

УДК 535.324.344.340.8.541.545

**СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
И АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ**

***В. М. Золотарев, В. И. Лыгин, Б. Н. Тарасевич***

Обзор посвящен применению спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследования поверхности неорганических адсорбентов и катализаторов, полимеров и оптически прозрачных электродов. Рассмотрены методические основы спектроскопии НПВО в приложении к поверхностным явлениям. Основное внимание уделено пленочным и про-мышленно важным адсорбентам, катализаторам и процессам деструкции полимерных материалов.

Библиография — 276 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|   |    |
|---|----|
| I. Введение   | 24 |
| II. Методические основы спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения | 25 |
| III. Адсорбция  | 31 |
| IV. Физико-химия поверхности полимеров  | 38 |
| V. Электрохимия   | 43 |

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Начиная с 1961 г., когда Фаренфорт сделал первое сообщение о получении спектров конденсированной фазы с помощью нарушенного полного внутреннего отражения света (НПВО или ATR \*)<sup>1</sup>, этот метод получил широкое распространение в практике спектрохимических исследований<sup>2-5</sup>.

Основы спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и ее приложений освещены в монографиях<sup>5-6</sup> и обзورах<sup>7-13</sup>. Широкому применению этого метода способствовало появление прозрачных в ИК-области сред с высоким показателем преломления, разработка математического аппарата описания спектров НПВО, специализированных приставок для всех типов ИК-спектрофотометров, обеспечивающих получение спектров однократного (НПВО) и многократного (МНПВО) внутреннего отражения. Распространению метода содействовало также сходство спектров НПВО и пропускания как по положению полос в спектре, так и по выполнимости для обоих методов закона Бугера — Бера.

Наряду с видимым сходством между спектрами НПВО и пропускания имеется и принципиальное различие, обусловленное состоянием электромагнитного поля, взаимодействующего с объектом. При условиях съемки спектров НПВО вблизи границы, разделяющей призму и вещество, электрический вектор световой волны имеет все три составляющие, в результате чего спектры НПВО, в отличие от спектров пропускания, несут также информацию о диполях, ориентированных перпендику-

\* ATR — Attenuated Total Reflection.

лярно к поверхности. В связи с этим совместное использование спектров НПВО и спектров пропускания обеспечивает возможность одновременного исследования поверхностных и объемных свойств твердого тела.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по использованию метода НПВО в исследовании поверхностных явлений. При этом следует отметить появление таких новых направлений применения спектроскопии внутреннего отражения как спектрорефрактометрия, спектроскопия КР, жидкостная спектроскопия НПВО, исследование химических реакций и адсорбции на плоских поверхностях, использование оптически прозрачных электродов в электрохимии. В настоящем обзоре рассмотрены работы, посвященные методам исследования спектров НПВО поверхности и изучению поверхностных соединений и адсорбции на адсорбентах, катализаторах, поверхности полимеров и электродах.

## II. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Получение спектров методом НПВО основано на высокой чувствительности коэффициента отражения  $R$  к изменению показателей поглощения  $\chi$  и в меньшей степени показателя преломления  $n$ . Оптимизируя условия эксперимента, можно существенно понизить чувствительность спектров к изменению  $n$ , сохранив при этом достаточную чувствительность к изменению  $\chi$ . Это достигается выбором угла падения — на несколько градусов больше критического угла ( $\sin \theta_{\text{крит}} = n_2/n_1$ ), где  $n_2$  — показатель преломления исследуемого объекта,  $n_1$  — показатель преломления элемента НПВО,  $n_1 > n_2$ . Спектры, полученные при  $\theta > \theta_{\text{крит}}$ , практически не имеют искажений положения и формы полосы, однако их интенсивность при этих условиях уменьшается. Повышение интенсивности достигается за счет увеличения числа отражений; этот прием получения спектров в условиях внутреннего отражения называется методом спектроскопии МНПВО. Спектры, измеренные при  $\theta \approx \theta_{\text{крит}}$ , могут сильно отличаться от спектров поглощения, однако они имеют высокую контрастность уже при однократном отражении. Использование того или иного способа получения спектра определяется задачей исследования.

### 1. Принципы количественного анализа в спектроскопии НПВО

Количественный анализ в спектроскопии НПВО основан на определении оптических постоянных  $n$  и  $\chi$  из спектров НПВО исследуемых объектов с помощью формул Френеля. Анализ спектров в случае исследования многослойных систем или анализируемого вещества с переменной концентрацией в поверхностном слое может быть выполнен на основе обобщенных формул Френеля, иногда называемых рекурентными формулами<sup>14, 15</sup>. Учитывая возможности проведения расчета на ЭВМ, использование рекурентных формул делает очень гибким метод количественного анализа в спектроскопии НПВО, так как на основе многослойных систем с помощью машинной обработки удается легко моделировать различные концентрационные профили анализируемого соединения вблизи границы. В аналитической практике часто используются разного рода приближения, позволяющие описать зависимость коэффициента отражения  $R$  от поглощения (концентрации) на основе простых выражений. Эти приближения получают в результате разложения коэффициента  $R$  в ряд по степеням показателя поглощения  $\chi$ <sup>16</sup>. Наибольшее распространение (из-за компактности записи) получили выражения, предложенные Харриком<sup>5</sup>.

Коэффициент отражения  $R$  в условиях внутреннего отражения может быть представлен в виде

$$R = 1 - \alpha d_{\text{эфф}},$$

где  $\alpha = 4\pi\kappa\nu$  — коэффициент поглощения,  $d_{\text{эфф}}$  — эффективная толщина. Это выражение при малом поглощении ( $\alpha d_{\text{эфф}} < 0,1$ ) эквивалентно представлению  $R$  в виде степенного ряда по  $\alpha$  в приближении, учитывающем первый член разложения. Отсюда с учетом малости ослабления интенсивности света на одно отражение можно записать для измеряемого на опыте коэффициента отражения:

$$R = e^{-\alpha d_{\text{эфф}}}$$

В случае массивных образцов, когда толщина исследуемого слоя намного больше длины световой волны ( $2\pi d/\lambda_1 > 1$ ), для параллельной и перпендикулярной поляризации падающего света соответственно имеем:

$$\frac{d_{\text{эфф}}^{\perp}}{\lambda_1} = \frac{n_{21} \cos \theta}{\pi (1 - n_{21}^2) \cdot (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}, \quad d_{\text{эфф}}^{\parallel} = d_{\text{эфф}}^{\perp} \cdot \frac{2 \sin^2 \theta - n_{21}^2}{(1 - n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2},$$

где  $n_{21} = n_2/n_1$  — относительный показатель преломления. Видно, что эффективные толщины уменьшаются с увеличением  $\theta$  и возрастают с увеличением длины волны падающего света в оптически более плотной среде  $\lambda_1 = \lambda/n_1$ .

Рядом авторов выполнены работы спектроаналитического характера с использованием закона Ламберта — Бугера — Бэра в НПВО. Калибровочные кривые оптическая плотность — концентрация использованы при анализе полиэфирных покрытий<sup>17, 18</sup>, для количественного определения винилакетата в сополимере с полиэтиленом<sup>19</sup>, поверхностноактивной добавки в найлоне-6<sup>20</sup>, для контроля степени превращения при синтезе эспоксидных смол<sup>21</sup>, для количественного определения карбонилсодержащих продуктов в полиэтилене<sup>22</sup>.

Для тонких пленок на прозрачной подложке ( $n_3$ ) при условии выполнимости условий  $2\pi d/\lambda_1 < 0,1$  и  $\kappa < 0,1$  эффективные толщины могут быть с хорошей точностью получены из выражений:

$$d_{\text{эфф}}^{\perp} = \frac{4n_{21}d \cos \theta}{1 - n_{31}^2}, \quad d_{\text{эфф}}^{\parallel} = d_{\text{эфф}}^{\perp} \frac{(1 + n_{32}^4) \sin^2 \theta - n_{31}^2}{(1 + n_{31}^2) \sin^2 \theta - n_{31}^2}.$$

Из сопоставления уравнений для массивных слоев и тонких пленок видно, что спектры НПВО тонких пленок будут в большей степени похожи на обычные спектры пропускания. Так, например, их интенсивность не зависит от длины волны, а в окрестности критического угла имеется плавный ход  $d_{\text{эфф}}$ . В случае тонких пленок, в зависимости от соотношения между  $n_1$  и  $n_2$ , значения  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  и  $d_{\text{эфф}}^{\parallel}$  могут быть больше или меньше относительно друг друга, а также могут быть значительно больше геометрической толщины образца.

На основе измерения  $R$  можно найти спектральный ход бугеровского коэффициента поглощения  $\alpha$ . Интегральные характеристики полос также рассчитываются из спектров НПВО, причем наиболее удобно находить Г-интеграл, связанный с обычным  $A$ -интегралом ( $A = \int \alpha d\nu$ ) простым соотношением  $\Gamma = A_{\nu_{\text{макс}}}^{23}$ . Поскольку  $\alpha = Kc$ , где  $K$  — молекулярный коэффициент поглощения, а  $c$  — концентрация, то имеем

$$R = e^{-Kcd'_{\text{эфф}}/\nu},$$

где  $d'_{\text{эфф}} = d_{\text{эфф}}\nu \cdot n_1$ . Отсюда можно написать:

$$\Gamma = \int \alpha \frac{1}{\nu} d\nu = \frac{1}{cd'_{\text{эфф}}} \int \ln \frac{1}{R} d\nu.$$

Если размерность Г-интеграла выражена в  $\text{см}^2 \cdot \text{моль}$ , то интенсивность основных колебаний лежит в интервале  $100 - 10^5$ , а обертонов  $1 - 100$  единиц.

На практике для обработки данных эксперимента с целью отыскания  $n$  и  $\kappa$  наиболее часто используется метод Крамерса — Кронига <sup>24</sup>, который по сравнению с двугловым методом <sup>5</sup> позволяет уменьшить объем измерений в два раза. Вычисления по методу Крамерса — Кронига основаны на приемах, в которых используются известные для области интегрирования опорные («привязочные») значения  $n$  и  $\kappa$  в одной (двух) точках:

$$\Phi(v_0) = -\frac{v_0}{\pi} \int_{v_H}^{v_K} \frac{\ln R(v)}{v^2 - v_0^2} + C_1(v_0) + C_2(v_0),$$

где  $v$  и  $v_0$  — текущее и фиксированное волновые числа,  $v_H$  и  $v_K$  — интервал интегрирования,  $C_1$  и  $C_2$  — поправочные члены <sup>24</sup>. Вычислив  $\Phi(v_0)$ , можно найти амплитудное значение коэффициента отражения:

$$\hat{r}(v_0) = R^{1/2} e^{i\Phi(v_0)},$$

которое для перпендикулярной поляризации связано с  $n$  и  $\kappa$  соотношением

$$\hat{r}_\perp = \frac{(\bar{n}_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - n_1 \cos \theta}{(\bar{n}_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + n_1 \cos \theta},$$

где  $\bar{n}_2$  — комплексный показатель преломления вещества:  $\bar{n}_2 = n_2 - i\kappa_2$ . Первые измерения  $n_2$  и  $\kappa_2$  по ИК-спектрам НПВО, выполненные таким способом <sup>11</sup>, показали хорошие результаты.

В качестве примера сопоставления объемных и поверхностных свойств на основе измерения разными методами оптических постоянных на рис. 1 <sup>25</sup> показан участок спектра плавленного кварца. Видно, что поглощение поверхностных слоев  $\text{SiO}_2$ , полученное на основе НПВО, заметно отличается от объемных оптических свойств кварца. Приведенные на рис. 1 результаты качественно согласуются с измерениями, выполненными при исследовании образца кварца на оптическом контакте с Ge элементом НПВО и жидкостной техникой <sup>68</sup>.

Следует отметить, что прямые количественные исследования веществ, нанесенных на поверхность твердого тела, затруднены вследствие невозможности обеспечения идеального контакта объекта и элемента НПВО, что однако легко достигается в случае жидких сред. В ряде работ считается, что «физический контакт» достаточен для измерений  $n$  и  $\kappa$ , в других предлагаются аппроксимировать переходный слой (зазор) с помощью промежуточного показателя преломления <sup>26-28</sup>. В некоторых случаях удается добиться сопряжения двух поверхностей в «оптическом контакте», что обеспечивает для интенсивных полос надежные измерения; но согласно <sup>29</sup> и в этом случае между полированными поверхностями существует зазор  $\sim 40 - 100 \text{ \AA}$ , который однако не вносит больших ошибок, если только измерения ведутся в области, где вещество, капиллярно сконденсированное в зазоре (обычно вода), прозрачно в исследуемом участке спектра. При измерениях в полосе поглощения адсорбата для области прозрачности материала подложки такой малый зазор может привести к неожиданным результатам, поскольку рельеф поверхности будет играть при сопряжении поверхностей роль зазора, где за счет капиллярных сил будет находиться тонкий слой адсорбированной воды и углеводородов. Протравливание поверхности усугубляет эти эффекты.

Принципиальная возможность получения точных значений  $n$  и  $\chi$  от поверхности твердого тела легко реализуется с помощью жидкостной спектроскопии НПВО как в видимой<sup>5</sup>, так и в ИК-области<sup>30</sup>. Таким способом были изучены пленки адсорбированного пентацена на кристаллических и стеклянных подложках, а также поверхностные свойства пленок и массивных образцов политетрафторэтилена (фторопласт-4)<sup>30</sup>. Для рассматриваемых задач очень эффективно применение особо высокопреломляющих иммерсионных жидкостей (ОВИЖ).

С методической точки зрения полезной является работа<sup>31</sup>, в которой большое внимание уделено исследованию влияния качества оптического контакта и величины воздушного зазора между полимерным образцом

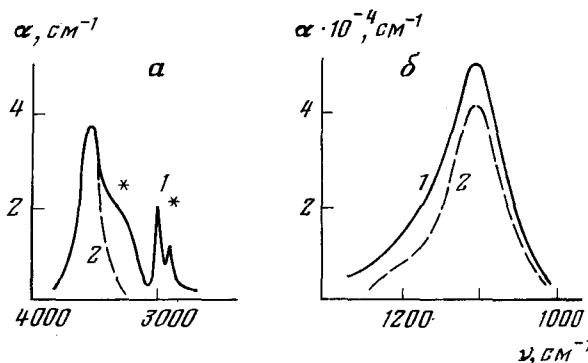


Рис. 1. Оптические свойства полированного плавленного кварца по данным разных методов; а: 1 — метод НПВО, 2 — метод пропускания; б: 1 — метод НПВО, 2 — метод внешнего отражения. Звездочкой помечены полосы адсорбированной воды и углеводородов

и элементом МНПВО на результаты количественных измерений, и описано гидравлическое устройство для регулируемого поджатия образца к элементу. Приставка с таким приспособлением описана и в работе<sup>32</sup>.

Наряду с традиционными приемами НПВО для изучения поверхности за последние годы получил распространение модифицированный вариант спектроскопии НПВО<sup>33-35</sup>. В этом случае при получении спектров от плоской границы между объектом и элементом НПВО должен иметься зазор (обычно воздушный). В таких условиях происходит взаимодействие падающей световой волны с поверхностными колебаниями (поляритонами), которые являются нерадиационными, т. е. не выявляются в обычных условиях, например в спектрах пропускания. Исследование спектроскопических характеристик поляритонов позволяет получить сведения о динамике кристаллической решетки. Первые эксперименты с щелочногалогенидными кристаллами выполнены в<sup>36</sup>. Этот же прием использован для изучения поверхности целого ряда одноосных кристаллов<sup>37</sup>, включая  $\alpha$ -кварц<sup>38, 39</sup>.

При исследовании дисперсных сред методом НПВО следует учитывать возможность проявления в спектре полос поверхностных поляритонов в окрестности интенсивных полос кристаллического порошка<sup>40</sup>. Интенсивность и форма последних будет сильно зависеть от огранки частиц и от поляризации падающего света. В работах<sup>40, 41</sup> показано, что если в спектрах внешнего отражения лучше проявляются полосы поперечных колебаний кристаллической решетки, то в спектрах НПВО выявляются главным образом продольные и поверхностные колебания. Следует отметить, что исследование адсорбции на поверхности порошков без предварительной обработки (например, прессование) требует использования большого числа отражений (50—100) и применения растяжения фотометрической шкалы.

При исследовании достаточно крупных частиц, учитывая многообразие факторов, которые могут привести к искажению полос и даже к появлению новых полос, целесообразно использовать модельные приемы расчета спектров отражения, что поможет избежать неверной интерпретации результатов измерения. С этой целью в работе <sup>41</sup> предложена простая слоевая модель, позволяющая рассчитывать спектры МНПВО порошков и волокон с помощью формул Френеля для многослойных систем <sup>14</sup>. Эффективный коэффициент отражения  $R$  плоской волны от такой системы может быть представлен в случае цилиндрических волокон в виде статистической суммы. При этом предполагается, что оптические свойства каждого слоя эквивалентны свойствам волокна. Если волокно имеет диаметр  $\gg \lambda$  и  $\theta \gg \theta_{\text{крит}}$ , интегрирование можно заменить суммированием при  $\theta = \text{const}$  <sup>44</sup>.

Наиболее корректная проверка этой модели, выполненная на волокнах плавленого кварца диаметром 10 и 50 мкм, показала хорошее согласие данных расчета и эксперимента, особенно для перпендикулярной поляризации <sup>42</sup>. Преимущество модельного подхода особенно хорошо продемонстрировано в <sup>42, 43</sup>, где за счет некоторой детализации модели при исследовании волокон диаметром 10 мкм с регулярной укладкой удалось надежно интерпретировать систему новых очень интенсивных ИК-полос в районе 1100—900 см<sup>-1</sup>, которые отсутствуют в пропускании (рис. 2). Для частиц сферической формы при расчете  $R$  необходимо учитывать возрастание относительного удельного вклада  $R$  с увеличением номера ступеньки при разбиении сферы на плоские слои. Рассматриваемые здесь вопросы очень важны с точки зрения будущих применений спектроскопии МНПВО для изучения промышленных адсорбентов и катализаторов, большинство из которых является порошкообразными или волокнистыми материалами, а также волокон полимеров.

Шероховатые поверхности с мелкой матировкой подробно исследованы в работе <sup>44</sup> на основе моделирования этой поверхности системой переходных слоев с плавно изменяющимися  $n$  и  $\kappa$ . Исследовали кристаллы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{LiF}$  в области полос «остаточных лучей». Моделирование оптических свойств переходного слоя осуществлялось на базе уравнения Лоренца — Лоренца, представляющего в комплексной форме:

$$\frac{\bar{n}_{\text{сл}}^2 - 1}{\bar{n}_{\text{сл}}^2 + 2} = \frac{\bar{n}_M^2 - 1}{\bar{n}_M^2 + 2} V + \frac{\bar{n}_B^2 - 1}{\bar{n}_B^2 + 2} (1 - V),$$

где  $\bar{n}_{\text{сл}}$ ,  $\bar{n}_B$ ,  $\bar{n}_M$  — комплексные показатели преломления слоя матированной поверхности, вещества, заполняющего неровности поверхности и вещества слоя  $M$ , отстоящего на определенном расстоянии от поверхности

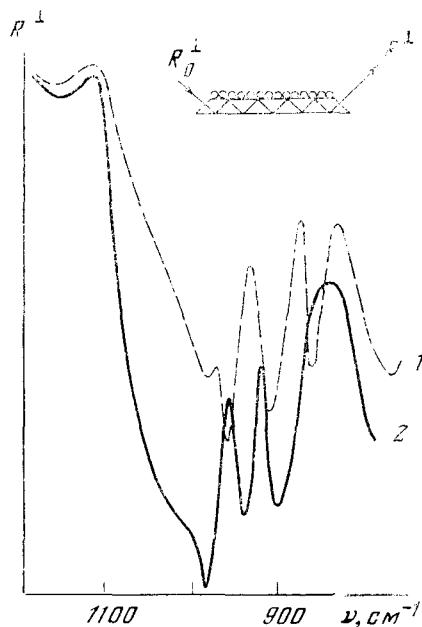


Рис. 2. Сопоставление экспериментального (1) и расчетного (2) спектров МНПВО плотноуложенных кварцевых волокон диаметром 10 мкм <sup>43</sup>

массива, соответственно;  $V$  — объемное содержание фазы вещества массива в слое  $M$ . Такой подход оказался весьма эффективным при количественном исследовании воды и углеводородов, адсорбированных на микронаоднородностях полированной поверхности <sup>29, 45, 46</sup>, а также при изучении микропористых пленок <sup>44, 47-51</sup>.

## 2. Тонкие пленки

Количественные исследования тонких пленок открывают принципиально новые возможности для использования прикладной спектроскопии в задачах микроэлектроники, интегральной оптики и лазерной техники. Однако с уменьшением толщины таких пленок приходится учитывать их возможную неоднородность, включая несплошность свойств пленки по толщине и микрорельеф подложки, что прямо оказывается на оптических свойствах изучаемых пленок. Исследованию молекулярной адсорбции воды на полированной поверхности плавленного кварца посвящен ряд работ <sup>52-55</sup>. Показано, что оптические свойства пленки воды, находящейся на рельефной поверхности с высотой микрорельефа 40—100 Å, существенным образом зависят от оптических характеристик материала подложки и характера микрорельефа.

Учет этих факторов на основе уравнения Лорентц — Лоренца позволил (приняв во внимание представление о характере шероховатой поверхности) прийти к заключению о том, что в полислоях толщиной более 10 Å собственные спектроскопические характеристики воды (форма и интенсивность полос валентных и деформационных колебаний) подобны таковым для обычной жидкой воды. Одновременно прямые измерения показателя преломления пленок воды в сверхтонком ( $\sim 12$  Å) зазоре между двумя плоскими поверхностями, находящимися в «оптическом контакте», показали их четко выраженную зависимость от значений показателя преломления контактирующих поверхностей.

На этой основе разработан способ учета первичной и вторичной структуры полированной поверхности <sup>45</sup>. При этом в исходном состоянии для сопряженных поверхностей, собранных при относительной влажности 50—60%, когда средняя толщина адсорбированного слоя воды составляла 12 Å, отмечена резкая аномалия в интенсивности деформационного колебания  $1620 \text{ см}^{-1}$ , которое было интенсивнее полосы жидкой воды примерно в 4 раза <sup>52</sup>. При увеличении относительной влажности толщина слоя росла, и уже при 40 Å характер спектра не отличался от спектра жидкой воды; при последующем уменьшении толщины слоя воды вид спектра не изменялся, т. е. спектр не возвращался к исходному состоянию. Прямые опыты показали наличие большого числа углеводородных загрязнений на поверхности. Удаление этих загрязнений, связанное с протравливанием поверхности, а также специальные меры по гидрофилизации поверхности, будут способствовать увеличению толщины слоя полимолекулярно сорбированной воды. Сопоставление этих данных с эллипсометрическими измерениями очень важно, поскольку метод эллипсометрии позволяет точно измерять толщины пленок. Измерения показывают, что удельное поглощение света дефектами поверхности в 100 раз превышает поглощение в объеме <sup>56</sup>.

Эллипсометрия в сочетании с НПВО эффективно использована при изучении переходного слоя на границе раздела полупроводник — диэлектрик <sup>57</sup>. Исследовали адсорбцию  $\text{CO}_2$  на  $\text{Si}$  <sup>58</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\alpha$ -кварце <sup>58</sup>, белков на полимерах <sup>59</sup>, белков на угле <sup>60</sup>. Наряду с исследованиями плоской границы раздела методы НПВО использовались для изучения свойств веществ, адсорбированных пористыми системами <sup>48-50, 61</sup>.

### 3. Аппаратура

В настоящее время промышленность выпускает широкий ассортимент НПВО- и МНПВО-приставок, главным образом для ИК-области спектра. Создается аппаратура для проведения температурных исследований в вакууме<sup>62, 63</sup>. С этой целью разработана специальная приставка МНПВО-3, которая совмещается как с отечественными ИК-спектрофотометрами (ИКС-14, -22, -16, -29), так и с UR-20. На этой аппаратуре выполнен большой цикл исследований и получена весьма интересная информация<sup>29, 43, 45, 52</sup>. Конструкция вакуумной адсорбционной кюветы описана также в работе<sup>64</sup>.

Усилия в области развития жидкостной спектроскопии НПВО завершились разработкой ряда приставок для видимого диапазона<sup>65</sup>. Разрабатываются жидкостные элементы МНПВО на основе жидких халькогенидных стекол, в частности  $As_xBr_yS$ <sup>66-69</sup>, прозрачные в ИК-области. В работе<sup>52</sup> впервые показано, что стандартные наборы иммерсионных жидкостей ОВИЖ с показателями преломления вплоть до  $n=2,1$  имеют широкие «окна» прозрачности в области  $4000-750\text{ см}^{-1}$ , что создает предпосылки для их применения в спектроскопии НПВО (имеются сре-ды, для которых  $n\geqslant 2,4$ ).

Развитие аппаратуры для НПВО идет не только по пути создания приставок к спектрофотометрам, но и в направлении разработки прецизионных приборов нового типа. Здесь следует отметить спектрофото-рентгометр ИРФ-461, предназначенный для одновременного и точного определения обеих оптических постоянных  $n$  и  $\kappa$  комплексного показателя преломления<sup>70</sup>. В настоящее время разработан ИСН-1 — многоцелевой промышленный спектрофотометр МНПВО<sup>71, 72</sup>, создание которого позволяет проводить широкий комплекс исследований поверхностных явлений.

Благодаря высокой чувствительности перспективным представляется использование МНПВО совместно с Фурье-спектрометрами, что позволило, например, получить ИК-спектры МНПВО полибутадиена, наполненного аэросилом и сажей (до 20 в.ч. на 100 в.ч. эластомера). Такая техника особенно необходима при использовании оптически прозрачных электродов, сильно ослабляющих световой поток (до 100 раз). Для решения задач электрохимии изготавливаются элементы МНПВО, покрытые пленками (толщиной до 800 Å) золота, платины и других проводников.

Для обработки поверхности элементов НПВО используется плазменная очистка поверхности.

Практические рекомендации по юстировке приставок и по учету систематических погрешностей (сходимость светового пучка, неопределенность числа отражений, неточность определения угла падения), даны в работе<sup>11</sup>. Описанные в<sup>11</sup> экспериментальные приемы использованы при определении  $n$  и  $\kappa$  ряда жидкостей<sup>73-79</sup>.

## III. АДСОРБЦИЯ

### 1. Химия поверхности

Поверхностные химические соединения, определяющие селективность адсорбентов и катализитические свойства катализаторов, широко изучаются методами ИК-спектроскопии<sup>80, 81</sup>. Если методом ИК-спектроскопии пропускания исследуют, как правило, высокодисперсные адсорбенты и катализаторы, имеющие большую поверхность, то метод МНПВО применяют прежде всего для исследования химии поверхности и адсорбции

пленками на поверхности массивных твердых тел (кристаллов германия и кремния, кварца, различных стекол, кристаллов галоидных солей и др.)<sup>82-84</sup>. Исследования спектров МНПВО поверхностных соединений и адсорбированных молекул проводят в специальных вакуумных кюветах МНПВО<sup>84, 85</sup>.

В ряде работ изучено изменение поверхностных свойств элементов МНПВО при различных способах их обработки. Обработка поверхности изготовленной из кремния призмы МНПВО ионами водорода приводит к появлению в спектре полосы поглощения  $2062 \text{ см}^{-1}$ , отнесенной к колебаниям групп  $\text{Si}-\text{H}$ <sup>86</sup>. При термической обработке элементов МНПВО из кремния в воде наблюдаются полосы поглощения в области  $1600-1850 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие поглощению аморфного кремнезема<sup>87</sup>. В спектре МНПВО термически окисленного кремния появлялись полосы поглощения  $1870$  и  $1620 \text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{Si}-\text{O}$ )<sup>81</sup>. В спектре облученного ионами фосфора и прогретого в водороде образца кремния наблюдались полосы поглощения группы  $\text{OH}$  ( $3630-3650 \text{ см}^{-1}$ ) и групп  $\text{Si}-\text{H}$  ( $2250 \text{ см}^{-1}$ )<sup>88</sup>. Анодное окисление поверхности кремния приводит к появлению в спектре МНПВО полос поглощения гидроксильных групп, связанных водородной связью. Обнаружено, что при обработке поверхности кремния в атмосфере кислорода и паров воды при нагреве до  $1050-1200^\circ$  образуются свободные гидроксильные и гидридные группы<sup>89</sup>. В<sup>90-92</sup> при проведении на поверхности призм из  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$  реакций молекулярного наслаждения путем обработки  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{GeCl}_4$  в спектре МНПВО наблюдались интенсивные полосы  $1070 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{SiO}_2$ ) и  $860 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{GeO}_2$ , гексагональная модификация).

Наиболее интересная информация о химии поверхности получена путем изучения методом МНПВО пористых пленок кремнезема толщиной до  $1000 \text{ \AA}$ . Пленки синтезируют на поверхности пластин МНПВО и моделируют высокодисперсные адсорбаты на основе кремнезема. В<sup>47</sup> эти пленки наносили на призмы путем электроннолучевого испарения кристаллического кремния. В спектре исходной нанесенной таким образом на кварц пленки<sup>86</sup> в области  $3000-3700 \text{ см}^{-1}$  наблюдалась широкая полоса поглощения. Нагревание до  $50^\circ\text{C}$  приводит к появлению полос при  $3640$  и  $3460 \text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры до  $150-200^\circ$  резко уменьшает интенсивность полосы  $3460 \text{ см}^{-1}$  и приводит к появлению полосы  $3670 \text{ см}^{-1}$ . После откачки при  $350-400^\circ$  наблюдается полоса  $3700 \text{ см}^{-1}$ ; полного исчезновения полосы  $3670 \text{ см}^{-1}$  не наблюдали даже при нагревании до  $450^\circ$ <sup>85</sup>.

Сходное изменение спектра МНПВО наблюдается при откачке пленок кремнезема на призмах из кремния, полученных в<sup>93</sup> путем гидролиза паров  $\text{SiCl}_4$  при комнатной температуре или из спиртовых растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В<sup>93</sup> установлено, что молекулярная вода практически полностью удаляется после откачки при  $35^\circ\text{C}$ . После дегидроксилирования при  $200^\circ$  наблюдается полоса поглощения связанных водородной связью поверхностных гидроксильных групп при  $3520 \text{ см}^{-1}$  и полоса свободных гидроксильных групп поверхности микропор при  $3680 \text{ см}^{-1}$ . После откачки при  $400^\circ$  остается только полоса поглощения свободных групп  $3700 \text{ см}^{-1}$ . Смещение этой полосы на  $50 \text{ см}^{-1}$  относительно свободных гидроксильных групп аэросила ( $3750 \text{ см}^{-1}$ )<sup>81</sup> объясняется возмущением их вследствие взаимодействия с атомами кислорода микропор.

В работах<sup>94-100</sup> методом МНПВО проведено систематическое исследование реакций гидролиза поверхности кварцевого стекла в связи с проблемой дефектности поверхности и прочности стекла. В спектре МНПВО поверхностного слоя кварцевого стекла удается наблюдать полосу поглощения  $3650 \text{ см}^{-1}$  и менее интенсивную полосу около  $3500-$

3550  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения адсорбированных молекул воды исчезает в спектре после нагрева призмы до 300°<sup>95</sup>. В работе<sup>96</sup> исследована зависимость точности определения методом МНПВО концентрации гидроксильных групп кварцевого стекла от толщины гидроксилсодержащего слоя и от состояния поляризации света.

Гидролиз поверхности кварцевого стекла при 200—300° в насыщенном водном растворе кремнезема изучен в<sup>97</sup>. Установлено, что реальная прочность стекла с дефектами на поверхности возрастает с увеличением температуры и длительности выдерживания кварцевого стекла в водном растворе. Объясняется это гидролизом в первую очередь наиболее напряженных силоксановых связей поверхности стекла. Установлено, что прочность травленного кварцевого стекла зависит от гидролиза небольшой части связей на поверхности<sup>98</sup>. Процесс гидролиза кварцевого стекла в автоклаве при 70—240° идет в слое 2—10  $\mu\text{м}$ <sup>99</sup>. Зарождение же и ускоренное накопление всех видов дефектов, а также основное падение прочности стекла происходит при температурах фазовых переходов кристаллических модификаций кремнезема — кристобалита (200—300°) и кварца (570—600°)<sup>100</sup>.

Изучена химия поверхности и других твердых тел. Так в спектре МНПВО полированных образцов арсенида галлия, выдержанных затем в воде, наблюдались полосы поглощения при 700  $\text{см}^{-1}$  (Ga—O, As—O), 1550  $\text{см}^{-1}$  (Ga=O, As=O) и 850  $\text{см}^{-1}$  (Ga—OH, As—OH)<sup>101</sup>.

Изучение методом МНПВО химии поверхности порошкообразных адсорбентов, нанесенных на призму, менее благоприятно вследствие малого количества вещества, попадающего в зону проникновения излучения. В<sup>102</sup> методом МНПВО исследовали спектр поверхностных гидроксильных групп порошка  $\alpha$ -кварца (размер частиц 0,5  $\mu\text{м}$ ). В спектре откаченного в вакууме при 200° порошка наблюдались узкие симметричные полосы при 3649 и 3627  $\text{см}^{-1}$ , которые приписываются двум различным типам поверхностных свободных гидроксильных групп. В<sup>103</sup> найдено, что интенсивность полосы поглощения структурных гидроксильных групп цеолита (3740  $\text{см}^{-1}$ ) при применении для исследования порошков метода МНПВО намного меньше, чем при исследовании спектров на просвет.

Перспективно применение метода МНПВО для исследования химии поверхности углеродных адсорбентов, сильно поглощающих и рассеивающих ИК-излучение<sup>104—107</sup>. В<sup>104</sup> методом МНПВО исследовался спектр поверхностных функциональных групп активного угля. Спектры МНПВО (в области 1000—2000  $\text{см}^{-1}$ ) сахарного угля, активированного в атмосфере  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ , указывают на наличие на поверхности карбонильных и карбоксильных групп<sup>106</sup>. В<sup>107</sup> исследовали углеродные пленки, напыленные в вакууме на элемент из KRS-5. После окисления этих пленок в растворе  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в спектре наблюдали полосы поглощения групп CO (1710 и 1736  $\text{см}^{-1}$ ) и полосы алифатических групп CH (2850 и 2920  $\text{см}^{-1}$ ).

В спектре пленки Cu толщиной 20 Å, нанесенной на призму KRS-5 в вакууме и вынесенной затем на воздух, наблюдалось поглощение в области 700—320  $\text{см}^{-1}$ , указывающее на образование  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>107</sup>.

## 2. Адсорбированные молекулы

Метод МНПВО нашел применение как высокочувствительный метод контроля чистоты поверхности монокристаллического кремния по органическим загрязнениям. Чувствительность определения алифатических органических веществ на поверхности элемента из кремния составляет  $3 \cdot 10^{-9} \text{ г/см}^2$  и выше многих обычно применяемых методов контроля чистоты поверхности деталей электровакуумных приборов<sup>108</sup>. Установле-

но<sup>109</sup>, что после промывки элемента деионизованной водой в спектре МНПВО появляются полосы поглощения валентных колебаний групп СН алифатических углеводородов, концентрация которых составляет  $3 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>. Термальная обработка кремниевой пластинки в спирте приводит к частичному удалению поверхностного окисного слоя вместе с поверхностными органическими загрязнениями<sup>110, 111</sup>.

Наиболее подробно методом МНПВО изучена адсорбция молекул стеариновой кислоты на поверхности монокристаллов<sup>112-116</sup>. В<sup>112</sup> исследованы монослои стеариновой кислоты и ее эфиров на поверхности германиевой призмы. Чувствительность определения молекул по полосам поглощения валентных колебаний С—Н и С=О составляла  $2,3 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>. При адсорбции молекул стеариновой кислоты из растворов в ССl<sub>4</sub> с концентрацией 0,005—0,01% адсорбируются преимущественно димеры смоляных кислот<sup>113</sup>. Считают<sup>113</sup>, что взаимодействие молекул стеариновой кислоты с поверхностью кремния начинается только при концентрациях раствора  $> 0,01\%$ , а после предварительного удаления адсорбированной воды при более низких концентрациях.

В<sup>114</sup> методом МНПВО получена изотерма адсорбции стеариновой кислоты из раствора в ССl<sub>4</sub> на поверхности кремниевой призмы (рис. 3а). Изотерма сопоставлена с гиббсовской изотермой адсорбции (рис. 3б). Концентрацию адсорбированных молекул определяли после вынимания призмы из раствора. Чувствительность определения стеариновой кислоты на призме по полосе 2920 см<sup>-1</sup> составляла  $3 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Участку изотермы вблизи первой точки перегиба (при малых концентрациях) соответствует величина площади, занимаемой молекулой стеариновой кислоты (154 Å<sup>2</sup>), указывающая на плоскую ориентацию молекул вдоль поверхности призмы. Участку приблизительно постоянных величин поверхностной концентрации в области равновесных концентраций 2—3· $10^{-4}$  мол. д. соответствует наклонный участок изотермы гиббсовской адсорбции, относящейся к области заполнения поверхности монослоем наклонно ориентированных молекул. Точка перегиба (рис. 3б) в области равновесной концентрации (4· $10^{-4}$  мол. д.) соответствует величине занимаемой площади молекулы (20,5 Å<sup>2</sup>), что указывает на вертикальную к поверхности ориентацию молекул в плотно упакованном монослое. Спектры МНПВО адсорбированных молекул стеариновой кислоты, измеренные в точках перегиба изотермы, также указывают на изменение ориентации от плоской к наклонной и вертикальной. При этом увеличивается вклад «кристаллической» формы адсорбированных молекул.

Ценную информацию об ориентации адсорбированных молекул дают поляризационные спектры НПВО. В<sup>116</sup> исследованы поляризационные спектры МНПВО молекулярных слоев стеариновой кислоты, полученных на поверхности германиевых призм методом Ленгмюра — Блоджет. Сделан вывод, что пленка на поверхности призмы образована системой кристаллов моноклинной системы. Кристаллы ориентированы таким образом, что в зависимости от числа слоев их кристаллографическая ось С образует угол от 217° до 35° с осью, перпендикулярной плоскости раздела стеариновая кислота — поверхность германия. Установлено, что рост кристаллов происходит преимущественно в плоскости, параллельной плоскости раздела кислота — германий. Толщина монослоя составляет 23,8 Å.

В ряде других работ методом НПВО исследована агрегация и ориентация на поверхности элементов МНПВО больших плоских молекул<sup>117, 118</sup>.

В спектре монослоя адсорбированных на поверхности германиевой призмы молекул моноэтилового эфира октадекановой кислоты отсутствует

вует полоса поглощения связанных водородной связью групп CO ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) и наблюдается полоса поглощения свободных групп CO ( $1745 \text{ см}^{-1}$ ) <sup>103</sup>. Это указывает на отсутствие образования в адсорбированном состоянии водородной связи между молекулами. Длительное выдерживание пленки на поверхности Ge приводит к реакции карбонильных групп с поверхностью.

В  $^{117}$  исследованы поляризационные спектры МНПВО в видимой области спектра метиленового голубого, адсорбированного на поверхности стеклянной призмы. При адсорбции наблюдается изменение относительной интенсивности полос поглощения мономерных (600 нм) и димерных

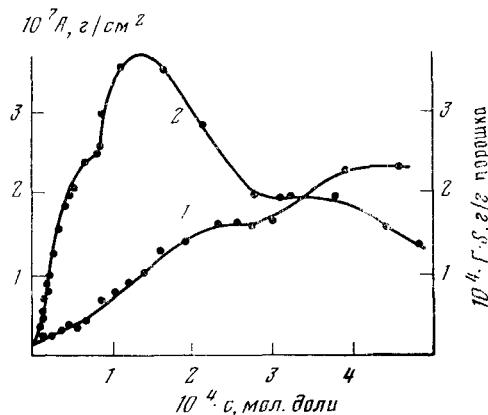


Рис. 3. Изотермы адсорбции стеариновой кислоты на кремнии: 1 — гибсовская адсорбция ( $\Gamma$ ) на порошке кремния из растворов в  $\text{CCl}_4$ ; 2 — изотерма поверхности концентрации стеариновой кислоты ( $A$ ) при адсорбции на кремниевой призме МНПВО из раствора в  $\text{CCl}_4$  ( $S$  — поверхность порошка) <sup>114</sup>

(660 нм) молекул и появление новой полосы поглощения при 740 нм. Эти изменения спектра объясняются преимущественной адсорбцией димерных форм. Поляризационные измерения указывают на то, что плоскость адсорбированных молекул располагается параллельно поверхности.

В  $^{118}$  с помощью поляризационных спектров НПВО исследована ориентация бромида 1,1-диэтил-2,2-карбоцианина на поверхности хлористого серебра и стекла. Обнаружено, что на поверхности хлористого серебра молекулы адсорбируются в виде агрегатов или мицелл, плоскость молекул в которых перпендикулярна поверхности. На поверхности стекла адсорбция происходит преимущественно в молекулярной форме или в виде небольших агрегатов сэндвичевого типа. При этом не наблюдается какой-либо преимущественной ориентации молекул относительно поверхности призмы.

Наибольший интерес представляют работы по исследованию методом МНПВО адсорбции на практически важных адсорбентах и катализаторах или на объектах, моделирующих такие адсорбенты. Важная информация о состоянии адсорбированного вещества на таких объектах получена при изучении методом МНПВО окисных пленок на поверхности элементов. Вследствие малой толщины пленок ( $<1 \text{ мкм}$ ) и, следовательно, малого поглощения и практически полного отсутствия рассеяния ИК-радиации достигается высокая чувствительность определения адсорбированного вещества <sup>119</sup>. Чувствительность определения методом МНПВО адсорбированной воды (по полосе  $1625 \text{ см}^{-1}$ ) составляет 0,03% от монослоя <sup>93</sup>.

Адсорбционные свойства пленок, полученных на поверхности кремниевых элементов гидролизом паров  $\text{SiCl}_4$ , определяются микропористым строением <sup>93</sup>. Такие пленки адсорбируют молекулы воды, но не адсорбируют молекул этилового спирта, т. е. имеют диаметр пор  $<4,7 \cdot$

$\cdot 10^{-4}$  мкм. Пленки кремнезема, полученные из спиртовых растворов  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , отличаются более рыхлой структурой.

Адсорбция молекул воды пленками, дегидроксилированными при 400°, сопровождается гидроксилированием поверхности микропор <sup>93</sup>. Появление при адсорбции молекул воды полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям димерных молекул ( $1625 \text{ см}^{-1}$ ) и валентным колебаниям  $\text{OH}$  в области сильной водородной связи ( $3300 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4), указывают и на образование адсорбированными молекулами двух водородных связей — с атомами кислорода поверхностных гидроксильных групп и с атомами кислорода на поверхности микропор. Прогрев пленок на воздухе (до 400°) не приводит к уменьшению

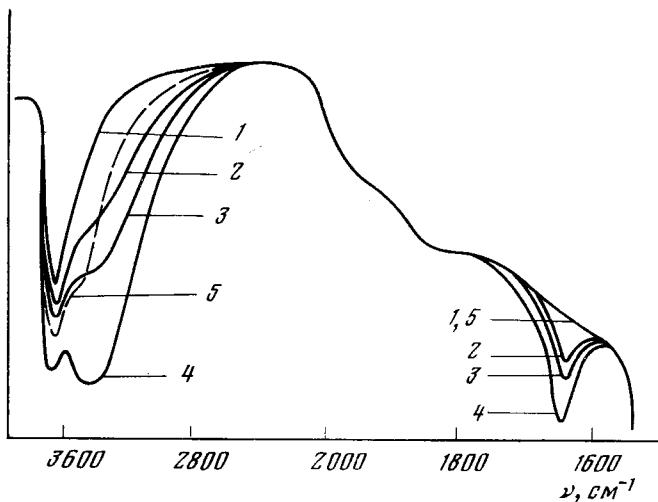


Рис. 4. ИК-спектры МНПВО воды, адсорбированной на пленке кремнезема, вакуумированной при 400°. Исходная пленка, откаченная при 30° (1); пленка после адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  при 0,33 мм рт. ст. (2) и 0,8 мм рт. ст. (3), после 4 суток контакта с парами  $\text{H}_2\text{O}$  при 0,8 мм рт. ст. (4), после вымораживания парами  $\text{H}_2\text{O}$  жидким азотом (5) <sup>93</sup>

адсорбции молекул воды. После прогрева при 700° наблюдается спекание пористой структуры пленки <sup>120</sup>.

Методы получения количественных данных по спектрам МНПВО (см. стр. 29) позволяют определить количество адсорбированной воды и найти объем и размер пор пленок <sup>47, 62</sup>. В спектре МНПВО пленки  $\text{SiO}_2$ , полученной методом электроннолучевого испарения в вакууме и адсорбировавшей воду из влажной атмосферы, наблюдались <sup>47</sup> полосы поглощения 3650 и  $3550 \text{ см}^{-1}$ . По интенсивности полосы  $3550 \text{ см}^{-1}$  определено содержание воды в разными способами приготовленных пленках разной толщины и рассчитан объем пор. Определен также средний размер пор пленки, составляющий 5—7  $\text{\AA}$  <sup>47</sup>.

Изменение спектра МНПВО при адсорбции  $\text{CHCl}_3$ , на предварительно прогретых пленках, приготовленных таким способом, указывает на начало спекания пор при 100° <sup>85</sup>.

В <sup>121</sup> методом спектроскопии МНПВО определено влагосодержание тонких пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ , полученных методом вакуумного распыления на призмы из  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{KRS-5}$ . Установлено, что при пуске в вакуумную камеру воздуха с относительной влажностью 60—70% слои полностью насыщаются водой. Считается, что изменение оптических харак-

теристик слоев обусловлено увеличением показателя преломления вследствие заполнения микропор водой.

В работе <sup>51</sup> исследованы пленки ZnS, полученные лазерным испарением в воздухе. В спектре МНПВО обнаружены полосы адсорбированных молекул воды и углеводородов.

На поверхности пор пленок, полученных вакуумным распылением, кроме гидроксильных групп могут существовать другие центры адсорбции акцепторного типа, взаимодействие с которыми вызывает сильные изменения электронной структуры молекул. Так, в спектрах МНПВО молекул CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub>, адсорбированных напыленными в вакууме электроннолучевым методом пленками Ge и MgF<sub>2</sub>, наблюдается изменение интенсивности полос и появление новых полос поглощения <sup>119</sup>. В <sup>101</sup> сделан вывод, что большая часть молекул воды, адсорбированных пленками арсенида галлия, находится в молекулярной форме и образует с поверхностью пленки донорно-акцепторную связь.

В спектрах МНПВО пленок, полученных напылением SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, InO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdO, MgF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, NdF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, ZnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, наблюдаются полосы поглощения адсорбированной воды (3350  $\text{см}^{-1}$ ). В <sup>62</sup>, <sup>122</sup>, <sup>123</sup> изучено влияние на пористость этих пленок скорости напыления, давления остаточных газов и температуры подложки.

Большой интерес представляет исследование спектра МНПВО молекул, адсорбированных на монокристаллах окиси алюминия — широко распространенного адсорбента и катализатора. В работе <sup>124</sup> изучены поляризационные спектры МНПВО поверхностных гидроксильных групп на гранях (4150), (0001), (1123) и (4150) кристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследована ориентация молекул в монослоях стеарата кальция и *n*-амилового спирта на гранях (4150). Измерены изотермы адсорбции на трех гранях  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 30—120°. Полученные из этих измерений изостерические теплоты адсорбции на гранях (0001), (1123) и (4150) при толщине пленки 0,4 монослоя составляют соответственно 13, 19 и 26 ккал/моль.

В <sup>115</sup> с применением Фурье-спектрометра исследованы поляризационные спектры МНПВО молекул стеариновой кислоты, адсорбированных из раствора в CCl<sub>4</sub> на поверхности призмы из Ge и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (грань (0001)). Максимальная чувствительность обнаружения адсорбированных молекул составляет 0,03 монослоя. Обсуждены возможности применения спектроскопии МНПВО для исследования кинетики адсорбции и десорбции, изотерм адсорбции, взаимодействия адсорбат — адсорбент, ориентации молекул, структуры слоев адсорбированных молекул и их хемосорбции.

В <sup>125</sup> исследованы поляризационные спектры CO, адсорбированной на солях палладия, которые были получены напылением на поверхность призмы из NaCl. Предполагается, что низкочастотные полосы поглощения (<1800  $\text{см}^{-1}$ ) принадлежат молекулам CO, адсорбированным с большей теплотой адсорбции (~40 ккал/моль) и связанным с атомами Pd, лежащими на гранях кристаллитов с низким индексом. Полосы поглощения в области 1800—2000  $\text{см}^{-1}$  принадлежат мостиковым структурам, расположенным только на определенных гранях кристаллитов Pd. Линейные же поверхностные структуры образуются на атомах Pd произвольных граней кристаллитов.

Спектры МНПВО применены в <sup>106</sup>, <sup>107</sup>, <sup>117</sup> для исследования адсорбции на непрозрачных углеродных пленках и сажах. Спектры *n*-нитрофенола, адсорбированного углем <sup>106</sup> и сажей <sup>117</sup>, указывают на образование комплекса донорно-акцепторного типа с поверхностными карбонильными

группами. В <sup>107</sup> на напыленных пленках углерода изучались спектры адсорбированного альбумина.

В последнее время метод МНПВО начинает применяться для исследования биологических объектов, в том числе бактерий <sup>126</sup>. Предложен метод определения изотерм адсорбции и десорбции воды на пленках, приготовленных осаждением белков из водных растворов на поверхности призмы KRS-5 <sup>127</sup>. Установлено совпадение изотерм адсорбции молекул воды на яичном альбумине и тропомиозине, полученных методом НПВО и на весах Мак-Бена.

Метод МНПВО применяется также для изучения молекул, адсорбированных порошкообразными адсорбентами. Так, с его помощью идентифицированы соединения хроматографических пятен при разделении смесей *o*-, *n*-нитротолуолов с 2,4-динитротолуолом и смеси *o*-, *m*-, *n*-анизидина <sup>128</sup> и при разделении стероидов методом тонкослойной хроматографии <sup>129</sup>. В <sup>130</sup> получены спектры МНПВО красителя кристаллического фиолетового, адсорбированного силикагелем, а в <sup>131</sup> — спектры этилксантогената на поверхности частиц порошка меди.

Следует отметить, что интерпретировать спектры адсорбированных молекул в окрестности интенсивных полос поглощения адсорбента следует с осторожностью <sup>132</sup> из-за возможности появления в спектрах МНПВО порошков полос поверхностных поляритонов, которые проявляются на высокочастотном крыле соответствующей полосы (см. стр. 28).

#### IV. ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Весьма эффективно применение спектроскопии НПВО для исследования полимерных объектов, что обусловлено их физико-механическими свойствами. Возможности метода при изучении поверхностных слоев полимерных материалов продемонстрированы в ряде работ <sup>133—141</sup>.

Молекулярным механизмам разрушения под действием механических нагрузок и выяснению роли поверхностных слоев в разрушении полимерных тел посвящен цикл работ <sup>142—144</sup>. Опыты по определению концентрации дефектов, обусловленных разрывом макромолекул, проводились на полиэтилене (ПЭ) низкого, среднего и высокого давления <sup>144</sup>, на резинах и вулканизатах натурального и синтетического каучука <sup>142, 143, 145</sup>, полиэтилентерефталате (ПЭТФ) <sup>146</sup>. Установлено, что при механическом воздействии на образцы концентрация новых концевых групп в поверхностном слое толщиной 1 мкм на 1—3 порядка (в зависимости от условий) выше, чем в объеме. Макротрещины поверхностного слоя насыщены продуктами разрыва полимерных молекул <sup>143</sup>. Используя явление смещения частот колебаний в ИК-спектре под влиянием механических растяжений, удалось показать, что в нагруженных образцах ПЭТФ есть связи, величина напряжений на которых достигает 700 кг/мм<sup>2</sup>, т. е. близка к теоретической прочности <sup>146</sup>. Под действием термических флюктуаций в первую очередь разрываются перенапряженные связи, поэтому повышенная концентрация таких связей на поверхности (на порядок выше, чем в объеме) обусловливает ведущую роль поверхностного слоя в разрушении полимеров под действием механических напряжений.

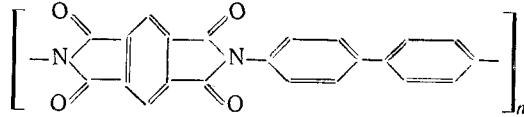
В спектроскопии НПВО поглощение зависит от направления поляризации излучения <sup>5</sup>. Преимущества измерений анизотропных объектов методом НПВО с использованием поляризованного света перед обычным поглощением заключаются в возможности изучения сильногопоглощающих образцов, получения значений коэффициентов поглощения для трех направлений в пространстве  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  <sup>147</sup> и в возможности исследо-

дования ориентации молекул на поверхности образца независимо от их ориентации в объеме.

В работе<sup>147</sup> разработана теория взаимодействия затухающей световой волны при НПВО с анизотропной средой, которая в дальнейшем<sup>148</sup> использована для оценки ориентации макромолекул одноосно ориентированной пленки полипропилена. Среди работ, выполненных с использованием поляризованного света, можно выделить цикл исследований<sup>149–151</sup>, посвященных самопроизвольной плоскостной ориентации макромолекул полипептидов и белков в  $\alpha$ -форме. Установлено, что плоскостная ориентация происходит главным образом в тонком поверхностном слое пленки, непосредственно примыкающем к подложке, и постепенно убывает с увеличением расстояния от подложки.

В работах<sup>52, 153–156</sup> при исследовании некоторых полиимидов установлена плоскостная ориентация макромолекул, обусловленная кооперативными эффектами взаимодействия макромолекул в средах, граничащих с плоской подложкой. В<sup>43, 52</sup> большое внимание уделено методическим вопросам анализа спектров НПВО волокон как органического, так и неорганического происхождения. Методами поляризационного НПВО и широкоугловой дифракции рентгеновских лучей показано, что функциональные группы NH и C=O в волокнах ароматических полиимидов ориентированы перпендикулярно оси вытяжки волокна<sup>157</sup>. Исследованию ориентации молекул в полиэфирных волокнах посвящены работы<sup>158, 159</sup>, в которых наблюдался переход от свернутых *гами*-конформаций к растянутым *транс*-конформациям в результате осевой вытяжки волокон ПЭТФ. Ориентированные волокна ПЭТФ исследованы также в работах<sup>160–162</sup>.

Для ряда полос в ИК-спектрах МНПВО проведены расчеты углов между направлениями моментов колебательных переходов и осью макромолекул<sup>52, 154, 155, 162</sup>. При использовании полос кристалличности достигнуто удовлетворительное совпадение результатов спектроскопического определения с рентгеноструктурными данными. Методом МНПВО с использованием поляризованного света исследованы<sup>163</sup> ориентированные пленки политетрафторэтилена. Увеличение дихроизма полос при 1150 и 553  $\text{см}^{-1}$  в спектрах МНПВО по сравнению со спектрами пропускания позволило сделать вывод о существовании макромолекул в поверхностном слое в более высокой степени ориентации, чем в объеме. В<sup>164</sup> сопоставлены поверхностные и объемные свойства полиимидной пленки, полученной на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминофенилена:



При рассмотрении спектров пропускания и МНПВО в поляризованном свете установлено также, что на поверхности образцов, подвергнутых термической обработке, осуществляются иные состояния макромолекул, чем в объеме.

Методом НПВО исследована природа взаимодействия полидиметилсилоксана (СКТ) с наполнителем — аэросилом; установлено, что наблюдаемые изменения в спектрах можно объяснить образованием водородных связей между гидроксильными группами аэросила и Si—O—Si-группами СКТ<sup>165, 166</sup>. Те же авторы исследовали особенности ориентации макромолекул на поверхности одноосно растянутых регулярных полимеров и установили, что поверхностная ориентация макромолекул *цикло*-полибутиадиена и полизопрена изменяется во времени,

а дихроичные отношения некоторых полос проявляют экстремальные временные зависимости, достигая максимума через несколько суток после растяжки образца. Более длительные времена релаксации на поверхности обусловлены ориентацией надмолекулярных структур, в отличие от объема, где ориентируются отдельные сегменты макромолекул. Время переориентации надмолекулярных структур на поверхности отличается от времени ориентации сегментов в глубине растянутого вулканизата в  $10^4$ — $10^5$  раз<sup>167</sup>. Метод НПВО использован для анализа искусственной кожи на основе поливинилхлорида, полипропиленовой пленки, слоистых пластиков, липких лент, саженаполненных (до 3%) резины<sup>20</sup> и (до 20%) эластомера<sup>168</sup>, волокон целлюлозы<sup>169</sup> и некоторых термостойких волокон<sup>170</sup>.

Серия работ по исследованию адсорбционных слоев липидов и протеинов на границе раздела вода — воздух выполнена в<sup>171</sup>—<sup>173</sup>. Установлено, что свежеприготовленные моно- и полислои, нанесенные методом Лэнгмюра — Блоджет на поверхность германиевого элемента МНПВО (80 отражений), имеют ИК-спектры, сходные со спектрами расплавов. Адсорбционные слои, выдержанные на поверхности МНПВО в течение 160 час, дают в спектрах полосы, характерные для кристаллического состояния. Эти данные подтверждаются и электронными микрофотографиями соответствующих слоев<sup>172</sup>. Показано, что в двухслойных структурах углеводородные цепи ориентированы перпендикулярно поверхности элемента МНПВО.

Варьируя экспериментальные условия записи спектров НПВО (угол падения, относительный показатель преломления  $n_{21}$ , поляризацию излучения), можно в довольно широких пределах изменять глубину проникновения света и эффективную толщину, что открывает широкие возможности для применения НПВО в изучении диффузии. Эта идея впервые высказана Харриком<sup>5</sup>, а экспериментально реализована в работах<sup>174</sup>—<sup>176</sup>. При фотоокислении и воздействии коронного разряда на нестабилизированный полипропилен (ПП), в ИК-спектрах пропускания и МНПВО наблюдалось появление полос, характерных для гидроксил- ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонилсодержащих ( $1715 \text{ см}^{-1}$ ) продуктов. Используя набор элементов МНПВО из германия и KRS-5, авторы<sup>174</sup>—<sup>176</sup> изменяли относительную глубину проникновения  $d_p/\lambda$  от 0,066 до 0,201, что позволило наблюдать плавное убывание относительных оптических плотностей  $D_{1715}/D_{2840}$  и  $D_{3400}/D_{2840}$  по мере углубления внутрь образца. Уменьшение концентраций карбонильных и гидроксильных групп в направлении, перпендикулярном поверхности образца, происходит по экспоненциальному закону.

Несколько позднее<sup>177</sup>—<sup>181</sup> метод НПВО был использован при исследовании озонного окисления полиолефинов для анализа градиентов концентраций карбонилсодержащих продуктов окисления в полиэтилене. Если использовать элементы НПВО полуцилиндрической формы, то эффективную толщину можно изменять в широких пределах, меняя угол падения  $\theta$ . Когда в исследуемом образце имеется градиент концентраций некоторых групп, указанный прием позволяет получать приблизительный ход этого градиента. На рис. 5 показана зависимость  $D_{C=O}/D_{C-H}$  от  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  ( $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  — эффективная толщина слоя для перпендикулярно поляризованного излучения).

В работах<sup>180</sup>,<sup>181</sup> получено следующее выражение для зависимости концентрации карбонилсодержащих продуктов от  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$ :

$$c_{C=O} = \frac{D_{C-H}}{c_{C=O} d_{\text{эфф}}^{\perp}} \cdot 10^{\frac{a}{d_{\text{эфф}}^{\perp}} + b},$$

где  $D_{C=H}$  — оптическая плотность полосы внутреннего стандарта,  $\epsilon_{C=O}$  — коэффициент молярного поглощения,  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные. Дифференцирование этих кривых по  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  позволяет получить градиенты концентраций окисленных групп по глубине. Как видно из рис. 5б, основная масса карбонилсодержащих продуктов окисления полиэтилена озоном сосредоточена в поверхностном слое толщиной несколько мкм.

С точки зрения получения количественных результатов перспективным является применение указанного подхода для исследования фиксской диффузии в полимерах. В  $^{182}$  с помощью однократного НПВО определены коэффициенты диффузии метанола и ацетона в полизобутиленовый каучук. В эксперименте использовались две схемы диффу-

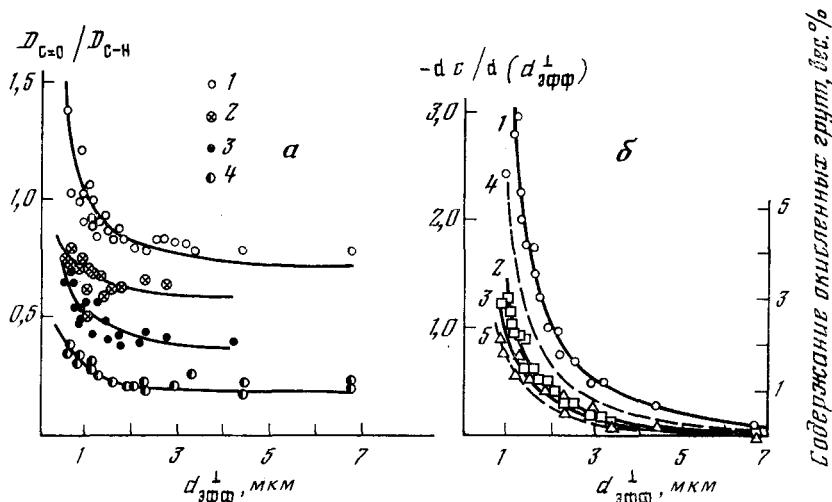


Рис. 5. а — Зависимость относительных оптических плотностей  $D_{C=O}/D_{C=H}$  от  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  для полиэтилена (1, 2) и полипропилена (3, 4), окисленных озоном: 1 — 170 мг/л озона, время окисления 5 час; 2 — 170 мг/л озона, 1 час; 3 — 130 мг/л озона, 5 час; 4 — 130 мг/л озона, 1 час; б — зависимость  $dc/d(d_{\text{эфф}}^{\perp})$  от  $d_{\text{эфф}}^{\perp}$  для полиэтилена, окисленного озоном (170 мг/л), время окисления: 1 — 5; 2 — 1; 3 — 0,5 час, и изменение доли окисленных групп с глубиной в полиэтилене, окисленном озоном (170 мг/л), время окисления: 4 — 5; 5 — 1 час  $^{181}$

зионного отжига, показанные на рис. 6. В соответствии со схемой рис. 6а, сторона  $AA'$  пленки каучука находится в адгезионном взаимодействии с поверхностью элемента НПВО, а другая поверхность пленки находится в контакте с диффузантом. В этом случае наблюдение за проникновением диффузанта ведется по увеличению относительной оптической плотности аналитической полосы. В соответствии со второй схемой (рис. 6б) в контакт с элементом НПВО приводится сторона пленки  $BB'$ , находившаяся в непосредственном контакте с диффузантом. Измеренные таким образом градиенты концентрации диффузанта по толщине пленки  $l$  для разных времен  $t_n$  схематически показаны на рис. 6в. Полученное в работе  $^{182}$  уравнение описывает кинетику изменения концентрации диффузанта в полимере в процессе диффузии и распределение его концентрации по  $d_p$  в момент времени  $t$ .

Аналогичная схема эксперимента предложена в работах  $^{183}, 184$  для исследования кинетики методом МНПВО диффузии нерастворимостей через эластомеры. Использование описываемого подхода позволило ав-

торам<sup>185</sup> подтвердить высказывавшееся ранее предположение о том, что приграничный слой полимера, находящегося в адгезионном взаимодействии с твердым субстратом, имеет повышенную плотность. В ходе диффузионного или теплового отжига происходит переход макромолекул к более вероятным конформациям, что приводит к более равномерному распределению плотности по толщине пленки.

Обработка полученных методом НПВО данных по уравнению Фика позволила вычислить коэффициенты диффузии этилацетата в полиэтилен и этилового спирта в полибутилметакрилат<sup>186, 187</sup>. Авторы<sup>188</sup>, изменяя условия отражения, наблюдали уменьшение концентрации эпоксидной смолы по мере удаления от границы раздела смолы — полисилоксановый каучук.

Поскольку процессы окислительной деструкции полимерных материалов начинаются зачастую с поверхности, то спектроскопия внутреннего отражения дает ценную информацию о начальных стадиях происходящих процессов.

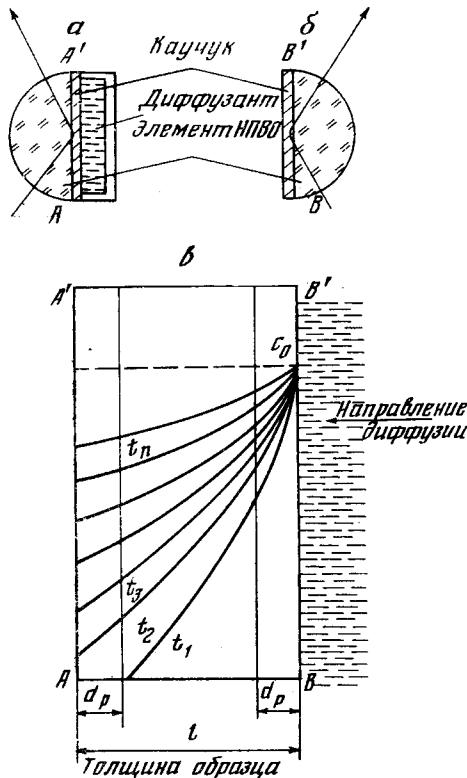
Измеряя отношение оптических плотностей полос 720 и 730  $\text{см}^{-1}$  в спектрах МНПВО, обработанного озоном ПЭ, авторы работ<sup>189, 190</sup> показали, что в ходе этого процесса происходит увеличение степени кристалличности, что связано с преимущественным «выгоранием» аморфной фазы<sup>191</sup>. Совместное с НПВО использование электронной микроскопии и малоугловой дифракции света позволило установить, что характер надмолекулярных образований в объеме и на поверхности (в слое толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$ ) линейного полиэтилена одинаков. Однако в их внутреннем строении имеются существенные различия: ориентация кристаллитов на поверхности и в объеме различна, а аморфные области в поверхностном слое обладают повышенной концентрацией изогнутых молекул с большим числом дефектов.

Рис. 6. Две схемы проведения диффузионного отжига в каучуке: *а* — наблюдение за диффузией ведется со стороны поверхности  $AA'$ ; *б* — наблюдение за диффузией ведется со стороны  $BB'$ , находившейся в контакте с диффузантом; *в* — условное представление распределения концентрации диффузанта по толщине пленки в каучуке в различные моменты времени ( $t_1, t_2, \dots, t_n$ );  $c_0$  — концентрация диффузанта на поверхности; глубина проникновения излучения в образец  $d_p$  =

$$= \lambda_1 / 2\pi (\sin^2 \theta - n_2)^{1/2} \text{ (по данным } 182\text{)}$$

Отличие поверхностного слоя от объема обусловлено строением молекул, расположенных в аморфных областях<sup>192</sup>. Методом МНПВО также показано, что при глубоком окислении ПЭ озоном образуются ранее не описанные устойчивые окси-, кето- и эфириокислоты с очень низким содержанием связей  $\text{C}-\text{H}$ <sup>189</sup>.

Механизм окислительной деструкции ПЭ на границе раздела медь — ПЭ исследовали в работах<sup>192, 193</sup>. Показано, что на поверхности ПЭ, на-



ходящейся в контакте с медью, образование карбонилсодержащих продуктов заметно ускоряется, а в спектре МНПВО поверхности меди появляются полосы, указывающие на образование карбоксилатов, которые и катализируют окисление ПЭ.

Ускорение фотоокисления ПЭ в присутствии двуокиси титана наблюдалось в <sup>194</sup>, влияние термоокислительной деструкции на адгезию ПЭ к алюминию исследовано в <sup>195, 196</sup>. Показано, что зависимость адгезии от продолжительности нагревания проходит через два максимума, появление которых объясняется происходящими одновременно процессами окисления и структурированием поверхностного слоя ПЭ. На основании экспериментов по прилипанию ПЭ к кварцевому элементу МНПВО высказано предположение о возможности образования водородных связей между функциональными группами, находящимися на поверхности ПЭ, и поверхностными гидроксильными группами кварца <sup>197</sup>.

В условиях эксплуатации поверхность материалов часто подвергается действию коронного разряда, что является причиной повышенного внимания исследователей к этому виду взаимодействия. Например, в работе <sup>22</sup> политетрафторэтилен обрабатывали коронным разрядом в атмосферах воздуха и аммиака. Показано, что в воздушной атмосфере на поверхности полимера образуются летучие продукты деструкции, которые с нее десорбируются; в атмосфере аммиака происходит модификация поверхности на глубину в несколько мкм. Обширные исследования процессов, происходящих на поверхности полиолефинов под действием коронного разряда, приведены в уже упомянутых работах <sup>174–176</sup>. При обработке тлеющим разрядом полиамидных пленок в ИК-спектрах НПВО наблюдалось изменение интенсивностей полос валентных колебаний С—Н-групп и полос Амид II ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ), увеличение количества карбонилсодержащих продуктов <sup>198</sup>.

В заключение отметим небольшой обзор по применению НПВО при исследовании полимеров и волокон <sup>199</sup> и полезную методическую работу <sup>200</sup>, в которой на примере липких лент подробно рассматривается влияние положения полимерного образца, его размеров и геометрии на качество ИК-спектров МНПВО.

#### V. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Исследователей, работающих в области электрохимии, всегда привлекал вопрос о структурных изменениях, происходящих на поверхности электродов и в приэлектродном пространстве; однако до недавнего времени соответствующих прямых неразрушающих методов исследования разработано не было. В последние годы происходит активное внедрение методов адсорбционной и отражательной спектрофотометрии, а также эллипсометрии в электрохимию. Поскольку рассмотрение всей совокупности оптических методов не входит в задачу настоящего обзора, рекомендуем читателю соответствующую литературу <sup>201–203</sup>. Особое внимание исследователей привлекает оптически прозрачный электрод (ОПЭ) \*, который может быть реализован на основе как обычной абсорбционной спектрофотометрии <sup>203–205</sup>, так и спектроскопии НПВО <sup>206</sup>. В данном обзоре будут рассмотрены только ОПЭ, работающие в условиях внутреннего отражения.

В качестве ОПЭ на основе НПВО используют обычные элементы однократного и многократного отражения, рабочие поверхности которых покрыты тонкими (толщиной 200–800 Å) токопроводящими плен-

\* В английской и американской литературе — *optically transparent electrode* (OTE).

ками окиси олова, золота, платины, угля и др. Примеры различных ОПЭ приведены в обзоре<sup>12</sup>. Две схемы ОПЭ показаны на рис. 7. Такие ячейки НПВО помещают в кюветное отделение спектрофотометра, что позволяет регистрировать ИК- и УФ-спектры во время протекания электродных процессов. Тонкая пленка проводника (металла) на по-

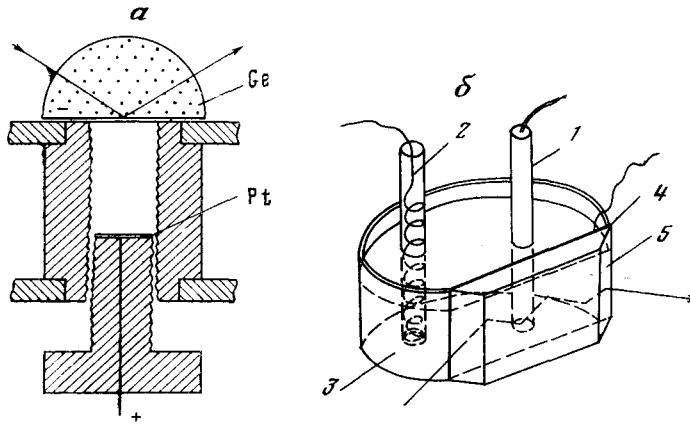


Рис. 7. Схемы ОПЭ на основе элементов НПВО (a)<sup>187</sup> и МНПВО (b)<sup>201</sup>; 1 — каломельный электрод сравнения, 2 — внешний золотой электрод, 3 — электролит, 4 — золотой ОПЭ, 5 — стеклянный элемент МНПВО

верхности элемента НПВО не мешает проникновению излучения в раствор электролита, однако сильно ослабляет световой поток; количественную обработку результатов измерений в этом случае следует проводить с учетом теории НПВО применительно к тонким пленкам и много-

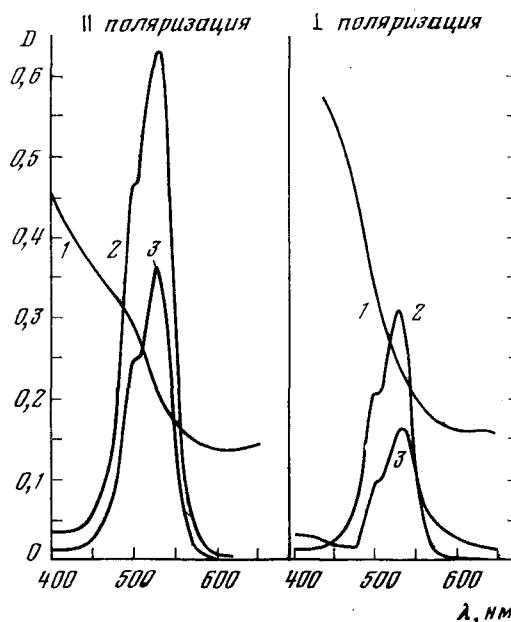


Рис. 8. Спектры внутреннего отражения растворов красителя эозина Y<sup>201</sup>: 1 — спектр отражения золотого ОПЭ; 2 — эозин Y на золотом ОПЭ; 3 — эозин Y на стеклянном элементе МНПВО

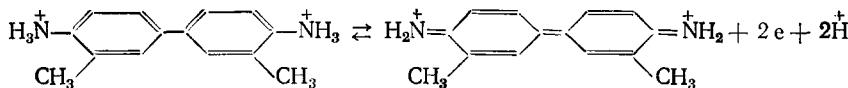
слойным покрытиям<sup>14, 201</sup>. На рис. 8 показаны УФ-спектры НПВО раствора красителя эозина Y, полученные с использованием обычного стеклянного элемента МНПВО и элемента, покрытого золотом<sup>201</sup>. Повышен-

ная интенсивность полос в случае параллельной поляризации света и пониженная в случае перпендикулярной согласуется с теорией, разработанной Хансеном<sup>16</sup>.

Применение элементов МНПВО, покрытых проводящими пленками, усложняет анализ спектров из-за возможности резонансных эффектов<sup>207</sup>. Некоторые авторы предпочитают использовать в ИК области элементы из германия без покрытий. Считается<sup>201, 206</sup>, что при работе в видимой области спектра имеются преимущества: во-первых, в этой области спектра электролиты обычно прозрачны, во-вторых, благодаря малым эффективным толщинам можно исследовать более тонкие пленки, даже в области поглощения света электролитом. Выбор оптимальной толщины пленки может быть сделан на основании расчета, если известны оптические постоянные сред для исследуемой области спектра.

В видимой области глубина проникновения излучения в оптически менее плотную среду имеет величину  $\sim 50$  нм. Если на поверхности ОПЭ в ходе электрохимического процесса образуется соединение с коэффициентом диффузии  $10^5$  см<sup>2</sup>/сек, то за 1 с возникает градиент концентрации этого вещества, убывающей на 1% на расстоянии 400 нм. На этом же расстоянии амплитуда колебаний электрического вектора электромагнитного поля уменьшается до одной тысячной по сравнению с ее значением у поверхности. Таким образом, в случае изменений, происходящих на ОПЭ за время порядка секунд, НПВО в условиях скоростной регистрации может дать ценную информацию о поверхностной концентрации.

В качестве примера решения задач такого рода можно привести одну из первых работ в этом направлении<sup>208</sup>, где исследовалось электрохимическое окисление *o*-толуидина в солянокислой среде. В качестве элемента МНПВО использовалась стеклянная пластинка с нанесенной пленкой SnO<sub>2</sub>. Глубина проникновения имела величину  $\sim 60$  нм. В ходе электрохимической реакции



на поверхности электрода происходило двухэлектронное окисление *o*-диметил-*n*-фенилендиамина с образованием промежуточного продукта с полосой поглощения  $\lambda_{\text{max}}=438$  нм. Обработка зависимости изменения оптической плотности  $D_{438}$  и потенциала электрода от времени позволила определить концентрацию и экстинкцию образовавшегося соединения, а также константу скорости его диспропорционирования.

В качестве методической можно рекомендовать работу<sup>209</sup>, где также предлагается использование ОПЭ для количественного описания процессов, происходящих на разных расстояниях от электрода; в работе рассмотрена реакция электрохимического окисления *n*-анизиламина.

В настоящее время ОПЭ используются для исследования различных электрохимических реакций. Так, в<sup>210</sup> изучено электрохимическое поведение перхлората лития в диметилсульфоксиде на поверхности германия, в<sup>211</sup> исследовано анодное окисление ксантата этилата калия в воде и зарегистрированы спектры НПВО при различных величинах анодного потенциала, в<sup>212</sup> проведено кинетическое измерение скорости диспропорционирования тетрафенилпорфирината цинка. Из прикладных работ можно отметить работу<sup>213</sup>, в которой изучалась электрохимическая коррозия германия в морской воде.

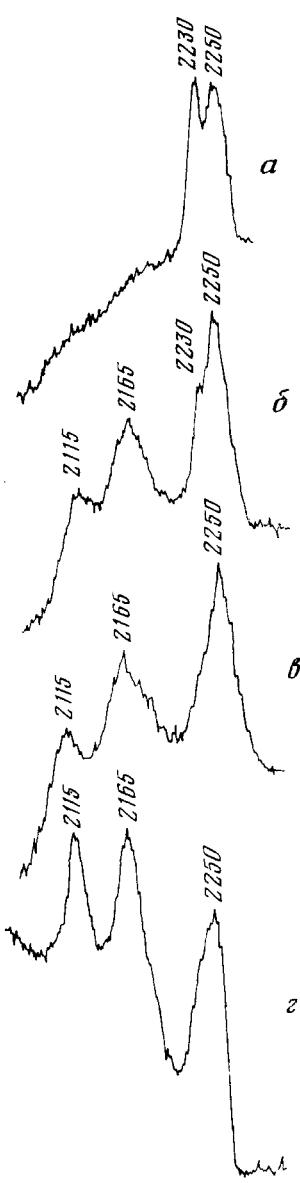
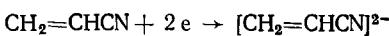


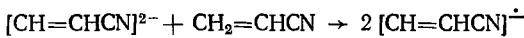
Рис. 9. Изменение спектров НПВО в области валентных колебаний группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  в процессе электролиза акрилонитрила: *а* — частично заполимеризовавшийся мономер ( $2230 \text{ см}^{-1}$  — мономер,  $2250 \text{ см}^{-1}$  — полимер); *б*, *в* — последовательно зарегистрированные спектры, показывающие возникновение анион-радикала ( $2165 \text{ см}^{-1}$ ) и дианион-радикала ( $2115 \text{ см}^{-1}$ ); *г* — спектр при максимально достижимой концентрации активных частиц<sup>215</sup>

В большинстве из перечисленных работ решаются главным образом задачи методического характера и в этом направлении достигнут значительный прогресс. Однако систематических исследований какой-либо проблемы с использованием ОПЭ не так много. В качестве такого примера можно рассмотреть работы Трифонова с соавторами. В 1970 г. они описали установку НПВО для исследования электрохимически инициированной полимеризации на поверхности германиевого элемента НПВО с золотым покрытием<sup>214</sup>. Исследовали полимеризацию акрилонитрила, инициируемую электрохимически генерируемыми анион-радикалами<sup>214—218</sup>. Наблюдения проводили главным образом на полосе валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы. На рис. 9<sup>215, 218</sup> показаны спектры НПВО, зарегистрированные на разных стадиях протекания реакции. Наблюдалось также изменение интенсивностей некоторых других полос.

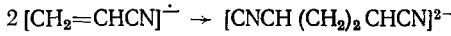
В результате проведенного кинетического исследования предложена следующая схема катодной реакции:



Диспропорционирование аниона приводит к образованию анион-радикала:



Рекомбинация анион-радикала приводит к образованию дианиона с удлинением цепи:



В более поздней работе<sup>219</sup> описанный метод использован для изучения полимеризации 1-венилимида зола.

Другим направлением электрохимических исследований, в котором развивается приложение НПВО, является изучение адсорбции из растворов. В работе<sup>220</sup> использована электрохимическая ячейка с германиевым электродом. Используя поляризованное излучение, авторы показали, что при определенных концентрациях лаурата натрия в воде адсорбционный слой лауриновой кислоты на поверхности ОПЭ состоит из кристаллитов с одноосной ориентацией, кристаллические оси которых составляют угол  $39^\circ$  с нормалью к поверхности электрода. При достижении некоторой критической концентрации лаурата натрия адсорбция происходит в виде мицелл. Рассмотрено

также влияние на процесс адсорбции приложенного потенциала, рН среды и температуры.

Работы<sup>221, 222</sup> представляют интерес с точки зрения демонстрации возможностей современной инфракрасной техники. На германиевый электрод насыпали углеродную пленку толщиной 220—300 Å. Пропускание такого ОПЭ в области  $1800 \text{ см}^{-1}$  составляло всего 1,5%; однако, используя многократное сканирование и растяжку шкалы пропускания, удалось исследовать электрохимическую адсорбцию фибриногена на угольном электроде. Показано, что толщина адсорбционного слоя фибриногена равна 250—350 Å. При поверхностном потенциале +150 мВ наблюдалось две полосы Амид I (1644 и  $1614 \text{ см}^{-1}$ ) и две полосы Амид II (1553 и  $1520 \text{ см}^{-1}$ ).

Предполагается, что при электроиндуцированной адсорбции молекулы фибриногена находятся в двух формах, одна из которых — напряженная — релаксирует в нормальную после снятия потенциала.

Электрохимическая адсорбция метиленового голубого из буферного раствора исследована в УФ-области<sup>223</sup>, различные примеры электрохимических реакций на поверхности ОПЭ и адсорбция на нем рассмотрены в работе<sup>224</sup>.

Оптическая спектроскопия внутреннего отражения стала к настоящему времени одним из основных методов исследования физикохимии поверхности. Достаточно высокий уровень разработки методических вопросов обуславливает возможность использования метода для количественных измерений. Одним из актуальных направлений, требующих усилий по дальнейшей теоретической разработке, остается количественный анализ дисперсных систем методом НПВО.

Разрабатываемая сейчас новая аппаратура позволит проводить количественный анализ с использованием обеих оптических постоянных в широком спектральном диапазоне, что будет иметь, во-первых, важное значение для метрологии, а во-вторых, обеспечит постановку новых задач физикохимии поверхности. Сейчас наметилась тенденция к сочетанию метода НПВО с другими методами исследования поверхности, а также Фурье-спектроскопией. Спектроскопия внутреннего отражения предоставляет новые возможности для исследования агрегации и ориентации молекул, адсорбированных на различных поверхностях, и в этом направлении также можно ожидать дальнейшего развития работ.

\* \* \*

Во время подготовки настоящего обзора к печати опубликован ряд работ, посвященных общеметодическим вопросам спектроскопии НПВО<sup>225—230</sup>, в частности, учету качества контакта элемента НПВО с образцом<sup>231</sup>. На основании модельных представлений предложены выражения для расчета градиентов концентраций в поверхностных слоях<sup>232—234</sup>, проведено сопоставление поверхностных и объемных свойств стекол<sup>235</sup>, полимерных пленок и волокон<sup>236—241</sup>. Исследованы влияние дефектов поверхности на прочность полiamидных волокон<sup>242</sup>, электрической поляризации на спектры полиакрилонитрила<sup>243</sup>, воздействия озона на каучук<sup>244</sup>, полипропилен<sup>245</sup> и тлеющего разряда на различные полимеры<sup>246</sup>. Продолжены работы по перенесению адсорбционных слоев белков методом Лэнгмюра—Блоджетт на поверхность элементов МНПВО<sup>247—250</sup>. Проведены исследования адсорбции белков на полиэтилене<sup>251</sup>, диффузии  $\text{CCl}_4$  в тefлон<sup>252</sup> и воды в липидные слои<sup>253</sup>, процесса задубливания желатиновых пленок<sup>254</sup>, фотоокисления красителя на оптически прозрачном электроде  $\text{ZnO}$ <sup>255</sup>. Разработаны новые оптические

среды для НПВО<sup>256-259</sup>, созданы промышленные спектрофотометры<sup>260-263</sup> и вспомогательное оборудование<sup>264-267</sup>. Метод НПВО использован в спектроскопии комбинационного рассеяния света<sup>268-270</sup>, в материаловедении<sup>271</sup>, в решении проблем геохимии и нефтехимии<sup>272-274</sup>, защиты окружающей среды<sup>266, 275, 276</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Fahrenfort, Spectrochim. Acta, 17, 698 (1961).*
2. *Г. С. Ландсберг, Оптика, ГТТИ, М.—Л., 1957.*
3. *С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, Курс общей физики, ч. III, ГИФМЛ, М., 1958.*
4. *В. М. Золотарев, Л. Д. Кисловский, Приборы техн. эксп., 1964, № 5, 175.*
5. *Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», М., 1970.*
6. *G. Kortüm, Reflexionsspectroscopie, Springer Verlag, Berlin, 1969.*
7. *J. Fahrenfort, Molec. Spectroscop. Proc. Confer., Brington, 1968, p. 111.*
8. *J. Barr, P. A. Flournoy, Physical Methods in Macromolecules Chemistry, ed. B. Carroll, v. 1, Marcell Dekker, N. Y., 1969, p. 109.*
9. *В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектр., 7, 286 (1967).*
10. *E. D. Mendez, Opt. рига у appl., 8, 17 (1975).*
11. *В. М. Золотарев, Оптико-механич. промышл., 1976, № 8, 46.*
12. *В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 16, 1504 (1972).*
13. *Т. А. Седова, Применение спектроскопии внутреннего отражения в судебной экспертизе, Изд. ЛГУ, Л., 1977.*
14. *И. В. Гребенников, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская, Просветление оптики, Гостехиздат, Л., 1946.*
15. *В. Е. Кондрашов, Оптика фотокатодов, «Наука», М., 1976.*
16. *W. Hansen, Spectrochim. Acta, 21A, 815 (1965).*
17. *A. Basch, E. Tepper, Appl. Spectr., 27, № 4, 268 (1973).*
18. *E. W. Kinkelaar, J. T. Rozsa, L. T. Vavruska, J. Paint. Technol., 46, № 595, 63 (1964).*
19. *A. R. French, Appl. Spectr., 28, 477 (1974).*
20. *H. Feate, O. Clans, Faserforsch. Textiltech., 28, № 2, 81 (1977).*
21. *В. Г. Гасан-Заде, С. М. Сутовский, М. Я. Каплан, Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 8, 11.*
22. *G. C. S. Collins, A. C. Lowe, D. Nichols, Еurop. Polym. J., 1973, 1173.*
23. *B. Crawford, J. Chem. Phys., 29, 1042 (1958).*
24. *Л. И. Альперович, Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик, Душанбе, «Ирфон» (1973).*
25. *В. М. Золотарев, Опт. и спектр., 29, 66 (1970).*
26. *В. И. Сушков, С. С. Гусев, Тезисы I Всесоюзн. совещ. «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Сумгайит, Изд. ЦНИИТЭПриборостроения, М., 1976, стр. 22.*
27. *Н. И. Стасьев, В. И. Головачев, С. С. Гусев, II Всесоюзн. конф. по спектрофотометрии, М., 1977, стр. 11.*
28. *А. Чмелев, В. И. Веттегрен, К. Н. Куксина, Тезисы III Всесоюзн. симп. по оптическим и спектральным свойствам стекол, Л., 1974, стр. 45.*
29. *В. М. Золотарев, Л. Н. Кураева, С. С. Качкин, Ю. В. Лисицын, Оптико-механич. промышл., 1977, № 6, 69.*
30. *Е. В. Бернштейн, Г. В. Сайдов, В. М. Золотарев, Опт. и спектр., 45, 104 (1978).*
31. *В. А. Бернштейн, В. Н. Никитин, Л. Г. Разгуляева, Сб. «Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров», Киев, «Наукова Думка», 1976, стр. 66.*
32. *K. Hemmelmann, K. Palm, Z. Chem., 15, 224 (1975).*
33. *В. В. Брыксин, Д. Н. Мирлин, Ю. А. Фирсов, Успехи физ. наук, 114, 29 (1974).*
34. *В. М. Агранович, Там же, 115, 199 (1975).*
35. *В. А. Кизель, Отражение света, «Наука», М., 1973.*
36. *В. В. Брыксин, Ю. А. Гербштейн, Д. Н. Мирлин, Физ. тв. тела, 18, 2125 (1971).*
37. *Г. Н. Жижин, О. И. Капуста, М. А. Москалев, В. Г. Назин, В. А. Яковлев, Там же, 17, 2008 (1975).*
38. *И. И. Решина, В. М. Золотарев, Там же, 15, 3020 (1973).*
39. *H. J. Falge, A. Otto, Phys. Stat. Sol., 56B, 523 (1973).*
40. *M. H. Brooker, D. Irish, Spectrochim. Acta, 28A, 701 (1972).*
41. *В. М. Золотарев, Опт. и спектр., 37, 522 (1974).*
42. *Л. Н. Кураева, В. М. Золотарев, Там же, 43, 926 (1977).*
43. *Л. Н. Кураева, В. М. Золотарев, в сб. Теоретическая спектроскопия, М., 1977, стр. 45.*
44. *Ю. Н. Клиентов, Г. М. Городинский, В. М. Золотарев, Опт. и спектр., 41, 77 (1976).*
45. *В. М. Золотарев, Л. Н. Кураева, С. С. Качкин, Ю. В. Лисицын, Физ. тв. тела, 20, 177 (1978).*
46. *В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектр., 32, 1096 (1980).*
47. *В. М. Золотарев, А. Ф. Первоеев, Г. А. Муранова, Т. Г. Аркадова, Ж. прикл. спектр., 16, 331 (1972).*

48. В. М. Золотарев, А. Ф. Первоеев, ДАН СССР, 204, 903 (1972).
49. В. М. Золотарев, А. Ф. Первоеев, в сб. Молекулярная физика и биофизика водных систем, вып. 1. Изд. ЛГУ, Л., 1973, стр. 59.
50. Д. Н. Глебовский, А. А. Долганова, Ю. Д. Пушкин, А. В. Аносов, А. А. Белюстин, И. С. Ивановская, Тезисы VI Всесоюзн. совещ. по стеклообразному состоянию, Изд. ГОИ, Л., 1975, стр. 46.
51. В. В. Баптизманский, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Опт. и спектр., 43, 188 (1977).
52. Л. Н. Кураева. Канд. дисс., ГОИ, Л., 1977.
53. Г. Ф. Ершова, З. М. Зорин, Н. В. Чураев, Коллоидн. ж., 37, 208 (1975).
54. В. А. Берштейн, В. В. Никитин, ДАН СССР, 190, 823 (1970).
55. Т. И. Ковалевская, В. Н. Дроздов, А. В. Ржанов, К. К. Свиташов, Микроэлектроника, 8, 4040 (1974).
56. В. И. Веттегрен, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомол. соед., 15А, 1909 (1973).
57. А. С. Hall, J. Phys. Chem., 74, 2742 (1970).
58. Д. В. Novotny, J. Vac. Sci. Techn., 9, 1447 (1972).
59. Л. Н. Мусеева, Т. Е. Павловская, О. И. Каменский, Изв. АН СССР, сер. биол., 1975, 727.
60. J. S. Mattson, Anal. Chem., 47, 736 (1975).
61. А. Ф. Первоеев, Г. А. Муранова, В. М. Золотарев, Физ. тв. тела, 14, 2909 (1972).
62. Н. П. Спасскова, Г. П. Гусева, П. И. Тарасов, В. М. Золотарев, Зав. лаб., 43, 52 (1977).
63. А. Ф. Первоеев, Г. А. Муранова, В. М. Золотарев, Приборы техн. эксп., 1978, 253.
64. С. Л. Григорович, В. И. Лыгин, В. А. Федоров, И. П. Коровин, Ж. физ. химии, 46, 2481 (1973).
65. Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович, Опт. и спектр., 36, 1216 (1974).
66. Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович, в сб. Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, вып. 2, ред. Н. Г. Бахшиев, Изд. ЛГУ, 1978, стр. 101.
67. T. Hirshfeld, Appl. Spectr., 31, 289 (1977).
68. Е. В. Бернштейн, Г. В. Сайдов, В. М. Золотарев, Авт. свид. СССР № 2369854 (1979); Бюлл. изобр., 1979, № 33, 169.
69. Н. Д. Туриница, В. В. Хименец, О. В. Хименец, Физика и химия стекла, 1/2, 190 (1975).
70. Б. И. Молочников, Э. С. Шакарян, В. М. Золотарев, М. В. Лейкин, И. С. Васильева, В. Н. Морозов, С. М. Сутовский, А. И. Пеньковский, Н. А. Аникин, Авт. свид. СССР № 623143 (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 33, 159.
71. О. В. Александров, Н. С. Голяндина, А. И. Сомсиков, Тезисы I Всесоюзн. совещ. «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Сумгайт, Изд. ЦНИИТЭИ приборостроения, М., 1976, стр. 43.
72. Ю. Д. Пушкин, Там же, стр. 42.
73. J. Chambers, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, Adv. Mol. Relax. Processes, 7, 113 (1975).
74. J. P. Hawranek, R. N. Jones, Spectrochim. Acta, 32A, 111 (1976).
75. J. Fahrenfort, W. Visser, Там же, 18, 1103 (1962).
76. A. C. Gilby, J. Burr, W. Krueger, B. Crawford, J. Phys. Chem., 70, 1525 (1966).
77. G. Irons, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc., 298A, 160 (1967).
78. J. Dayet, J. Vincent-Geisse, Nouv. Rev. Optique, 5, 4551 (1974).
79. A. E. Tshmel, V. I. Vettetegren, Spectrochim. Acta, 29A, 1681 (1973).
80. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», М., 1969.
81. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ, «Наука», М., 1972.
82. W. N. Hansen, Symp. Faraday Soc., 1970, № 4, 27.
83. E. Gallei, Chem. Eng. Techn., 44, 722 (1972).
84. G. L. Haller, R. W. Rice, Z. C. Wan, Catal. Rev., 13, 259 (1976).
85. А. В. Демин, Л. Н. Кураева, Тезисы докл. I Всесоюзн. совещ. «Применение спектроскопии МНПВО в народном хозяйстве», Сумгайт, Изд. ИНИИТЭИ, М., 1976, стр. 30.
86. G. E. Becker, G. W. Gobely, J. Chem. Phys., 38, 2942 (1963).
87. С. Л. Григорович, В. А. Федоров, В. И. Лыгин, А. В. Киселев, Электронная техника, сер. 6, 1972, № 3, 8.
88. Т. И. Ковалевская, Н. Н. Герасименко, Г. М. Цейтлин, Тезисы докладов совещ. «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Изд. ИНИИТЭИ, М., 1976, стр. 33.
89. K. H. Beckmann, N. J. Harrick, J. Electrochem. Soc., 118, 614 (1971).
90. М. А. Еремеева, А. П. Нечипоренко, Г. Н. Кузнецова, С. И. Кольцов, В. Б. Алексовский, Ж. прикл. химии, 43, 2332 (1974).
91. Г. Н. Кузнецова, М. А. Еремеева, С. И. Кольцов, В. Б. Алексовский, Ж. прикл. спектр., 30, 312 (1979).
92. T. Yamauchi, H. Takakashi, Surf. Sci., 78, 295 (1978).
93. С. Л. Григорович, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж., 37, 140 (1976).
94. N. J. Harrick, Ann. N. Y. Acad. Sci., 101, 928 (1963).

95. В. А. Берштейн, Ю. Д. Варфоломеев, В. В. Никитин, Физ. тв. тела, 13, 693 (1971).
96. В. А. Золотарев, В. А. Берштейн, В. В. Никитин, Ж. прикл. спектр., 20, 451 (1974).
97. В. А. Берштейн, И. В. Древаль, В. А. Степанов, В. Г. Чистосердов, ДАН СССР, 213, 77 (1973).
98. В. А. Берштейн, С. Н. Новиков, В. В. Никитин, Физ. тв. тела, 15, 498 (1973).
99. В. А. Берштейн, В. В. Никитин, Изв. АН СССР, неорг. матер., 1974, 316.
100. В. А. Берштейн, С. Н. Новиков, Физ. тв. тела, 17, 241 (1975).
101. Т. И. Ковалевская, В. В. Лимберова, В. М. Астахов, В. В. Усова, Тезисы I Всесоюзн. совещ. «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Сумгайит, Изд. ИНИИТЭЙ, М., 1976, стр. 30.
102. E. Gallei, G. A. Parks, J. Coll. Interf. Sci., 38, 650 (1972).
103. E. Gallei, D. Eisenbach, J. Catal., 37, 474 (1975).
104. J. S. Mattson, H. B. Mark, W. J. Weber, Anal. Chem., 41, 355 (1969).
105. H. B. Mark, Symp. Faraday Soc., 1970, № 4, 157.
106. J. S. Mattson, L. Lee, H. B. Mark, W. J. Weber, J. Coll. Interf. Sci., 33, 284 (1970).
107. J. S. Mattson, Anal. Chem., 45, 1473 (1973).
108. С. Л. Григорович, Канд. дисс. МГУ, М., 1974.
109. С. Л. Григорович, В. А. Федоров, В. И. Лыгин, В. Л. Приходько, А. С. Ушаков, С. И. Иванов, Электронная техника, сер. 6, 1972, № 1, 93.
110. С. Л. Григорович, В. А. Федоров, В. И. Лыгин, Там же, сер. 6, 1972, № 2, 134.
111. С. Л. Григорович, В. А. Федоров, В. И. Лыгин, А. В. Киселев, Там же, сер. 6, 1972, № 8, 26.
112. L. H. Sharke, Proc. Chem. Soc., 1961, 461.
113. С. Л. Григорович, В. И. Лыгин, В. А. Федоров, Коллоидн. ж., 33, 345 (1972).
114. С. Л. Григорович, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, В. А. Федоров, Ж. физ. химии, 46, 2870 (1972).
115. R. T. Yang, M. J. D. Low, G. L. Haller, J. Coll. Interf. Sci., 44, 249 (1973).
116. T. Takenaka, K. Naorami, H. Gotoh, R. Gotoh, Там же, 35, 395 (1971).
117. H. B. Mark, E. N. Randall, Symp. Faraday Soc., 1970, № 4, 157.
118. A. M. Iacynich, H. B. Mark, C. H. Giles, J. Phys. Chem., 80, 839 (1976).
119. В. М. Золотарев, А. Ф. Первеев, ДАН СССР, 204, 903 (1972).
120. С. Л. Григорович, В. И. Лыгин, Ж. прикл. спектр., 28, 695 (1978).
121. А. Ф. Первеев, В. М. Золотарев, П. П. Егоров, Г. А. Мурanova, Опт. и спектр., 32, 607 (1972).
122. А. В. Первеев, Г. А. Мурanova, Оптико-механич. промышл., 1973, № 2, 73.
123. А. Ф. Первеев, Тезисы I Всесоюзн. совещ. «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Сумгайит, Изд. ЦНИИТЭЙ приборостроения, М., 1976, стр. 28.
124. G. L. Haller, R. W. Rice, J. Phys. Chem., 74, 4386 (1970).
125. R. W. Rice, G. L. Haller, J. Catal., 40, 249 (1975).
126. Ю. Н. Королев, Биофизика, 20, 271 (1975).
127. Д. С. Булатов, Там же, 19, 443 (1974).
128. S. Tanaka, T. Matsui, F. Iagyl, Bunseki Kagaku, 18, 1125 (1969).
129. E. L. Saier, H. F. Acededo, B. M. Dick, Analys. Biochem., 37, 345 (1970).
130. R. E. Bruce, J. B. Gillepse, O. G. Perez, Appl. Opt., 16, 1777, 1977.
131. I. W. Strojek, I. A. Mielzarski, Roczn. Chem., 48, 1747 (1974).
132. В. М. Золотарев, В. В. Веремей, Г. А. Мурanova, Опт. и спектр., 32, 607 (1972).
133. J. C. Andries, H. E. Diem, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 281 (1974).
134. J. C. Andries, H. E. Diem, Ind. Res., 17, № 7, 47 (1975).
135. D. J. Carlsson, L. H. Gan, R. D. Parnell, D. M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 683 (1973).
136. E. Roggendorf, A. Reklat, D. Kunath, Plaste Kautsch., 23, 586 (1976).
137. W. D. Kaiser, H. Wagner, Korrosion (Dresden), 7, № 33 (1976).
138. D. J. Jenkin, Appl. Polym. Symp., 28, 1309 (1976).
139. A. R. Cain, Polymer Prepr., 17, 576 (1976).
140. Н. П. Спасскова, Г. Н. Гусева, Г. Н. Лесневская, Ю. И. Трулев, М. С. Вилесова, В. С. Копылова, Ж. прикл. химии, 48, 929 (1975).
141. М. С. Вилесова, Н. П. Спасскова, Л. В. Лесневская, Г. Н. Гусева, Л. Г. Израилев, В. М. Золотарев, Высокомол. соед., 14A, 1685 (1972).
142. В. И. Дырда, В. И. Веттегренъ, В. П. Надутый, Каучук и резина, 1974, № 10, 30.
143. В. И. Дырда, В. И. Веттегренъ, В. П. Надутый, Там же, 1975, № 11, 37.
144. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомол. соед., 17Б, 665 (1975).
145. В. И. Дырда, В. И. Веттегренъ, В. П. Надутый, Каучук и резина, 1976, № 4, 26.
146. В. И. Веттегренъ, А. Е. Чмель, Мех. полимеров, 1976, 512.
147. P. A. Flournoy, W. J. Shaffers, Spectrochim. Acta, 22, 5 (1966).
148. P. A. Flournoy, Там же, 22, 15 (1966).
149. Д. С. Булатов, Биофизика, 16, 977 (1971).
150. Д. С. Булатов, Там же, 18, 967 (1973).
151. Д. С. Булатов, Там же, 16, 808 (1971).

152. *B. И. Веттегренъ, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. Чмель, Высокомол. соед., 17A, 1546 (1975).*
153. *H. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, В. В. Никитин, В. М. Золотарев, Там же, 18B, 631 (1976).*
154. *Л. Н. Кураева, Н. В. Михайлова, В. М. Золотарев, Там же, 19B, 130 (1977).*
155. *T. Fujiiama, J. Spectr. Soc. Jap., 25, 255 (1976).*
156. *В. М. Золотарев, Л. Н. Кураева, IV Всесоюзн. семинар «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе», Ереван, 1976.*
157. *F. Druschke, H. W. Siesler, G. Spilgäss, H. Tender, Polym. Eng. Sci., 17, № 2, 93 (1977).*
158. *В. И. Сушкин, С. С. Гусев, В. А. Левандовский, Е. М. Козлов, П. Н. Зернов, Ж. прикл. спектр., 22, 355 (1975).*
159. *В. И. Сушкин, в сб. Спектроскопия и люминесценция, Минск, 1975, стр. 75.*
160. *С. С. Гусев, В. И. Головачев, Ж. прикл. спектр., 20, 314 (1974).*
161. *Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, В. И. Сушкин, Деп. ВИНИТИ, № 865-76 (1976).*
162. *Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, Высокомол. соед., 18A, 1654 (1976).*
163. *Л. Н. Кураева, А. Л. Гольденберг, Г. В. Сайдов, В. М. Золотарев, Там же, 19B, 241 (1977).*
164. *Н. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, В. Н. Никитин, В. М. Золотарев, Там же, 18B, 631 (1976).*
165. *К. В. Нельсон, Т. Г. Аркадова, В. М. Золотарев, Там же, 15A, 98 (1973).*
166. *К. В. Нельсон, Н. В. Ионина, Там же, 14A, 573 (1972).*
167. *К. В. Нельсон, Н. В. Ионина, Ж. прикл. спектр., 17, 500 (1972).*
168. *M. M. Coleman, Polym. Prepr., 17, 732 (1976).*
169. *H. Kressling, Appl. Polym. Symp., 28, 777 (1976).*
170. *H. Siesler, D. O. Hummel, Melland Textilber. Int., 54, 1093 (1973).*
171. *V. P. Fringeli, H. G. Müldner, H. H. Günthard, W. Gasche, Z. Naturforsch., B, 27, 780 (1972).*
172. *F. Kopp, V. P. Fringeli, H. G. Müldner, H. H. Günthard, Z. Naturforsch., C, 30, 711 (1975).*
173. *V. P. Fringeli, Z. Naturforsch., C, 32, 20 (1972).*
174. *D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Polymer Letters, 8, 419 (1970).*
175. *D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Canad. J. Chem., 48, 2397 (1970).*
176. *D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromol., 4, 174 (1971).*
177. *Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, XVII Всесоюзн. съезд по спектроскопии, Тезисы докл., Минск, 1971, стр. 192.*
178. *Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, Материалы II Всесоюзн. конф. по исследованию органических соединений физическими методами, Казань, 396, 1971, стр. 396.*
179. *Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, Ж. физ. химии, 46, 2116 (1972).*
180. *Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, Вестник МГУ, сер. хим., 1973, 13.*
181. *Б. Н. Тарасевич, Канд. дисс., МГУ, М., 1972.*
182. *В. Я. Попов, Б. Н. Тарасевич, В. А. Момотенко, Вестник МГУ, сер. хим., 1976, 721.*
183. *В. В. Лаврентьев, В. Я. Попов, Р. М. Весенин, Высокомол. соед., A17, 1621 (1975).*
184. *В. Я. Попов, В. В. Лаврентьев, Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве (тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания, г. Сумгайт, 1976), М., 1976, стр. 61.*
185. *В. Я. Попов, Н. А. Ремизов, В. В. Лаврентьев, Коллоидн. ж., 38, 1212 (1976).*
186. *А. Трифонов, Изв. отд. хим. наук, Болг. АН, № 3, 307 (1974).*
187. *A. Trifonov, P. Nikolov, D. Kolev, I. Tsenov, Phys. Stat. Sol. A27, № 1, 135 (1975).*
188. *Н. П. Спасскова, Л. В. Лесневская, Г. Н. Гусева, В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектр., 17, 911 (1972).*
189. *Б. С. Эльцефон, Б. Н. Тарасевич, Л. Ф. Атякишева, Материалы II межвузовской конф. по озону, М., 1977, стр. 42.*
190. *Л. Ф. Атякишева, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, Вестник МГУ, сер. хим., 18, 326 (1977).*
191. *Б. Н. Тарасевич, Л. Ф. Атякишева, Ю. А. Пентин, Б. С. Эльцефон, в сб. Карбоцепные соединения, «Наука», М., 1977, стр. 200.*
192. *M. G. Chan, D. L. Allara, J. Coll. Interf. Sci., 47, 697 (1974).*
193. *M. G. Chan, D. L. Allara, Polym. Eng. Sci., 14, 12 (1974).*
194. *P. Svoboda, P. Vesely, Plasty Kauc., 12, № 3, 77 (1975).*
195. *Н. З. Евтуков, А. Д. Яковлев, А. Л. Гольденберг, В. М. Золотарев, Материалы и технология получения покрытий из аэродисперсий полимеров, М., 1975, стр. 53.*
196. *Н. З. Евтуков, А. Д. Яковлев, А. Л. Гольденберг, В. М. Золотарев, Высокомол. соед., 18B, 346 (1976).*
197. *М. С. Акутина, А. Н. Шабадаш, М. Л. Корбер, И. О. Стальнова, Б. Е. Алексеев, Там же, 16A, 659 (1974).*
198. *А. П. Стеношин, В. И. Якутин, С. С. Васильев, Там же, 18B, 866 (1976).*
199. *S. Siewierska, W. Kozłowski, Polimery, 18, № 5, 221 (1973).*

200. *C. M. Paralusz*, *J. Coll. Interf. Sci.*, **47**, 719 (1974).
201. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. g. *Optical Techniques in Electrochemistry*, ed. *R. H. Muller*, 1973.
202. *А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд*. Успехи химии, **43**, 612 (1974).
203. *T. P. De Agelis, W. R. Heineman*, *J. Chem. Educ.*, **53**, 594 (1976).
204. *B. T. Norris, M. L. Meckstooth, W. R. Heineman*, *Anal. Chem.*, **48**, 630 (1976).
205. *A. Bewick, J. Robinson*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **71**, № 2, 131 (1976).
206. *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*, ed. *W. W. Wendland, H. G. Hecht*, N. Y., 1966.
207. *W. N. Hansen, T. Kuwana, R. A. Osteryong*, *Anal. Chem.*, **38**, 1810 (1966).
208. *D. Laser, M. Ariel*, *Anal. Chem.*, **45**, 2141 (1973).
209. *N. Winograd, T. Kuwana*, Там же, **43**, 252 (1971).
210. *F. Möllers, R. Memming*, *Ber. Bunsanges. Phys. Chem.*, **77**, 879 (1973).
211. *J. W. Strojek, M. Kielkowska, J. Mielczarski, P. Nowak*, *J. Jurov. Roczn. Chem.*, **49**, 181 (1975).
212. *D. H. Korchek*, *Electrochem. Soc.*, **122**, 153C (1975).
213. *C. A. Smith, J. S. Mattson*, *Corros. Sci.*, **15**, № 3, 173 (1975).
214. *A. Trifonov, B. Jordanov, M. Poneva*, *Bulg. Acad. Sci. Comm. Dep. Chem.*, **4**, 131 (1970).
215. *A. Trifonov, T. Z. Popov, B. Jordanov*, *J. Molec. Struct.*, **15**, 257 (1973).
216. *A. Trifonov*, *Z. phys. Chem.*, **254**, 156 (1973).
217. *A. Трифонов, П. Николаев, Ц. Попов*, *Bulg. Acad. Sci. Comm. Dep. Chem.*, **5**, 499 (1972).
218. *A. Trifonov, P. Nikolaev, Z. Popov*, Там же, **5**, 51 (1972).
219. *A. Z. Trifonov, J. Schopov, D. J. Kolev, J. Tsenov*, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, **28**, 767 (1975).
220. *T. Higashigama, T. Takenaka*, *J. Phys. Chem.*, **78**, 941 (1974).
221. *J. S. Mattson, C. A. Smith*, *Anal. Chem.*, **47**, 1122 (1975).
222. *J. S. Mattson, T. T. Jones*, Там же, **48**, 2164 (1976).
223. *F. Masamichi, O. Tetsuo, H. Sigeo*, *Rev. Polarogr.*, **21**, № 1—6, 160 (1975).
224. *S. Gottesfeld, M. Ariel*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **34**, № 2, 327 (1972).
225. *С. С. Гусев, Н. И. Стаськов, В. В. Филиппов*, Опт. и спектр., **49**, 117 (1980).
226. *Г. М. Мансуров, Р. К. Мамедов, В. В. Сидорин, К. К. Сидорин, В. И. Пищеницын, В. М. Золотарев*, Опт. и спектр., в печати.
227. *Г. М. Мансуров, А. С. Сударушкин, С. М. Сутовский, В. М. Золотарев*, Тезисы Всесоюзн. научно-техн. конф. «Новые физич. принципы в аналитич. приборостроении», Киев, 1980, стр. 14.
228. *Н. И. Стаськов*, Автореферат канд. дис., Могилев, филиал Института физики АН БССР, 1980.
229. *P. Huber-Walchli, H. H. Günthard*, *Spectrochim. Acta*, **A34**, № 12, 1253 (1978).
230. *J. Rockrand, J. D. Swalen, R. Santo, M. Philpot*, *J. Chem. Phys.*, **69**, № 9, 4001 (1978).
231. *Н. И. Стаськов, В. И. Головачев, С. С. Гусев, В. В. Филиппов*, Журн. прикл. спектр., **32**, № 2, 343 (1980).
232. *Н. Н. Розанов, В. М. Золотарев*, Опт. и спектр., **49**, № 5, 925 (1980).
233. *В. М. Золотарев*, Журн. прикл. спектр., **32**, № 6, 1096 (1980).
234. *В. Я. Попов, В. В. Лаврентьев*, Там же, **32**, № 2, 336 (1980).
235. *Г. В. Сайдов, Е. В. Бернштейн, Н. В. Спевак, М. Е. Юдович*, Деп. ВИНИТИ, № 17—21, 136 (1980).
236. *Н. И. Стаськов, С. С. Гусев*, Весіл АН БССР, сер. фіз.-мат., № 1, 124 (1978).
237. *С. С. Гусев, Э. П. Калуцкая, И. Ф. Александрович, А. Я. Розенберг*, Высокомолек. соед., **20A**, № 1, 77 (1978).
238. *Г. Н. Кузнецова, М. А. Еремеева, С. И. Кольцов, В. Б. Алексовский*, Журн. прикл. спектр., **30**, № 2, 324 (1979).
239. *R. E. Bruce, J. B. Gillepse, O. G. Perez*, *Appl. Optics*, **16**, 1783 (1977).
240. *Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов*, Высокомолек. соед., **20A**, № 9 2000 (1978).
241. *С. В. Бронников, В. И. Веттегренъ*, Там же, **22Б**, № 6, 430 (1980).
242. *Б. А. Бернштейн, Т. Е. Погодина, Л. М. Егорова, В. В. Никитин*, Там же, **20A**, № 3, 579 (1978).
243. *S. I. Stupp, S. H. Carr*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 13 (1978).
244. *А. А. Попов, В. М. Парфенов, А. Л. Коварский, Г. А. Крашенников, Г. Е. Заиков*, Высокомолек. соед., **22Б**, № 4, 261 (1980).
245. *Б. Э. Крисюк, А. А. Попов, Г. Е. Заиков*, Там же, **22A**, № 2, 329 (1980).
246. *А. Н. Стенюшин, С. С. Васильев*, Там же, **21A**, № 5, 119 (1979).
247. *Т. Ф. Бусол, Г. М. Письменная, С. К. Жиглецова, Б. Н. Тарасевич, В. Н. Измайлова*, Коллоидн. журн., **41**, № 6, 1055 (1979).
248. *Т. Ф. Бусол*, Канд. дисс., М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1980.

249. В. Н. Измайлова, Г. М. Письменная, Т. Ф. Бусол, Б. Н. Тарасевич, Проблемы полимерных композиционных материалов, Киев, «Наукова думка», стр. 84 (1979).
250. T. Takenaka, K. Harada, M. Matsumoto, J. Colloid and Interface Sci., 73, № 2, 569 (1980).
251. К. Н. Попов, Н. К. Боровкова, И. А. Дегтярев, Н. А. Цепалова, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., 22Б, № 7, 519 (1980).
252. A. Z. Trifonov, N. V. Pavlukevich, Z. phys. Chemie, 260, № 4, 623 (1979).
253. A. Z. Trifonov, M. G. Ivanova, J. Colloid and Interface Sci., 73, № 1, 298 (1980).
254. В. Я. Попов, В. Д. Сенюков, О. В. Рыжанушкин, С. М. Леви, ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, Сб. научн. трудов, вып. 29, стр. 146, М. (1979).
255. M. Spiller, M. Lübbe, H. Gerischer, Вег. Винзенгес. phys. Chem., 83, № 7, 298 (1979).
256. В. Мельников, В. Ф. Кокорина, Тезисы VI Всес. совещ. «Методы и приборы для анализа жидких сред», Тбилиси, 1980.
257. Е. Е. Ломонова, Автореферат канд. дис., М., ФИАН, 1980.
258. Ф. К. Волынец, Оптико-мех. пром., 1973, № 9, 45.
259. A. Feltz, D. Linke, B. Voight, Z. Chem., 20, № 3, 81 (1980).
260. Н. С. Голяндин, А. В. Малый, С. Б. Левин, В. М. Золотарев, Авт. свид. № 671480 от 7.3.1979, Бюлл. изобр., 1980, № 10.
261. В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Э. С. Шакарян, Б. И. Молочников, Спектрофотометрическая аппаратура НПВО, М., Изд. ЦНИИТЭИ приборостроения, стр. 49 (1979).
262. Б. И. Молочников, Э. С. Шакарян, В. Н. Морозов, В. М. Золотарев, Рефрактометры НПВО, М., Изд. ЦНИИТЭИ приборостроения, стр. 45 (1979).
263. Г. А. Муранова, А. Ф. Первцев, Ю. Д. Пушкин, В. М. Золотарев, ПТЭ, № 4, 253 (1978).
264. К. И. Тарасов, А. А. Блох, Н. С. Голяндин, Проектирование спектральной аппаратуры, Л., Машиностроение, 1980.
265. Э. С. Шакарян, Автореферат канд. дис., Л., 1981.
266. Е. А. Переход, Д. О. Горелик, Инструментальные методы контроля загрязнений атмосферы, Л., Химия, 1980.
267. Б. И. Молочников, И. С. Васильева, Оптико-мех. пром., 1979, № 1, 15.
268. В. В. Баптизманский, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Опт. и спектр., 43, № 1, 188 (1977).
269. T. Takenaka, Adv. Colloid and Interface Sci., 11, № 4, 291 (1979).
270. M. Delhaye, M. Dupelrat, R. Dupelrat, Y. Levy, J. Raman Spectrosc., 8, № 6, 351 (1979).
271. В. А. Берштейн, Автореферат докт. дис., Л., ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1980.
272. А. А. Абдуллаев, С. М. Сутовский, Докл. АН АзССР, 1976, № 7, 62.
273. А. А. Абдуллаев, И. А. Китушина, С. М. Сутовский, Изв. вузов, нефть и газ, 1979, № 3, 67.
274. А. С. Таджикасумов, В. З. Салихаев, С. М. Сутовский, И. А. Китушина, Геология нефти и газа, 1980, № 7, 44.
275. A. Abdullaev, V. Zolotarev, V. Nikitin, S. Sutovskiy, Acta IMEKO, Acad. Kiado, Budapest, p. 459, 1979.
276. В. М. Золотарев, И. А. Китушина, С. М. Сутовский, Океанология, 17, 1113 (1977).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, химический факультет