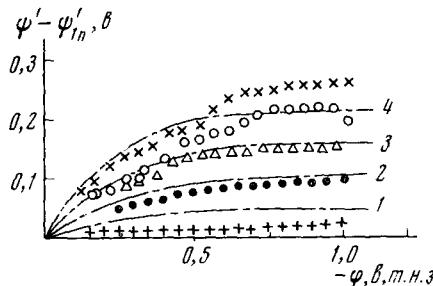


Рис. 16. Смещение вольтамперных кривых в разбавленных растворах по отношению к 1 N K_2SO_4 (акцептор N_2O). Пунктирные кривые соответствуют теоретическому ψ' -потенциалу. 1 — 0,1 N, 2 — 0,01 N, 3 — 0,001 N, 4 — 0,0001 N

с постоянной разряда цепи $RC = 0,1$ сек. Такая форма сигнала связана с запаздыванием возвращения сольватированных электронов на электрод, что позволило определить константу скорости взаимодействия e_s с молекулой воды $2 \cdot 10^3$ сек $^{-1}$, соответствующую литературным данным⁶². Наклон линейных участков зависимости $Q^{0.4}(\psi)$ увеличивается с уменьшением ионной силы раствора, независимо от присутствия или отсутствия акцептора и его природы в отличие от представлений теории ионных реакций в растворах⁶³. Такой результат, очевидно, связан с уменьшением в разбавленных растворах доли возвращавшихся на электрод электронов при размывании функции источника за счет ψ' -потенциала.

Результаты, полученные для растворов специфически адсорбирующихся анионов (Cl^- , Br^- , I^-) с добавками пропилового и бутилового спиртов^{64, 65} согласуются с экспериментами по разбавлению растворов. Вольтамперная характеристика фотоэмиссии линейна в координатах $Q^{0.4}(\psi)$, причем работа выхода не изменяется по отношению к фоновым растворам в отсутствие адсорбции. Длина туннелирования электрона превышает толщину плотной части двойного электрического слоя, в растворе NaF , но она не более 10 Å. В растворах, содержащих поверхностно-активные вещества (п. а. в.), размер молекул которых превосходят 10 Å, зависимости $Q^{0.4}(\psi)$ имеют S-образный характер (рис. 17)⁶⁵.

Функция $\theta(\psi) = 1 - \frac{Q}{(h\omega - h\omega_0 - e\psi) 2,5}$ характеризует отклонение вольтамперной кривой от закона «пяти вторых» коррелирует со степенью заполнения поверхности электрода молекулами п. а. в. (рис. 18), что согласуется с туннелированием электронов через участки поверхности электрода, не занятые адсорбированным веществом. Отметим, что при введении в раствор электролитов п. а. в., следует учитывать влияние адсорбционного ψ' -потенциала на кинетику электродных реакций продуктов взаимодействия сольватированного электрона с акцептором (например с H_3O^+)⁶⁵.

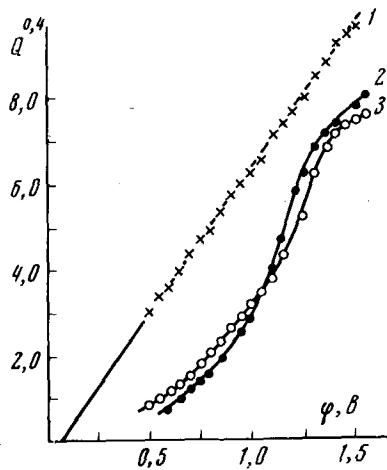


Рис. 17

Рис. 17. Вольтамперные кривые в растворах каприловой и энантовой кислот, 1 — фоновый раствор 0,1 N KF, 2 — 0,1 N KF + 0,01 M $C_9H_{17}COOH$, 3 — 0,1 N KF + 0,01 M $C_6H_{11}COOH$

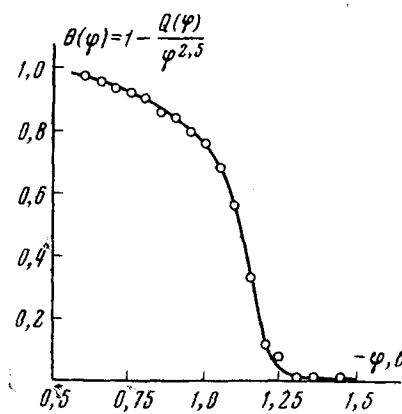


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость коэффициента $K = 1 - \frac{Q}{\Delta\varphi^{5/2}}$ от потенциала электрода в растворе энантовой кислоты

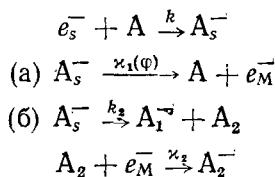
VI. ФОТОЭМИССИЯ ИЗ МЕТАЛЛА В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотоэмиссия из металла в раствор может быть с успехом использована как метод определения скоростей быстрых химических реакций. Такое применение метода фотоэмиссии основывается на возможности разделения (по времени или по характеру зависимости от потенциала электрода) первичного тока фотоэмиссии I_0 и вторичных токов, обусловленных электродными реакциями продуктов превращения в растворе молекул, захвативших эмиттируемые электроны. Поскольку сама фотоэмиссия практически безинерционна ($\tau < 10^{-11}$ сек.), а характеристическое время термализации еще меньше, время наличия первичного тока совпадает с длительностью освещения. Время возвращения сольватированных электронов на электрод по порядку величины равно $x_0^2/D_s \approx 10^{-10}$ сек., так что при длительностях освещения $t \gg x_0^2/D_s$ заряд, накапливаемый в растворе за счет тока фотоэмиссии равен

$$Q = Q_0 \frac{\left(\frac{kc}{D_s}\right)^{1/2} x_0}{1 + \left(\frac{kc}{D_s}\right)^{1/2} x_0} \quad (9)$$

Из (9) следует, что измерение зависимости $Q(c)$ позволяет исследовать реакции захвата электронов. Для этого нужно ограничить экспозицию сверху значением $T = 10^{-8}$ сек., чтобы избежать осложнений, связанных с относительно медленными дальнейшими превращениями акцептора. Эти более медленные превращения продуктов взаимодействия акцептора с электроном можно исследовать и при больших экспозициях. В работах^{66, 67} были исследованы процессы последнего типа, когда в качестве акцепторов электронов служили нитрат и оксалат ионы.

Для необратимого превращения этих акцепторов характерна следующая последовательность реакций:



где A — молекула акцептора, e_s^- — гидратированный электрон, A_s^- — молекула акцептора, захватившая электрон, A_1 и A_2 — продукты превращения молекулы акцептора, захватившей электрон, k — константа скорости взаимодействия

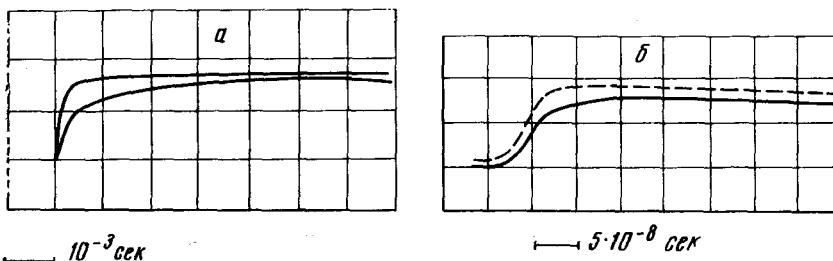


Рис. 19. Осциллограммы фотопотенциала при наличии в растворе реакций, инициируемых эмиттированными электронами. *а* — 1 N NaNO_3 , верхняя и нижняя кривые отвечают $\varphi = -1,0$ и $-1,4$ в соответственно; *б* — 1 N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, пунктиром показано нарастание интеграла импульса света

сольватированного электрона с молекулой акцептора, κ_1 и κ_2 — константы скоростей электродных реакций A_s^- и A_2 , k_2 — константа скорости распада A_s^- (κ_2 в исследуемом диапазоне потенциалов обычно велика и не зависит от φ). Процессы гибели A_s^- в растворе путем распада и окисления на электроде являются конкурирующими и могут быть разделены при варьировании потенциала электрода, что делает возможным решение задачи по частям. В области потенциалов, где κ_1 мала, электродный ток определяется

$$I = I_0 - I_1 + I_{A_2}$$

При $k_2^{-1} \gg \frac{x_0^2}{D}$ заряд, собираемый на электроде в результате электродной реакции частиц A_2 , будет равен:

$$Q_{A_2}(t) = \frac{D_{A_2} \cdot k_2}{2} \int_0^t \exp\left(-\frac{k_2 t'}{2}\right) \left\{ I_0\left(\frac{k_2 t'}{2}\right) - I_1\left(\frac{k_2 t'}{2}\right) \right\} dt' \quad (10)$$

(Здесь I_0 и I_1 — функции Бесселя.)

Из (10) видно, что $Q_{A_2}(t)$ вначале возрастает, а затем стремится к насыщению, причем временная зависимость функции $Q_{A_2}(t)$ определяется константой k_2 . Часть наблюдаемого фототока $I_0 - I_1$ безинерционно следует за интенсивностью возбуждающего света. Это позволяет на фоне наблюдаемого фототока выделить сигнал, связанный с электродной реакцией частиц A_2 и определить k_2 (рис. 19, *а*). Так, время жизни гидратированного аниона NO_3^{2-} относительно его распада, равно $\tau = k_2^{-1} = 10^{-4}$ сек., что согласуется с величиной, полученной методом импульсного радиолиза⁵⁰.

Когда имеют место оба процесса (а) и (б) вольтамперная характеристика наблюдаемого фототока $I = I_0 - I_1 - I_{A_2} + I_{A_1}$ определяется вольтамперной

зависимостью каждого компонента. Для экспоненциальной функции источника $f(x) = \frac{I_0}{x_0} \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)$ в стационарном случае

$$I = \frac{I_0}{x_0} \left\{ \frac{\lambda_1}{(\lambda_0 + \lambda_1) \lambda_0} - \frac{\lambda_1^2 \kappa_1}{[\kappa_1 + (k_2 D_{A_s})^{1/2}] (\lambda_0 + \lambda_1) (\lambda_1 + \lambda_2) (\lambda_0 + \lambda_2)} + \right. \\ + \frac{\lambda_1^2 \lambda_2}{2 (\lambda_0^2 - \lambda_1^2)^2} \left[\frac{(k_2 D_{A_s})^{1/2} - \kappa_1}{(k_2 D_{A_s})^{1/2} + \kappa_1} \cdot \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{(\lambda_1 + \lambda_2) (\lambda_0 + \lambda_2) \lambda_2} + \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\lambda_1 (\lambda_1 + \lambda_2)} - \frac{1}{\lambda_0 (\lambda_0 + \lambda_1)} - \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} - \frac{1}{\lambda_0 \lambda_2} \right] \right\} = I_0 f(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \kappa_1) \quad (11)$$

где

$$\lambda_1 = \left(\frac{k_c}{D_s} \right)^{1/2}; \quad \lambda_2 = \left(\frac{k_2}{D_{A_s}} \right)^{1/2}; \quad \lambda_0 = x_0^{-1}$$

Поскольку λ_0 и λ_2 могут быть определены на основании (9) и (10) сопоставление экспериментальной функции $\theta(\varphi) = Q(\varphi) (\Delta\varphi)^{-5/2}$, характеризующей отклонение от закона «пяти вторых», с теоретической функцией $f(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \kappa)$ (сплошная линия) и экспериментальной функции $\theta(\varphi) = Q(\varphi) (\Delta\varphi)^{-5/2}$, характеризующей отклонение от закона «пяти вторых».

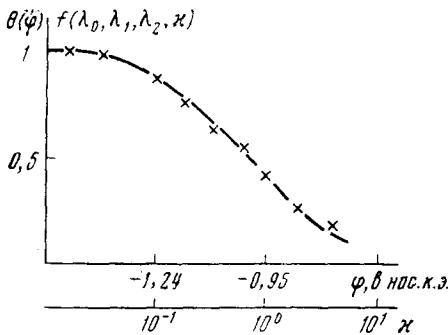


Рис. 20. Сопоставление теоретической $f(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \kappa)$ (сплошная линия) и экспериментальной $\theta(\varphi)$ функций

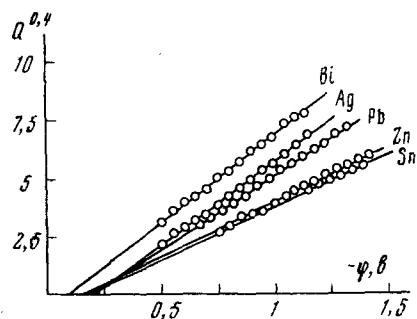


Рис. 21. Зависимость эмиттированного заряда Q от потенциала φ для металлов ($0,1 \text{ N NaF} + \text{N}_2\text{O}$; $\lambda = 355 \text{ нм}$)

теризующей отклонение от закона «пяти вторых», с теоретической функцией $f(\lambda_0, \dots, \kappa_1)$ позволяет оценить параметры электродной реакции A^- . На рис. 20 представлены функция $f(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \kappa)$ в зависимости от параметра κ для $\lambda_0 = 10^6 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_1 = 1,7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_2 = 1,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и экспериментальная функция $\theta(\varphi) = Q(\varphi) (\Delta\varphi)^{-5/2}$, характеризующая отклонение от закона «пяти вторых». Сравнение теоретической и экспериментальной кривых позволило определить коэффициент переноса $\alpha = 0,2$ и константу

$$A = \ln k_s + \frac{\alpha e}{kT} \varphi_p = -7,6$$

Функция $\theta(\varphi)$ в растворах оксалата также представляет S-образную кривую с потенциалом перегиба около $-1,65 \text{ в}$ в 1N растворе. Появление S-образности, как и в случае NO_3^- связано с окислением на электроде иона CO_2^- , образующегося при захвате анионом оксалата эмитированного электрона²⁷. Образующийся ион CO_2^- окисляется на электроде, а при $\varphi < -1,7 \text{ в}$, когда константа скорости электродной реакции мала, претерпевает химические превращения в растворе. Поскольку в

этой области потенциалов не наблюдалось изменения осциллограммы, можно указать лишь верхний предел времени жизни гидратированного аниона $C_2O_4^{3-}$ $\tau < 5 \cdot 10^{-6}$ сек. Изменения кинетики интеграла фототока с помощью азотного лазера дали величину $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ сек. (рис. 19, б).

VII. РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ МЕТАЛЛОВ В ПОЛЯРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ

В работах^{68, 69} измерялась работа выхода электрона в воду для 17 металлов: Hg, Zn, Cd, Pb, Tl, Ga, Sn, Bi, Al, In, Sb, Pt, Ni, Fe, Cu, Ag, Au. Для металлов с достаточно широкой областью идеальной поляризумости Bi, Ag, Pb, Zn, Sn, Sb, Hg, зависимость $Q^{0,4}(\phi)$ линейна во всем рабочем диапазоне потенциалов (рис. 21). Для других металлов область линейности сужается. Для всех металлов потенциал экстраполяции относительно электрода сравнения одинаков и находится в пределах 0,10 в ($0,15 \pm 0,1$ в нас. к. э.). Такой же вывод был сделан для амальгам In и Tl в работе¹¹.

ТАБЛИЦА 1

Металл	Работа выхода	Металл	Работа выхода
Cd	2,70	Tl	2,87
Zn	2,77	In	2,90
Ag	2,77	Ga	2,90
Pb	2,91	Al	3,00
Sn	2,94	Ni	3,25
Bi	2,97	Fe	3,02
Hg	3,15	Sb	2,82
Cu	3,46	Pt	3,50
Au	3,72		

литературных значений т. н. з.)⁷⁰ представлены в табл. 1.

Для большинства металлов разница работ выхода в воду и вакууме лежит в пределах $1,35 \pm 0,15$ эв.

На рис. 22 приведена зависимость между работами выхода в воду и потенциалами точек нулевого заряда относительно нормального водородного электрода (н. в. э.) для ряда металлов. (Значения потенциалов т. н. з. ϕ_0 для этих металлов определены достаточно надежно).

Указанная зависимость описывается уравнением

$$\phi_0 = h\omega_0 - 3,44 \quad (12)$$

Уравнение фактически представляет соотношение для перехода от условных значений потенциалов относительно н. в. э. к энергиям отрыва электрона, относимым к уровню свободного электрона в вакууме. Константу, равную работе выхода при потенциале водородного нуля, можно рассматривать как величину стандартного водородного потенциала в электронвольтах.

Следует отметить, что определение работы выхода из металлов в растворы электролитов методически существенно проще, чем в вакууме, поскольку, как ясно из предыдущего раздела, наличие поверхностных состояний, влияющих на работу выхода в вакууме, не влияет на порог фотоэмиссии в растворы электролитов. По этой причине значения $h\omega_0$ могут быть измерены без проведения тщательной очистки поверхности (при ус-

зуемости Bi, Ag, Pb, Zn, Sn, Sb, Hg, зависимость $Q^{0,4}(\phi)$ линейна во всем рабочем диапазоне потенциалов (рис. 21). Для других металлов область линейности сужается. Для всех металлов потенциал экстраполяции относительно электрода сравнения одинаков и находится в пределах 0,10 в ($0,15 \pm 0,1$ в нас. к. э.). Такой же вывод был сделан для амальгам In и Tl в работе¹¹.

Работы выхода металлов (определенные с использованием ли-

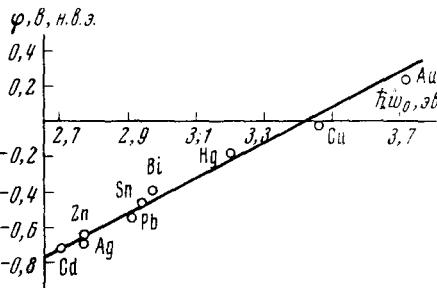


Рис. 22. Зависимость между работами выхода в воду и точками нулевого заряда металлов

ловии, однако, что поглощение света и эмиссия осуществляется из металла).

Для выяснения энергетики процесса фотоэмиссии, наряду с водными растворами электролитов, исследовалась фотоэмиссия в другие полярные растворители: спирты и диметилформамид (ДМФ). Эти растворители характеризуются большей, чем вода, эффективностью захвата молекулами растворителя как эмитированных электронов, так и продуктов взаимодействия последних с акцепторами (Н или OH⁻), что облегчает определение работы выхода. Критериями правильного выбора условий определения работы выхода служили отсутствие искажений

обычной формы осциллограммы фотопотенциала и линейность вольтамперной характеристики в координатах $Q^{0,4}$ (φ). Для спиртов эти критерии выполнялись с акцептором H⁺, а для ДМФ с N₂O в области достаточно отрицательных потенциалов φ < -1,1 в нас. к. э.⁶⁹.

В табл. представлены работы выхода из ртути в эти растворы.

Полученная разница работ выхода в вакуум и в исследованные растворители значительно ниже собственной энергии полярона в этих средах, превышающей 3 эв. Это говорит о том, что за движением эмитированного электрона в момент его вылета в среду успевает следить только электронная часть поляризации, и следовательно, $W_0 - h\omega_0$ должно соответствовать собственной энергии электронного полярона в среде. Инерционная часть поляризации начинает релаксировать лишь после того, как электрон замедляется до тепловой скорости ($\tau \geq 10^{-13}$ сек.). Расчеты энергии электронного полярона ($E = e^2/d (1 - \epsilon_{\infty}^{-1})^{72-74}$, где $d \sim V_0^{1/3}$, V_0 — объем, приходящийся на одну молекулу, ϵ_{∞} — оптическая диэлектрическая проницаемость) коррелируют с экспериментально наблюдаемым уменьшением $W_0 - h\omega_0$ в ряду: вода, спирты, ДМФ.

Таким образом, работа выхода $h\omega_0$ позволяет определить положение зоны проводимости в исследованных растворителях.

VIII. МНОГОФОТОННАЯ ФОТОЭМИССИЯ ИЗ РТУТИ В РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИМПУЛЬСНЫЙ РАЗОГРЕВ РАСТВОРА

При освещении светом с длиной волны, значительно превышающей порог однофотонной фотоэмиссии, наблюдаются два вида процессов: 1) фототоки, связанные с импульсным разогревом приэлектродного слоя раствора⁸; 2) фотоэмиссионные токи, обусловленные многофотонным поглощением света в металле⁹.

На отрицательно заряженной поверхности ртути эмиссионные токи и токи разогрева имеют разные знаки и легко идентифицируются. При освещении светом рубинового лазера ($h\omega = 1,785$ эв) эмитированный заряд $Q \sim L^2$ (L — интенсивность света). Вольтамперная характеристика линейна в координатах $Q^{0,4}$ (φ) (рис. 23). Работа выхода совпадает с работой выхода однофотонного фотоэффекта, если в (2) положить:

$$Q^{0,4} \sim 2h\omega - h\omega_0 - e\varphi \quad (13)$$

Полученные характеристики показывают, что в данном случае фотоэмиссия происходит за счет двухфотонного поглощения света в металле.

ТАБЛИЦА 2
Работы выхода из ртути
в различные растворители

Растворитель	$h\omega_0$, эв	$W_0 - h\omega_0$, эв
H ₂ O	3,15	1,35
CH ₃ OH	3,6	0,90
C ₂ H ₅ OH	3,75	0,75
ДМФ	3,95	0,55

Величина эмитированного заряда ($Q=2,4 \cdot 10^{-7}$ кул/см² при $\varphi=-0,5$ в т. н. з.) согласуется с теорией двухфотонной фотоэмиссии⁷⁵.

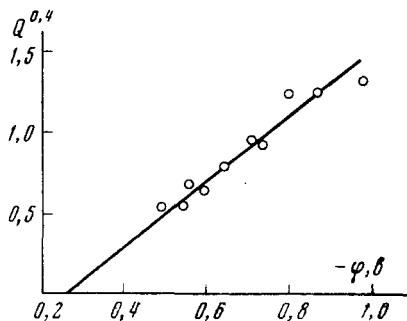


Рис. 23. Зависимость эмитированного заряда от потенциала электрода в 0,1 N HClO₄ при освещении импульсами рубинового лазера

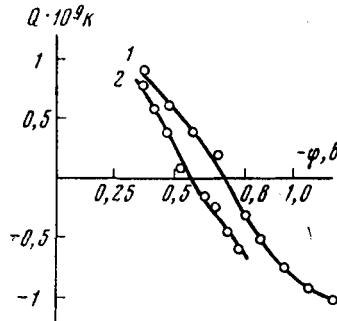


Рис. 24. Зависимость интеграла фототока разогрева от потенциала электрода (0,1 N NaF)
1 — Cd, 2 — Pb

При освещении светом неодимового лазера ($h\nu=1,18$ эв) $Q \sim L^3$, т. е. имеет место трехфотонная фотоэмиссия. Эмитированный заряд равен $Q=8 \cdot 10^{-9}$ кул/см² при $\varphi=-0,5$ в т. н. з.

Температурный градиент изменения потенциала электрода при импульсном разогреве $10^{-3} \div 10^{-2}$ в/град соответствует температурной зависимости емкости двойного электрического слоя ($\frac{1}{C} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T} = 10^{-3} \div 10^{-2}$ в/град)⁷⁶.

ТАБЛИЦА 3
Сравнение принятых значений потенциалов т. н. з. с измеренными методом токов разогрева

Металл	Потенциал смены знака	Принятые значения φ_0 , в ⁷⁰
Hg	-0,19	-0,19
Cd	-0,74	-0,72
Pb	-0,57	-0,56
Bi	-0,42	-0,40
Pt	0,10	0,11—0,19
Sn	-0,52	-0,46
Ag	-0,66	-0,70

Характеристики фототоков разогрева, связанных с уменьшением плотности зарядов в двойном электрическом слое, при освещении межфазной границы импульсами длинноволнового света, могут быть использованы для определения т. н. з. металлов^{8, 77}. В области $\varphi > \varphi_{\text{т.н.з.}}$ фототоки разогрева имеют катодный знак, при $\varphi < \varphi_{\text{т.н.з.}}$ — анодный и в т.н.з. проходят через нуль (рис. 24).

Определенные таким методом потенциалы прохождения токов разогрева через нуль совпадают с имеющимися в литературе данными по т. н. з. исследованных металлов⁷⁷ (табл. 3).

Достоинством метода является его применимость к твердым электродам и непосредственное определение знака заряда поверхности электрода.

IX. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРЕ

До сих пор обсуждался вопрос о фототоках, возникающих при освещении межфазной границы металл — электролит. При этом раствор был индифферентен по отношению к свету, а фототок возникал за счет

эмиссии электронов металла или ионизации поверхностных донорно-акцепторных комплексов, одним из компонентов которых является электрод.

Другой причиной фототока могут быть фотохимические реакции в растворе или на поверхности электрода, в результате которых образуются электрохимически активные частицы: электронно-возбужденные молекулы, радикалы или стабильные молекулы. Поверхностную реакцию практически нельзя отличить от ионизации поверхностного комплекса. Фототоки наблюдались в водных и неводных растворах ряда органических (альдегиды, кетоны⁷⁸⁻⁸⁰, хиноны⁸¹⁻⁸³, красители⁸⁴⁻⁸⁶) и негороднических (ионы металлов переменной валентности⁸⁷) веществ. Такие фото- и электрохимически активные системы представляют большой интерес для изучения биологически важных процессов дыхания и фотосинтеза^{88, 89}, а также для создания преобразователей солнечной энергии в электрическую^{90, 91}. Фотоэлектрохимию как метод исследования первым широко использовал Берг⁹², в работах которого стационарное освещение сочетается с полярографией. Для исследования кинетики появления и гибели генерируемых светом радикалов, Берг использовал решения уравнения диффузии на капельный электрод с учетом фотохимических реакций в растворе и предполагаемых механизмов исчезновения радикалов. Стабильные частицы могут быть идентифицированы полярографически в процессе их накопления⁹²⁻⁹⁵. Анализ кинетических кривых стабильных продуктов фотолиза, построенных на основании полярографических данных, использован для выяснения механизма фотовосстановления хиноидных соединений в водных растворах и природы фотопотенциала в^{96, 97}. S-образная кинетическая кривая необратимых продуктов фотолиза показывает, что их образование происходит через промежуточную стадию, а первичным актом является обратимое фотовосстановление (донор электронов H_2O и OH^-). Линейная зависимость между фотопотенциалом и логарифмом отношения окисленной и восстановленной форм вещества показывает, что потенциал в системе в основном определяется обратимыми продуктами фотолиза⁹⁸.

Берг впервые поставил вопрос об электрохимических методах обнаружения возбужденных состояний⁹⁹. В первых работах⁹⁹⁻¹⁰¹ не удалось наблюдать фототоки, связанные с электродными реакциями возбужденных молекул, что очевидно, объясняется неудачным выбором методики: возбужденные состояния образовывались вдали от электрода и дезактивировались раньше, чем успевали дифундировать к нему. Однако Марикл и Маурер¹⁰² добились успеха, высвечивая растворы рубрена и тетрафенилпорфирина цинка в ДМФ через оптически прозрачный электрод: напыленную на стекло пленку SnO_2 .

Для рубрена в области потенциалов, где темновой ток окислительно-восстановительной реакции рубрена отсутствовал ($E_{1/2}^{ox} = 0,95$ в, $E_{1/2}^{Red} = -1,34$ в нас к. э.) при катодной поляризации сначала наблюдался анодный, затем катодный фототок, причем смена знака происходила при ϕ , соответствующем половине расстояния между $E_{1/2}^{ox}$ и $E_{1/2}^{Red}$. Наблюдаемый фототок был отнесен к окислению или восстановлению на электроде синглета рубрена, энергия которого близка к $E_{1/2} - E_{1/2} = 2,29$ эв¹⁰¹. При высвечивании тетрафенилпорфирина цинка было обнаружено триплетное состояние, поскольку его энергия $E_t < E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{Red}$. Фототоки, обусловленные разрядом возбужденных молекул пирена на полупрозрачном золотом электроде наблюдали авторы¹⁰².

Растворы ароматических углеводородов в аprotонных растворителях, очевидно, являются наиболее удобными объектами для электрохимии возбужденных состояний, так как для них осуществлена обратная

задача: электрохимическая генерация возбужденных состояний (электрохемилюминесценция). Последняя наблюдалась при электролизе на переменном токе (35—400 Гц) рубрена, фенантрена, пирилена, нафтацена, антрацена, 9,10-дифенилантрацена, 9, 10-диметилантрацена, 3,4-бензипирена в растворах ацетонитрила, бензонитрила, ДМФ с инертным (обычно платиновым электродом) и тетрасолями в качестве электролита фона^{103—110}. Фототоки возбужденных ионов в области потенциалов восстановления Ni^{2+} и Co^{2+} наблюдали авторы⁸⁷. Однако в этих работах не учитывался возникающий фотоэмиссионный ток из ртутного электрода.

Наиболее перспективным для исследования метастабильных состояний, представляется сочетание импульсного освещения с релаксационными методами электрохимической кинетики^{79, 96}.

Условие наблюдения фототока состоит в том, что время жизни метастабильного состояния (τ_0) должно быть сравнимым с временем диффузии из освещаемой зоны к электроду и временем электродной реакции (τ_1), т. е. $\tau_0 \sim 1/\epsilon_0^2 D$, $\tau_0 \geq \tau_1$, ϵ_0 — коэффициент поглощения света раствором при освещении со стороны измерительного электрода.

Для наблюдения электронно-возбужденных состояний ($\text{A}^* \xrightarrow{k_1} \text{A}^-$) кроме того необходимо, чтобы обратная электродная реакция образовавшейся частицы ($\text{A}^- \xrightarrow{k_2} \text{A}$) была замедленной ($k_2 \ll k_1$).

На основании решения диффузионного уравнения с учетом гибели и рождения состояний, вступающих в электродную реакцию, полный заряд, собираемый на электроде, равен:

$$Q = c \sqrt{\frac{D}{k_1}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\kappa^2}{Dk}}}{1 + \sqrt{\frac{\kappa^2}{Dk}}} \quad (14)$$

c — концентрация частиц, D — коэффициент диффузии, k — константа реакции мономолекулярной гибели в растворе, κ — константа скорости электродной реакции.

Начальная концентрация возбужденных состояний определяется концентрацией исходного вещества и квантовым выходом фотохимической реакции (обычно $c \sim 10^{-7} \text{ M/cm}^3$). Анализ показывает, что максимально собираемому на электрод заряду, для синглетно-возбужденных состояний с $\tau_0 = 10^{-8}$ сек. соответствует $\kappa \geq 10^3 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, а для триплетных состояний ($\tau_0 = 10^{-2}$ сек.) $\kappa \geq 10^{-1} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$. Квадратичная гибель состояний в объеме (например, димеризация или диспропорционирование радикалов) приводит к нелинейной зависимости регистрируемого заряда от начальной концентрации метастабильных состояний.

Если в результате фотохимического превращения в растворе в одном акте образуются две метастабильные частицы, то электродный ток будет иметь различный характер в зависимости от скорости электродной реакции, коэффициента диффузии и направления переноса электрона через межфазную границу для каждой из частиц.

В работе⁹⁶ исследованы фототоки, возникающие при освещении водных растворов рибофлавина и натриевых солей 1-,2-,2,6-сульфокислот, 9,10-антрахинона в полосе их поглощения, так что фотоэмиссионные токи практически были исключены.

Импульс фототока состоит из двух частей: начальной катодной с временем нарастания $\leq 10^{-4}$ сек. и последующей анодной с временем нарастания $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Вольтамперные, концентрационные, люксамперные

и другие характеристики начального участка фототока показывают, что он обусловлен частицей, образующейся в объеме, достигающей электрода за счет диффузии и исчезающей в основном в объеме. Константа скорости восстановления этой частицы на электроде должна быть достаточно велика. Такой частицей может быть OH-радикал, образующийся при взаимодействии возбужденной молекулы хинона с молекулой воды или ионом гидроксила. Характеристики медленной части сигнала показывают, что она связана с процессами окисления и восстановления на электроде семихинонов рибофлавина и исследованных производных антрахинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Весценегель, С. г. 9, 145 (1839).
2. Дж. Баркер, А. Гарднер, Сб. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», 1965, стр. 148.
3. G. C. Barker, A. W. Gardner, D. C. Sammon, J. Electrochem. Soc., 113, 1182 (1966).
4. G. C. Barker, Electrochim. acta, 13, 1221 (1968).
5. Ю. Я. Гуревич, А. М. Бродский, В. Г. Левиц, Электрохимия, 3, 1302 (1967).
6. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, ЖЭТФ, 54, 213 (1968).
7. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 388 (1969).
8. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 4, 499 (1968).
9. Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский, В. И. Гольданский, Я. М. Золотовицкий, Письма ЖЭТФ, 7, 55 (1968).
10. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 5, 716 (1969).
11. Yu. V. Pleskov, Z. A. Rotenberg, J. Electroanal. Chem., 20, 1 (1969).
12. M. Heyrovsky, Ztschr. Phys. Chem., 52, 1 (1967).
13. R. De Levie, A. A. Huisovsky, J. Electroanal. Chem., 20, 181 (1969).
14. Z. A. Rotenberg, Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 4, 1086 (1968).
15. H. Berg, H. Schweiss, D. Tresselt, Exptl. Tech. Phys., 12, 116 (1964).
16. V. P. Sharma, P. Delahay, G. G. Susbiels, G. Tessary, J. Electroanal. Chem., 16, 285 (1968).
17. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 7, 477 (1971).
18. Р. Delahay, V. S. Srinivasan, J. Phys. Chem., 70, 420 (1966).
19. Л. И. Коршунов, Кандид. диссерт. ФИХФ, Черноголовка, 1970.
20. Л. И. Гальперин, Л. Б. Машкинов, В. А. Бендерский, Ю. С. Щербинин, А. Г. Лаврушко, ПТЭ, 1969, № 1, 288.
21. Л. И. Коршунов, В. П. Тычинский и др., Письма ЖЭТФ в печати.
22. M. Heyrovsky, A. G. Norrissch, Natur, 200, 800 (1963).
23. M. Heyrovsky, Там же, 206, 1356 (1965).
24. M. Heyrovsky, Там же, 209, 708 (1966).
25. M. Heyrovsky, Abh. Dtsch. Acad. Wiss., Berlin, Klass. f. Medizin, 4, 409 (1966).
26. M. Heyrovsky, Proc. Roy. Soc., A301, 411 (1967).
27. H. Berg, Coll., 25, 3404 (1960).
28. H. Berg, I. Jenar Simp., 1962. Polarograph. in Chemicotherapy. Biochem. Biologie, Academ. Verlag, Berlin, 1967, cmp. 128.
29. H. Berg, H. Schwess, Electrochim. Acta, 9, 425 (1964).
30. H. Berg, Rev. Polarogr. (Kyoto), 11, 29 (1963).
31. H. Berg, H. Schwess, E. Stutter, K. Weller, J. Electroanal. Chem., 15, 415, (1967).
32. H. Berg, Electrochim. acta, 13, 1249 (1968).
33. F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc., 27, 505 (1931).
34. A. B. Соколов, Оптические свойства металлов, Физ. мат. изд., М., 1961.
35. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A118, 229 (1928).
36. R. H. Fowler, Phys. Rev., 38, 45 (1931).
37. R. L. Platzman, Basic Mechanisms in Radiobiology, publ. No 305, U. S. Nat. Res. Council, 1953.
38. R. L. Platzman, Basic Mechanisms in Radiobiology, publ. No 305, U. S. Nat. Res. Council, 1953.
39. Ю. Я. Гуревич, З. А. Ротенберг, Электрохимия, 4, 529 (1968).
40. L. E. Price, Thesis Cambridge Univ., 1938.
41. P. J. Hillson, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 192, 295 (1949).
42. R. de Levie, J. C. Kreuser, J. Electroanal. Chem., 21, 221 (1969).

43. Ю. И. Малов, Автореферат кандит. диссерт. Ин-т проблем материаловед., Киев, 1967.
44. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 1, 394 (1965).
45. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Там же, 7, 75 (1971).
46. Л. И. Добрецов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника, «Наука», М., 1966, стр. 270.
47. G. Brileb, J. Czeplala, *Angew. Chem.*, 72, 401 (1960).
48. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Химия высоких энергий, 4, 461 (1970).
49. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 48, 90 (1968).
50. Л. П. Беруашвили, В. И. Шубин, П. И. Долин, В. И. Золотаревский ДАН, 174, 1115 (1967).
51. A. M. Goodman, *Phys. Rev.*, 144, 588 (1966).
52. W. Ludwig, B. Kornfeffel, *Phys. Stat. Sol.*, 24, K137 (1967).
53. A. J. Braunstein, M. Braunstein, G. S. Picus, *Phys. Rev. Letters*, 15, 956 (1965).
54. A. Waxman, *J. Appl. Phys.*, 38, 4763 (1967).
55. A. Braunstein, M. Braunstein, G. C. Picus, C. A. Mead, *Phys. Rev. Letters*, 14, 219 (1965).
56. F. L. Schuergmae, C. R. Yoong, J. M. Blasingame, 39, 1791 (1968).
57. В. М. Бяков, Л. Т. Бугаенко, Б. В. Эршлер, Доклад на XX Междунар. конгр. по теоретической и прикладной химии, М., 1965.
58. H. A. Schwartz, Proc. Fifth Informal Conference on Radiation Chemistry of Water, Notre Dame, 1966, p. 51.
59. К. Бекурц, К. Вирти, Нейтронная физика, Атомиздат, М., 1968, стр. 199.
60. В. М. Агранович, Теория экситонов, «Наука», М., 1969.
61. R. K. Wolf, M. J. Bponskill, J. W. Hunt, *J. Chem. Phys.*, 53, 4201 (1970).
62. J. H. Baxendale, S. Gordon, Symposium on Pulse Radiolysis, Manchester, 1965.
63. Д. М. Браун, Ф. С. Дейтон, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 457.
64. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 5, 982 (1969).
65. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Там же, 7, 985 (1971).
66. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Тезисы докладов Всес. конф. по электрохимии, Тбилиси, 1969, стр. 343.
67. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, В. И. Гольдманский, Химия высоких энергий, 4, 346 (1970).
68. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский, см. 66, стр. 281.
69. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский, Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971, № 9.
70. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
71. K. Iguchi, *J. Chem. Phys.*, 48, 1735 (1968).
72. K. Fueki, Там же, 49, 765 (1968).
73. J. Appel, *Solid State Phys.*, New-York-London, Academ. Press, 1968, т. 21, стр. 193.
74. Y. Toyozawa, *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)*, 12, 421 (1954).
75. Ф. В. Бункин, М. В. Федоров, ЖЭТФ, 48, 1341 (1965).
76. D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2093 (1957).
77. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, 1444.
78. A. B. Karpik, K. M. Joshi, *J. Indian Chem. Soc.*, 42, 127 (1965); 45, 825 (1968).
79. S. P. Pegone, J. R. Birc, *Analyst Chem.*, 38, 1589 (1966).
80. H. Mauser, B. Nicel, *Naturwiss.*, 26, 903 (1967).
81. D. Schulte-Frohlinde, C. Sonntag, *Ztschr. Phys. Chem. (B. R. D.)*, 44, 314 (1965).
82. H. Mauser, V. Sproesser, *Chem. Ber.*, 97, 2260 (1964).
83. H. Mauser, V. Bihl, *Electrochim. acta*, 11, 1119 (1966).
84. K. Nakada, M. Sato, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 34, 28 (1966).
85. K. Tokyda, C. Ikagami, *J. Chem. Soc. Japan, Indust. Chem. Sect.*, 72, 105 (1969).
86. Н. Камиля, М. Окавара, *Denki kagaku*, 36, 506 (1968).
87. R. A. Durst, J. K. Taylor, *J. Res. Nath. Bur. Stand.*, 69A, 517 (1965).
88. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. М. Сухоруков, ДАН, 157, 1199 (1964).
89. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука». М.—Л., 1967.
90. E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.*, 8, 551 (1940).

91. F. Silverman, G. Eisenberg, *Electrochim. acta*, **5**, 1 (1961).
92. H. Berg, *Ztschr. Chem.*, **2**, 237 (1962).
93. R. Brdicka, *Coll.*, **14**, 130 (1949).
94. J. R. Mercell, W. J. Nickerson, *Biochim. biophys. acta*, **14**, 303 (1954).
95. A. D. Broadbent, *Chem. Comm.*, **8**, 382 (1967).
96. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, *ДАН*, **179**, 1381 (1968).
97. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Сб. трудов симпозиума «Полярографическое определение кислорода в биологических объектах», «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 54.
98. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, Л. М. Эйчис, В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, *Биофизика*, **15**, 426 (1970).
99. H. Berg, *Golmik. Coll.*, **30**, 4192 (1965).
100. Е. Штуттер. *Электрохимия*, **4**, 151 (1968).
101. M. E. Peover, *Electrochim. acta*, **13**, 1083 (1968).
102. D. L. Magicle, A. H. Mauger, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 602 (1968).
103. J. Cheng, D. M. Hercules, D. M. Roe, *Electroch. acta*, **13**, 1197 (1968).
104. R. E. Visco, E. A. Chandross, *Там же*, **13**, 1187 (1968).
105. D. L. Magicle, A. Zweig, A. H. Mauger, J. S. Brinell, *Там же*, **13**, 1209 (1968).
106. C. A. Parcer, G. D. Schort, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2618 (1967).
107. J. M. Bader, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 104 (1965).
108. S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 390 (1968).
109. K. S. V. Santan, A. J. Bard, *Там же*, **87**, 139 (1965).
110. S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3928 (1966).

Институт химической физики
АН СССР, Москва