

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.13 : 543.42

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
МЕТАЛЛОВ

Бродский А. М., Даихин Л. И., Урбах М. И.

Рассмотрены современные методы интерпретации результатов, полученных в экспериментах по электрохимической оптической спектроскопии (ЭОС) поверхности металлов. Сделана попытка представить единым образом результаты, полученные этим методом к настоящему времени. В основу используемого в обзоре подхода положена идея поиска корреляций между экспериментальными данными и особенностями электронной структуры границы раздела металл/электролит; такое сопоставление проведено в рамках полуфеноменологических теорий.

Библиография — 183 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Экспериментально измеряемые величины и основные формулы	4
III. Микроскопические механизмы электромодуляции	8
IV. Исследования адсорбции	16
V. Электроотражение монокристаллов	23
VI. ИК-Спектроскопия	24
VII. Спектроскопия поверхностных плазмонов	25
VIII. Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние	27

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возникло новое направление в изучении физико-химических свойств поверхности раздела электрод/электролит, где исследования проводят *in situ* посредством анализа спектров отражения света в интервале частот от инфракрасных до ближнего ультрафиолета. Эту область исследований, рассматриваемую в данном обзоре, мы будем называть электрохимической оптической спектроскопией (ЭОС). В ней существенно используются преимущества, достигаемые при комбинации электрохимических и оптических методик. К числу таких преимуществ относятся возможность контроля за состоянием поверхности и возможность изменения состояния поверхности (включая адсорбцию) в равновесных условиях. Весьма существенно, что при использовании предложенной впервые в работе [1] экспериментальной техники, основанной на модуляции потенциала, можно значительно повысить точность измерений.

Достигнутые с помощью ЭОС очевидные успехи сделали актуальным вопрос о переносе развитых при исследовании свойств границы раздела электрод — электролит оптических методов с необходимыми модификациями на другие системы. Имеются определенные перспективы использования этих методов для исследования и контроля *in situ* гетерогенных катализитических процессов, протекающих не только в полярных, но и в неполярных средах.

Исторически одним из первых оптических методов, который можно считать принадлежащим к ЭОС, был метод, основанный на изучении фо-

тоэлектрохимических процессов; поскольку он подробно описан в работах [2—4], в данном обзоре мы на нем останавливаться не будем. В основном обзор посвящен анализу способов интерпретации результатов, полученных с помощью развитых в последние годы методов ЭОС: эллипсометрии, электроотражения, модуляции фазы отраженного света, спектроскопии усиленного поверхностью комбинационного рассеяния, спектроскопии поверхностных плазмонов. Мы попытались представить единообразным образом полученные к настоящему времени результаты и дополнить современными данными предшествующие обзоры [5—14]. При этом на примере обсуждения конкретных экспериментов проанализировано, какие выводы можно сделать из данных по ЭОС.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЯЕМЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Большинство экспериментальных методов оптического исследования поверхности металлических электродов основано на измерении характеристик отраженного света. В том случае, когда рассматривается упругое отражение света от плоской, однородной поверхности раздела, эти характеристики выражаются через две комплексные величины r_s и r_p — амплитуды коэффициентов отражения s - и p -поляризованного света соответственно. Наиболее часто непосредственно измеряются коэффициент отражения света $R_{s(p)} = |r_{s(p)}|^2$, фаза $\delta_{s(p)} = (1/2i) \ln (r_{s(p)}/r_{s(p)}^*)$ и так называемые эллипсометрические параметры ψ и Δ , определяемые соотношениями $\operatorname{tg} \psi = |r_p/r_s|$ и $\Delta = \delta_p - \delta_s$. Здесь $i = (-1)^{1/2}$, а индекс $*$ означает комплексное сопряжение. Величины r_s и r_p зависят от частоты света ω , угла падения и ориентации плоскости падения относительно элементов симметрии решетки монокристаллического электрода и, что наиболее существенно для электрохимических приложений, от скачка потенциала E и других параметров, характеризующих состояние поверхности.

При исследованиях границы раздела металл/электролит может быть получена информация об изменениях величин $r_{s(p)}$, обусловленных изменениями свойств поверхности. Наиболее точные результаты получаются при использовании специфической электрохимической модуляционной методики, при которой к границе раздела прикладывается электрический потенциал с периодической составляющей

$$E = E_0 + \delta E \sin \Omega t \quad (1)$$

и из полного отраженного сигнала с использованием техники отделения шумов выделяется гармоника с частотой Ω . При достаточно малой амплитуде модуляции δE величины $r_{s(p)}$ (как и другие характеристики системы) можно представить в виде:

$$r_{s(p)} = R_{os(p)}^{\psi} e^{i\delta_{os(p)}} + \frac{d r_{s(p)}}{d E} \bigg|_{E=E_0} \delta E \sin (\Omega t + \delta') \quad (2)$$

где $\delta_{os(p)}$ и $R_{os(p)}$ — фаза и коэффициент отражения при фиксированном значении скачка потенциала $E = E_0$. Выражение (2) справедливо, если функция $dr_{s(p)}/dE$ несингулярна при $E = E_0$. Такое предположение в некоторых особых случаях может не выполняться [15], и тогда необходимо специальное рассмотрение (см. гл. III). Сдвиг фазы δ' в (2) отличен от нуля, если при изменении потенциала происходят достаточно медленные (с характерным временем $\sim \Omega^{-1}$) процессы, изменяющие оптические свойства системы (см. ниже, с. 7).

Модуляционные методы включают электроотражение (ЭО) [1], в котором измеряются значения $(1/R_{s(p)}) dR_{s(p)}/dE$, модуляционную эллипсометрию [16], в которой измеряются значения $d\Delta/dE$ и $d\psi/dE$ и метод электромодуляции фазы отражения (ЭФО) [17—19], в котором измеряются значения $d\delta_{s,p}/dE$. Метод ЭФО впервые был реализован в последние годы в работе [19].

Решение проблемы интерпретации экспериментальных данных по отражению света от поверхности электрода и извлечения из них информа-

ции о строении границы раздела металл/электролит может быть раздelenо на два этапа. Первый этап состоит в установлении корреляции между оптическими характеристиками поверхности и экспериментально наблюдаемыми величинами. В электрохимических системах вклад поверхности в оптический отклик определяется свойствами различных ее областей. Наиболее информативным для определения электронных свойств границы раздела металл/электролит является вклад, связанный с областью микроскопических размеров (толщиной $\sim 1 \text{ \AA}$) вблизи поверхности электрода, в которой плотность электронов изменяется от значений, характерных для металла, до значений, характерных для электролита. Другой вклад в оптический отклик обусловлен зависимостью диэлектрической проницаемости электролита от скачка потенциала в макроскопической диффузионной области вблизи электрода.

В работах [20—28] показано, что основными оптическими характеристиками микроскопической области являются следующие три комплексные функции частоты и потенциала:

$$\Delta\epsilon_{2(3)}(\omega, E) = \int dx_1 dx'_1 \delta\epsilon_{2(3)}(x_1, x'_1; \omega, E) \quad (3)$$

$$\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}(\omega, E) = \int dx_1 dx'_1 [\epsilon_{(1)}^{-1}(x_1, x'_1; \omega, E) - \epsilon_0^{-1}(x_1, \omega) \delta(x_1 - x'_1)]$$

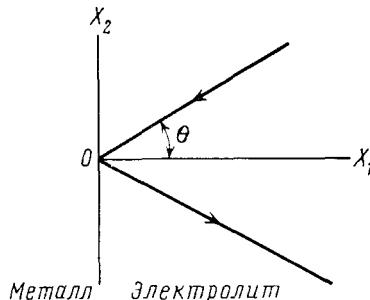
где

$$\epsilon_0(x_1, \omega) = \epsilon_m(\omega) \theta(-x_1) + \epsilon_{el} \theta(x_1);$$

$$\delta\epsilon_{2(3)} = \epsilon_{2(3)}(x_1, x'_1, \omega, E) - \epsilon_0(x_1, \omega) \delta(x_1 - x'_1)$$

Здесь ось X_1 направлена по нормали к поверхности электрода, которая совпадает с плоскостью $x_1=0$; $\epsilon_i(x_1, x'_1; \omega, E)$ — усредненные по поверх-

Рис. 1. Схема отражения света от границы металл/электролит; (X_1, X_2) — плоскость падения света, ось X_3 направлена по нормали к плоскости чертежа, θ — угол падения света



ности диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости¹ ($i=1, 2, 3$ соответственно осям X_1, X_2, X_3), которая описывает линейный отклик системы на внешнее электромагнитное поле; $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m'(\omega) + i\epsilon_m''(\omega)$ — объемная диэлектрическая постоянная металла; ϵ_{el} — объемная диэлектрическая постоянная электролита, которая в оптическом диапазоне частот является вещественной величиной; $\Theta(x)$ — функция скачка; $\Theta(x)=1$ при $x>0$ и $\Theta(x)=0$ при $x<0$. Величина $\epsilon_{(1)}^{-1}(x_1, x'_1; \omega, E)$, входящая в (3), определяется из соотношения:

$$\int dx''_1 \epsilon_1(x''_1; \omega, E) \epsilon_{(1)}^{-1}(x''_1, x'_1; \omega, E) = \delta(x_1 - x'_1) \quad (4)$$

Принимается, что металл расположен в полупространстве $x_1<0$, а электролит — в полупространстве $x_1>0$ (рис. 1). Интегрирование по x_1 проводится по всему пространству. Изменения амплитуд коэффициентов от-

¹ Здесь и далее под усреднением по поверхности понимается значение, усредненное по плоскости, параллельной поверхности электрода и расположенной от нее на расстоянии x_1 .

ражения света $\Delta r_{s,p} = r_{s,p} - r_{s,p}^F$ выражаются через величины (3) следующим образом²:

$$\frac{\Delta r_s(k_{\parallel}, \omega)}{r_s^F} = i \frac{2[(\omega^2/c^2)\varepsilon_{el} - k_{\parallel}^2]^{1/2}}{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m} \Delta\varepsilon_3 \quad (5)$$

$$\frac{\Delta r_p(k_{\parallel}, \omega)}{r_p^F} = -i \frac{2\varepsilon_{el}[(\omega^2/c^2)\varepsilon_{el} - k_{\parallel}^2]^{1/2} \{[(\omega^2/c^2)\varepsilon_m - k_{\parallel}^2] \Delta\varepsilon_2 + \varepsilon_m^2 k_{\parallel}^2 \Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}\}}{(\varepsilon_{el} - \varepsilon_m)[(\varepsilon_{el} + \varepsilon_m)k_{\parallel}^2 - (\omega^2/c^2)\varepsilon_m \varepsilon_{el}]} \quad (5)$$

Здесь $r_{s,p}^F$ — невозмущенные амплитуды отражения, определяемые по классическим формулам Френеля, k_{\parallel} — проекция волнового вектора на плоскость поверхности электрода³; считается, что плоскость (X_1 , X_2) совпадает с плоскостью падения света.

Пользуясь выражениями (5) для амплитуд $\Delta r_{s(p)}$, легко рассчитать все указанные выше экспериментально измеряемые величины:

$$\frac{1}{R_s} \cdot \frac{d R_s}{d E} = -\frac{4\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \operatorname{Im} \left[\frac{d \Delta\varepsilon_3/d E}{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m} \right] \quad (6a)$$

$$\frac{1}{R_p} \frac{d R_p}{d E} = -\frac{4\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \times \times \operatorname{Im} \left[\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el} \sin^2 \theta) d \Delta\varepsilon_2/d E + \varepsilon_{el} \varepsilon_m^2 \sin^2 \theta d \Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}/d E}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el})(\varepsilon_{el} \sin^2 \theta - \varepsilon_m \cos^2 \theta)} \right] \quad (6b)$$

$$\frac{d \delta_s}{d E} = \frac{2\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \operatorname{Re} \left[\frac{d \Delta\varepsilon_3/d E}{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m} \right] \quad (6b)$$

$$\frac{d \delta_p}{d E} = \frac{2\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \operatorname{Re} \left[\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el} \sin^2 \theta) d \Delta\varepsilon_2/d E + \varepsilon_{el} \varepsilon_m^2 \sin^2 \theta d \Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}/d E}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el})(\varepsilon_{el} \sin^2 \theta - \varepsilon_m \cos^2 \theta)} \right] \quad (6c)$$

$$\frac{d \psi}{d E} = -\frac{\operatorname{tg} \psi^F}{1 + \operatorname{tg}^2 \psi^F} \cdot \frac{4\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \times \times \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_{el} \varepsilon_m^2 \sin^2 \theta d \Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}/d E + \varepsilon_{el} \sin^2 \theta \frac{d}{d E}(\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_3) + \varepsilon_m \frac{d}{d E}(\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_3 \cos^2 \theta)}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el})(\varepsilon_{el} \sin^2 \theta - \varepsilon_m \cos^2 \theta)} \quad (6d)$$

$$\frac{d \Delta}{d E} = -\frac{2\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \times \times \operatorname{Re} \frac{\varepsilon_{el} \varepsilon_m^2 \sin^2 \theta d \Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}/d E + \varepsilon_{el} \sin^2 \theta \frac{d}{d E}(\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_3) + \varepsilon_m \frac{d}{d E}(\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_3 \cos^2 \theta)}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el})(\varepsilon_{el} \sin^2 \theta - \varepsilon_m \cos^2 \theta)} \quad (6e)$$

Здесь $\operatorname{tg} \psi^F = |r_p^F/r_s^F|$. Существенно, что вид формул (6) не зависит от выбора конкретной модели, описывающей оптические свойства поверхности.

Следует отметить отличие формул (6a, б) от выражений, полученных на основе широко использовавшейся ранее трехслойной модели [5], в которой для описания оптических свойств отражающей поверхности вводятся два параметра: толщина переходного слоя d и его диэлектрические

² В формулах (5) не учитывается пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости в объеме металла, которая для используемого в электрохимии интервала частот существенна только в случае системы серебро/электролит. Формулы, учитывавшие пространственную дисперсию, приведены в [20, 21, 29].

³ Формулы (5) в таком виде справедливы, если материал электрода обладает, например, кубической симметрией и кристалл ориентирован относительно плоскости падения света так, что направления X_1 и X_2 совпадают с кристаллографическими осями кристалла. При этом тензор диэлектрической проницаемости $\delta_{ij}(x_1, x_1')$ становится диагональным, $\delta_{ij}(x_1, x_1') = \delta_{jj}\delta_{ii}(x_1, x_1')$. Если поверхность изотропна, то дополнительно имеем $\delta_{ii} = \delta_{jj}$. Тензор δ_{ij} имеет диагональный вид и $\delta_{ii} = \delta_{jj}$ также в наиболее часто исследуемом случае поликристаллических электродов. Формулы, справедливые в общем случае, приведены в [20, 21, 28].

ская постоянная ε_l . Для этой модели расчет дает вместо (6а, б) выражения:

$$\frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dE} = -\frac{4d\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \cdot \frac{d}{dE} \operatorname{Im} \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_m}{\varepsilon_{el} - \varepsilon_m} \quad (7a)$$

$$\frac{1}{R_p} \frac{dR_p}{dE} = \frac{4d\omega(\varepsilon_{el})^{1/2} \cos \theta}{c} \cdot \frac{d}{dE} \cdot \operatorname{Im} \left[\frac{\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_{el}} \frac{1 - \frac{\varepsilon_{el}}{\varepsilon_l \varepsilon_m} (\varepsilon_m + \varepsilon_l) \sin^2 \theta}{1 - \frac{1}{\varepsilon_m} (\varepsilon_m + \varepsilon_{el}) \sin^2 \theta}}{\varepsilon_m - \varepsilon_{el}} \right] \quad (7b)$$

Если выражения (6а) и (7а) для отражения *s*-поляризованного света сходны по своей структуре, то выражение (6б) для *p*-поляризованного света резко отличается от выражения (7б), получающегося в трехслойной модели. Различие обусловлено тем, что в реальных системах входящую в (6б) величину $\Delta\varepsilon_{(1)}^{-1}$ нельзя выразить через среднее по слою значение диэлектрической проницаемости ε_l . Самое главное, однако, состоит в том, что формальное использование представлений о трехслойной модели с эффективной анизотропной пленкой затрудняет интерпретацию экспериментальных данных на основе микроскопической картины явления (см. гл. II).

При изменении скачка потенциала на границе электрод/раствор изменяются не только электронные свойства поверхности, но и распределение концентраций компонент раствора в диффузационном слое, а следовательно, и диэлектрическая проницаемость в этой области. Поэтому измеряемые величины определяются как оптическими характеристиками микроскопического поверхностного слоя, так и характеристиками макроскопического диффузационного слоя. В линейном приближении по взаимодействию света с поверхностной областью⁴ полные сигналы ЭО и ЭФО представляют собой суммы величин, отвечающих влиянию указанных слоев. В работах [30—32] было показано, что при определенных условиях сигналы ЭО и ЭФО определяются взаимодействием падающей волны с макроскопическим диффузационным слоем электролита. Соответствующие выражения для активных составляющих⁵ сигналов ЭО и ЭФО имеют вид [32]:

$$\left(\frac{1}{R_s} \frac{dR_s}{dE} \right)_a = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_{el}}{\partial c_{i,0}} \frac{d c_i(d)}{dE} \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{2l}{(l^4 + 1) \cos \theta} \times \times \{ \cos \delta_i [l(1 - l^2) - b_1 \cos \theta \cdot l^2] + \sin \delta_i \cdot [b_1 \cos \theta + l(l^2 + 1)] \} \quad (8a)$$

$$\left(\frac{d \delta_s}{dE} \right)_a = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial \varepsilon_{el}}{\partial c_{i,0}} \frac{d c_i(d)}{dE} \cdot \frac{l}{(l^4 + 1) \cos \theta} \times \times \left\{ \frac{1}{n_{el}^2 \cos \theta} [l^2 \cos \delta_i - (2 + l^2) \sin \delta_i] - \frac{2}{Z_2} [\cos \delta_i (l^2 b_2 \cos \theta + (1 - l^2) l) - \sin \delta_i (b_2 \cos \theta - (1 + l^2) l)] \right\} \quad (86)$$

$$\left(\frac{1}{R_p} \frac{dR_p}{dE} \right)_a = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_{el}}{\partial c_{i,0}} \frac{d c_i(d)}{dE} \cdot \frac{[4l \cos 2\theta]}{l^4 + 1} \cdot \frac{n_m' n_m''}{f_1(\theta)} \times \times \frac{\cos \delta_i [l(1 - l^2) - l^2 f_1(0)] + \sin \delta_i [l(1 + l^2) + f_1(0)]}{\{[(n_m')^2 - (n_m'')^2] \cos^2 \theta - n_{el}^2\}^2 + 4(n_m' n_m'')^2 \cos^4 \theta} \quad (8b)$$

⁴ При существующей точности экспериментов можно ограничиться линейным приближением.

⁵ Реактивные компоненты $[(1/R_{s(p)}) \cdot dR_{s(p)}/dE]_r$ и $(d\delta_{s(p)}/dE)_r$ получаются из формул (8) с помощью замены фаз δ_i на $\delta_i + \frac{\pi}{2}$.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\delta_p}{dE} \right)_a &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial \epsilon_{el}}{\partial \epsilon_{i,0}} \cdot \frac{dc_i(d)}{dE} \cdot \frac{l \cos 2\theta}{(l^4 + 1) n_{el} \cos \theta} \left\{ \frac{l^2 \cos \delta_i - \left(1 + \frac{1+l^4}{\cos 2\theta} \right) \sin \delta_i}{n_{el} \cos \theta} - \right. \\
&\quad \left. \frac{\sqrt{2} n_m'' \{ [(n_m')^2 + (n_m'')^2] \cos^2 \theta + n_{el}^2 \} \{ \cos \delta_i [l(1-l^2) + f_2(\theta) l^2] - \right. \\
&\quad \left. \left. - \sin \delta_i [f_2(\theta) - l(1+l^2)] \} }{[(n_m')^2 - (n_m'')^2] \cos^2 \theta - n_{el}^2 l^2 + 4(n_m' n_m'')^2 \cos^4 \theta} \right\} \quad (8\Gamma) \\
l &= 2 \frac{\omega}{c} \xi_0 n_{el} \cos \theta; \quad n_{el} = (\epsilon_{el})^{1/2}; \\
n_m' + i n_m'' &= (\epsilon_m)^{1/2}; \\
b_1 &= \frac{2 \sqrt{2} n_m'' n_{el}}{(n_m')^2 + (n_m'')^2 - n_{el}^2}; \quad b_2 = \frac{\sqrt{2} n_{el} \{ (n_m')^2 - (n_m'')^2 - n_{el}^2 \}}{n_m'' \{ (n_m')^2 + (n_m'')^2 + n_{el}^2 \}}; \\
Z_1 &= \frac{\sqrt{2} n_{el} \{ (n_m')^2 - (n_m'')^2 - n_{el}^2 \}^2 + 4(n_m' n_m'')^2}{n_m' \{ (n_m')^2 + (n_m'')^2 - n_{el}^2 \}}; \\
Z_2 &= \frac{\sqrt{2} n_{el} \{ (n_m')^2 - (n_m'')^2 - n_{el}^2 \}^2}{n_m'' \{ (n_m')^2 + (n_m'')^2 + n_{el}^2 \}}; \quad f_1(\theta) = \frac{2 \sqrt{2} n_m'' n_{el} \cos \theta}{\{ (n_m')^2 + (n_m'')^2 \} \cos^2 \theta - n_{el}^2}; \\
f_2(\theta) &= \frac{\sqrt{2} n_{el} \{ (n_m')^2 - (n_m'')^2 \} \cos^2 \theta - n_{el}^2}{n_m'' \{ (n_m')^2 + (n_m'')^2 \} \cos^2 \theta + n_{el}^2}
\end{aligned}$$

Здесь $\xi_0 = (2D_i/\Omega)^{1/2}$; D_i и $c_i(d)$ — коэффициент диффузии и концентрация частиц i -го сорта на внешней границе двойного слоя толщиной d ; δ_i — сдвиг фаз между молекулярным потоком и потенциалом. При выводе формул предполагалось, что распределение концентраций частиц описывается, как обычно выражением [33]:

$$c_i(x_1, t) = c_{i,0} + c_i(d) e^{-x_1/\xi_0} \sin(\Omega t + \delta_i - x_1/\xi_0 - \pi/4) \quad (9)$$

где $c_{i,0}$ — концентрация частиц i -го сорта в объеме раствора. Отметим, что в отличие от (6) величины в выражениях (8) сдвинуты по фазе относительно потенциала (1). Из формул (6), (8) видно, что угловые зависимости величин $\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dE}$ и $\frac{d\delta}{dE}$, отвечающие эффекту изменения оптических свойств в слое атомных размеров вблизи границы и эффекту изменения концентрации в диффузационном слое соответственно, существенно различны, что позволяет разделить эти эффекты. В случае достаточно малых частот Ω , когда $\xi_0^{-1} > 2\pi c/\omega$, измеряемый сигнал при малых углах падения определяется в основном вкладом первого, а при больших углах — вкладом второго эффекта.

III. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОМОДУЛЯЦИИ

Вторым принципиальным этапом анализа данных по отражению света является выяснение связи между величинами $\Delta\epsilon_{2,3}$, $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$ и микроскопическими характеристиками границы раздела металл/электролит, а также анализ различных механизмов модуляции оптических свойств поверхности. Только после такого выяснения возможно извлечение из оптических данных информации, представляющей интерес при изучении химии поверхностных явлений. Для этого можно воспользоваться связью между тензором диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\bar{x}, \bar{x}'; \omega)$ и многочастичной функцией Грина системы. В настоящее время наиболее часто используется простейшее выражение для нелокального тензора диэлектрической проницаемости, получающееся в приближении случайных фаз (ПСФ) [34, 35]. Это приближение позволяет получить разумную количественную связь между особенностями спектра системы электронов в рассматриваемой неоднородной среде и поведением коэффициентов от-

ражения света в интервале частот видимого света и ближнего ультрафиолета при относительно простых промежуточных формулах.

В рамках ПСФ тензор $\epsilon_{ij}(\bar{x}, \bar{x}'; \omega)$ записывается в виде:

$$\epsilon_{ij}(\bar{x}, \bar{x}'; \omega) = \epsilon_p(\bar{x}, \omega) \delta_{ij} \delta(\bar{x} - \bar{x}') + \epsilon_{ij}^{tr}(\bar{x}, \bar{x}'; \omega) \quad (10)$$

Первое слагаемое в (10) представляет собой плазменную составляющую диэлектрической проницаемости, а второе слагаемое описывает различные оптические переходы. При температуре, равной абсолютному нулю, слагаемые, входящие в (10), выражаются через функцию Грина следующим образом:

$$\begin{aligned} \epsilon_p(\bar{x}, \omega) &= 1 - \frac{4e^2}{m\omega^2} \int d\hat{E} 2\Theta(-\hat{E}) \operatorname{Im} G(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E}) \\ \epsilon_{ij}^{tr}(\bar{x}, \bar{x}'; \omega) &= -\frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \int d\hat{E} 2\Theta(-\hat{E}) \cdot \left\{ \operatorname{Im} G(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E}) \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial x_i} \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial x_j} G(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E} + \hbar\omega) - \operatorname{Im} G(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E}) \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial x_i} \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial x_j} G^*(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E} - \hbar\omega) \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

где смысл операции $\overleftrightarrow{\partial}/\partial x_i$ вытекает из равенства:

$$f(\bar{x}) \frac{\overleftrightarrow{\partial}}{\partial x_i} g(\bar{x}) = f(\bar{x}) \frac{\partial g(\bar{x})}{\partial x_i} - g(\bar{x}) \frac{\partial f(\bar{x})}{\partial x_i}$$

Здесь через $G(\bar{x}, \bar{x}'; \hat{E})$ обозначена одноэлектронная функция Грина с энергией \hat{E} , m и e — соответственно эффективные массы и заряд электрона в металле. Энергия отсчитывается от уровня Ферми металла, так что функция распределения при $T=0$ имеет вид $2\Theta(-\hat{E})$. Интеграл по энергии, входящий в выражение для $\epsilon_p(\bar{x}, \omega)$, представляет собой распределение электронной плотности системы $\rho(\bar{x})$.

Проведение полных расчетов с помощью формул (11) требует наличия исчерпывающей информации об электронной структуре рассматриваемой системы металл/электролит; оно крайне сложно и может в настоящее время быть выполнено с использованием ЭВМ только для нескольких частных случаев. Более естественным и наиболее широко используемым в настоящее время является другой путь, заключающийся в полуфеноменологическом сопоставлении различных особенностей электронного спектра с поведением $\Delta\epsilon_{2,3}$ и $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$ в выделенных интервалах частот. При этом используют приближенные выражения функции Грина, допускающие простую физическую интерпретацию. Ниже последовательно рассмотрены такие выражения, отвечающие различным особенностям спектра и соответственно различным микроскопическим механизмам взаимодействия света с поверхностью.

1. Плазменное ЭО

В модели плазменного ЭО считается [36], что эффект ЭО обусловлен модуляцией плазменной составляющей тензора ϵ_{ij} (первое слагаемое в (10)) из-за изменения электронной плотности вблизи границы раздела при наложении модулируемого скачка потенциала, и что второе слагаемое в (10) при этом не меняется. Последнее предположение может быть оправдано только в интервале значений ω и E , лежащем вдали от порога внешней фотоэмиссии, и для частот, далеких от значений, отвечающих оптическим переходам в поверхностном слое. Для усредненной по поверхности плазменной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon_p(x_1, \omega)$, учитывающей также столкновения электронов в объеме металла, в работах по ЭО используется следующее выражение [10, 11]:

$$\epsilon_p(x_1, \omega) = \epsilon_{el} + (\epsilon_f(\omega) - \epsilon_{el}) \rho(x_1) / N \quad (12)$$

$$\epsilon_f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}; \quad \omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m; \quad \omega\tau \gg 1$$

где τ — время релаксации, $\rho(x_1)$ — усредненная по поверхности плотность электронов, N — концентрация электронов в объеме металла. В случае нормального падения света на электрод описанная модель дает следующее выражение для относительного изменения коэффициента отражения света и изменения фазы:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = -\frac{4\omega(\epsilon_{el})^{1/2}}{c} \frac{\Delta Q}{eN} \operatorname{Im} \frac{\epsilon_{el} - \epsilon_f}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} = -\frac{4\omega(\epsilon_{el})^{1/2}}{c} \frac{C_{dl}\Delta E}{eN} \operatorname{Im} \frac{\epsilon_{el} - \epsilon_f}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} \quad (13a)$$

$$\Delta\delta_s = \frac{2\omega(\epsilon_{el})^{1/2}}{ceN} \frac{\Delta Q}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} \operatorname{Re} \frac{\epsilon_{el} - \epsilon_f}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} = \frac{2\omega(\epsilon_{el})^{1/2}}{ceN} \frac{C_{dl}\Delta E}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} \operatorname{Re} \frac{\epsilon_{el} - \epsilon_f}{\epsilon_{el} - \epsilon_m} \quad (13b)$$

где

$$\Delta Q = -e\Delta\rho = -e \int dx_1 \Delta\rho(x_1); \quad C_{dl} = dQ/dE \quad (14)$$

(ΔQ — изменение поверхностного заряда при изменении скачка потенциала на ΔE ; C_{dl} — так называемая дифференциальная емкость двойного слоя).

Согласно (13), интенсивность сигнала интегрального ЭО линейно зависит от плотности поверхностного заряда, а сигнал дифференциального ЭО пропорционален дифференциальной емкости. Эти предсказания были качественно подтверждены для ряда систем [37—39]. В частности, в работах [38, 39] было показано, что при $\hbar\omega = 1,3$ эВ для свинцового электрода, помещенного в 0,1 и 0,25 М раствор NaF в области отрицательных потенциалов, где нет специфической адсорбции, наблюдается линейная зависимость $\Delta R/R$ от заряда ΔQ . Из формул (13) следует, что для хорошо отражающих металлов (Ag, Au, Cu), для которых $\operatorname{Im}\epsilon_m \ll \ll |\operatorname{Re}\epsilon_m|$, вклад плазменного механизма в величину $d\delta_s/dE$ значительно превышает его вклад в $(1/R_s)dR_s/dE$.

Перейдем к рассмотрению плазменного ЭО в p -поляризованном свете. Величина $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$, входящая в выражение для сигнала ЭО в p -поляризованном свете в отличие от $\Delta\epsilon_{2(3)}$, существенно зависит не только от поверхностного заряда Q , но и от распределения электронной плотности $\rho(x_1)$ вблизи поверхности. Рассмотрим сначала простую модель для $\rho(x_1)$ [40, 41], в которой

$$\rho(x_1) = \begin{cases} N - \frac{1}{2}(\beta Q/e + N)e^{\beta x_1}, & x_1 < 0 \\ \frac{1}{2}(N - \beta Q/e)e^{-\beta x_1}, & x_1 > 0 \end{cases} \quad (15)$$

Здесь β — вариационный параметр, определяемый из условия минимума энергии основного состояния электронного газа, находящегося во внешнем поле [41]. Для таких металлов, как Ag, In и т. п., объемные свойства которых хорошо описываются плазменной частью выражения для диэлектрической постоянной ϵ_f , имеем при $|\beta Q| < eN$:

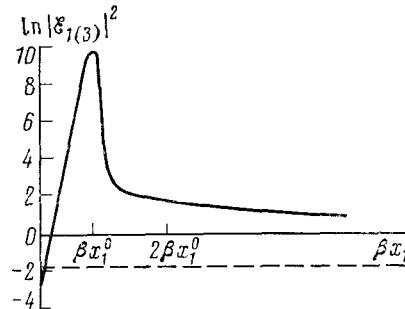
$$\frac{d\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}}{dE} \approx \frac{\epsilon_m - \epsilon_{el}}{\epsilon_m \epsilon_{el}} \frac{C_{dl}}{eN} + \frac{1}{\beta^2} \frac{d\beta}{dE} \left[\frac{\epsilon_m + \epsilon_{el}}{\epsilon_m \epsilon_{el}} \ln \left(-\frac{\epsilon_m + \epsilon_{el}}{2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{\epsilon_m} \ln(-\epsilon_m) - \frac{1}{\epsilon_{el}} \ln \epsilon_{el} + \frac{i\pi}{\epsilon_{el}} \right] \quad (16)$$

Из (16) видно, что основной вклад в $\operatorname{Im}(d\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}/dE)$ при малом объемном затухании дает область вблизи точки $x_1 = x_1^0$, определяемой как решение уравнения $\operatorname{Re}\epsilon_p(x_1) = 0$. Такая точка существует вблизи поверхности при тех частотах, когда $\operatorname{Re}\epsilon_m < 0$, поскольку ϵ_{el} всегда положительна. В рассматриваемом интервале частот условие $\operatorname{Re}\epsilon_m < 0$ выполняется для подавляющего большинства металлов. Обращение в нуль $\operatorname{Re}\epsilon_p(x_1^0)$

приводит к появлению в $(1/R_p)(dR_p/dE)$ положительного слагаемого, пропорционального $d\beta/dE$ и не исчезающего даже при чисто вещественных значениях ε_m . Этот эффект, обсуждавшийся ранее в [20, 42] и связанный с резким увеличением (см. рис. 2) нормальной компоненты электромагнитного поля \mathcal{E}_1 в точке $x_1=x_1^0$, принципиально не может быть описан трехслойной моделью.

В работе [43] был проведен расчет спектров ЭО в *p*-поляризованном свете для In и Pb с использованием выражения для $\rho(x_1)$ вида (15). Оказалось, что для In при $d\beta/dE=0$ величина $(1/R_p)(dR_p/dE)$ отрицательна, а при $d\beta^{-1}/dE < -0,02 \text{ \AA/B}$ она становится, в согласии с результатами экспериментов [44, 45], положительной. В области частот, лежащей ниже порога внешней фотоэмиссии (вблизи порога сигнала ЭО определяется другим эффектом: см. ниже) вычисленные в [43] значения $(1/R_p) \cdot (dR_p/dE)$ при $d\beta^{-1}/dE = -0,06 \text{ \AA/B}$ согласуются с полученными экспери-

Рис. 2. Зависимость $\ln |\mathcal{E}_3|^2$ (штриховая линия) и $\ln |\mathcal{E}_1|^2$ (сплошная линия) от x_1 при фиксированном значении $x_2 = 0$; серебряный электрод, $\hbar\omega = 2 \text{ эВ}$. Точка x_1^0 находится из условия $\text{Re}(x_1^0) = 0$, величина β определяет скорость убывания электронной плотности вне металла



ментально (см. рис. 3, 4). Из обработки результатов экспериментов следует, что величина $d\beta^{-1}/dE$ существенно зависит от природы металла. Таким образом, изучение плазменного ЭО в *p*-поляризованном свете может дать возможность определить зависимость скорости спадания электронной плотности вне металла от скачка потенциала.

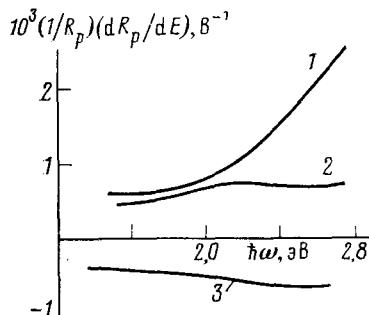
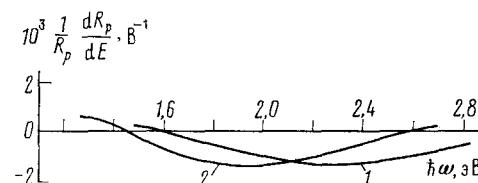


Рис. 3. Сравнение экспериментального спектра ЭО индия (1) в $0,1 \text{ N}$ растворе Na_2SO_4 с теоретическими, рассчитанными для плазменной модели ЭО при $d(1/\beta)/dE$, равном $-0,06 \text{ \AA/B}$ (кривая 2) и нулю (кривая 3) при $E = -1,2 \text{ В}$ (нас. х.-с. э.) [43]; *p*-поляризованный свет, $\theta = 70^\circ$

При изменении скачка потенциала возможна переориентация дипольных молекул растворителя вблизи поверхности электрода. Этот эффект также приводит к изменению распределения электронной плотности и, следовательно, должен проявляться в электроотражении в *p*-поляризованном свете.

Рис. 4. Сравнение экспериментального спектра ЭО свинца (1) в $0,1 \text{ N}$ растворе Na_2SO_4 с теоретическим (2), рассчитанным для плазменной модели ЭО при $d(1/\beta)/dE$, равном $-0,14 \text{ \AA/B}$ и $E = -1,0 \text{ В}$ (нас. х.-с. э.) [43], *p*-поляризация, $\theta = 70^\circ$



Данный механизм был рассмотрен в [46]. В этой работе использовалась простейшая модель плотной части двойного слоя [47], в которой предполагается, что диполи растворителя могут находиться в

двух состояниях, и дискретное распределение зарядов диполей заменено на непрерывное. При этом дипольный слой рассматривается как конденсатор, плотность заряда на обкладках которого $q(E)$ определяется ориентацией диполей: $q(E) = ze(N_2 - N_1)/S$, где N_1 и N_2 число диполей, направленных соответственно положительным и отрицательным полюсом к металлу, S — площадь поверхности электрода, ze — заряд положительного полюса диполя [48]. Распределение электронной плотности вне металла описывалось следующей формулой:

$$\rho(x_1, E) = \rho_0(E) \exp \left[-2 \int_0^{x_1} dx ((2m/\hbar^2)(W_0 + eU(x, E)))^{1/2} \right] \quad (17)$$

Здесь W_0 — работа выхода электронов при потенциале нулевого заряда (п. н. з.), $U(x, E)$ — распределение потенциала в двойном слое, $\rho_0(E)$ — плотность электронов на поверхности электрода. При принятых предположениях в области потенциалов, близких к п. н. з., для хорошо отражающих металлов в концентрированных электролитах было получено [46] выражение:

$$\operatorname{Im} \frac{d}{dE} \Delta \epsilon_{(1)}^{-1} = \frac{\pi^2 e}{\epsilon_0 \epsilon_{el} (2m/\hbar^2)^{1/2} W_0^{3/2}} \left[C_{dl} + \frac{d}{dE} \right] x_1^0(0) \quad (18)$$

где

$$x_1^0(0) = \frac{1}{2(2mW_0/\hbar^2)^{1/2}} \ln \frac{(\epsilon_{el} - \epsilon_f') \rho_0(0)}{N \epsilon_{el}}, \quad \epsilon_f' = \operatorname{Re} \epsilon_f$$

В (18) через ϵ_0 обозначена статическая диэлектрическая проницаемость двойного слоя.

Из выражения (18) видно, что совместная обработка данных экспериментов по ЭО и емкостных измерений может в принципе позволить определить величину dq/dE , которая характеризует скорость переориентации диполей. Можно показать (например, используя модель [47] для вычисления C_{dl} и q), что вблизи п. н. з. переориентация диполей приводит к изменению знака величины $\operatorname{Im}(d\Delta \epsilon_{(1)}^{-1}/dE)$ и соответственно величины $(1/R_p)(dR_p/dE)$ по сравнению со случаем, когда адсорбированные молекулы не переориентируются. Причина этого эффекта состоит в том, что в области двойного слоя, где изменение напряженности электрического поля существенно влияет на распределение электронной плотности, направление поля, создаваемого переориентирующими диполями, противоположно направлению поля, создаваемого ионами и заряженной поверхностью электрода.

Как показывают экспериментальные исследования, далеко не все эффекты, наблюдаемые при отражении света от металла, могут быть объяснены описанной выше модуляцией поверхности заряда. В работах [49, 50] при измерении спектров электроотражения и электропропускания *s*-поляризованного света для серебряного электрода в *iN* растворе Na_2SO_4 было показано, что $\operatorname{Re} \Delta \epsilon$ и $\operatorname{Im} \Delta \epsilon$ одного порядка по абсолютной величине и имеют противоположные знаки в широком интервале частот. Последний результат противоречит выводам, следующим из плазменной модели, согласно которой эти величины должны быть одного знака. Авторы [50] для объяснения отмеченного ими отсутствия согласия с плазменной моделью предположили, что при изменении скачка потенциала может измениться не только концентрация электронов вблизи поверхности, но и их время релаксации⁶. Другие возможности объяснения вида сигнала ЭО в *s*-поляризованном свете в интервале частот, в котором несущественен вклад оптических переходов и должна «работать» плазменная модель, связаны с учетом зависимости эффективной массы электрона от x_1 вблизи поверхности металла. Следует также отметить, что в слу-

⁶ На возможное влияние модуляции времени релаксации на ЭО, по-видимому, впервые было указано в [51]. Следует отметить, что введение времени релаксации в диэлектрическую проницаемость узкого поверхностного слоя приводит к значительным принципиальным трудностям [177].

чае, когда проводимость имеет в основном дырочный характер, знак сигнала ЭО будет противоположен знаку, определяемому формулой (13а). Возможно, этим объясняется положительный знак сигнала ЭО в *s*-поляризованном свете, наблюдавшийся в [45]. Выяснение указанных выше проблем представляет значительный интерес.

Характерной особенностью рассмотренных выше моделей, учитывающих модуляцию поверхностного заряда и времени релаксации, является то, что оптические характеристики поверхностного слоя представляют собой гладкие функции частоты. Следовательно, эти модели заведомо не могут объяснить наличие специфических экспериментальных фактов: наличия максимумов и минимумов в наблюдаемых зависимостях величин $\Delta\epsilon_{2(3)}$ и $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$ от ω . Для описания таких эффектов необходимо учитывать зависимость от скачка потенциала E той части выражения для диэлектрической проницаемости, которая связана с оптическими переходами. Это могут быть межзонные или внутризонные переходы, а также переходы с участием поверхностных состояний. Основная проблема здесь состоит в выяснении физического механизма, обеспечивающего зависимость $\Delta\epsilon_{2(3)}$ и $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$ от скачка потенциала.

2. Влияние межзонных и внутризонных оптических переходов

В подавляющем большинстве работ, посвященных описанию модуляции межзонных переходов, использовались представления, применявшиеся ранее для интерпретации ЭО полупроводников. Например, предполагалось, что под действием электрического поля в образце смещается уровень Ферми [51], происходит искривление зон [52], изменяется время релаксации межзонных переходов [53]. Подробное обсуждение этих работ дано в обзорах [5, 7, 9]. Отметим, что указанные механизмы не могут играть существенной роли в случае металлов, поскольку для того, чтобы возмущать электронную зонную структуру в объеме металла, внешнее поле должно проникать внутрь электрода на расстояния много больше атомных.

Более реалистический механизм электромодуляции межзонных переходов в металлах был предложен в работе [54]. Рассмотрение проводилось для случая отражения *s*-поляризованного света от поливалентных металлов в области частот, близких к частотам, при которых разрешены оптические переходы между почти параллельными зонами. Предполагалось, что в области частот и потенциалов, далеких от порога внешней фотоэмиссии, зависимость тензора $\Delta\epsilon$ от скачка потенциала определяется амплитудами коэффициентов отражения от поверхности электронных волн, падающих на поверхность из объема металла. При этом учитывалась зависимость от E амплитуд коэффициентов отражения от поверхности электронных волн в основном и возбужденном состояниях. Согласно проведенным в [54] расчетам, в спектрах ЭО должны существовать экстремумы, лежащие вблизи частот разрешенных межзонных переходов. Причина существования указанных экстремумов связана, с одной стороны, с наличием поверхности раздела, которая снимает необходимость соблюдения закона сохранения нормальной компоненты квазимпульса при оптическом переходе, а с другой стороны — с возможностью объемного оптического перехода с сохранением всех компонент квазимпульса. Ширина пика определяется длиной свободного пробега электронов в возбужденном состоянии. Качественной особенностью, связанной с объемным характером оптического перехода, является слабая зависимость положений экстремумов, рассматриваемого типа от скачка потенциала.

Развитая в [54] теория была использована для объяснения характерных особенностей спектра ЭО свинца в *s*-поляризованном свете. Из данных по зонной структуре свинца [55] известно, что около точки W зоны Бриллюена вблизи поверхности Ферми имеются три примерно параллельных зоны, две из которых частично заполнены, а третья, верхняя — свободна. На рис. 5 сопоставлены экспериментальные и теоретические

зависимости $\hbar\omega \text{Im} \Delta\epsilon$ от частоты. Экстремум вблизи $\hbar\omega = 1,2$ эВ отвечает переходам из верхней заполненной зоны в свободную, другой экстремум вблизи $\hbar\omega = 2,3$ эВ соответствует переходам из второй заполненной зоны в свободную. Различный характер экстремумов связывается с особенностями волновых функций электронов, отвечающих различным зонам.

Кроме переходов между объемными электронными зонами металла, в диэлектрическую проницаемость поверхностного слоя могут давать вклад и переходы с участием поверхностных зон металла. При изменении скачка потенциала на границе металл/электролит меняется положение поверхностной зоны относительно уровня Ферми металла, а следовательно, и вклад этой зоны в $\Delta\epsilon_{2(3)}$ и $\Delta\epsilon_{(1)}$. Авторы работы [178] предположили, что наблюдаемый при $\hbar\omega = 2,6$ эВ максимум в спектре ЭО золотого электрода в $1N \text{ HClO}_4$ связан с переходом из поверхностной d -зоны на уровень Ферми. При увеличении потенциала максимум сдвигается в сто-

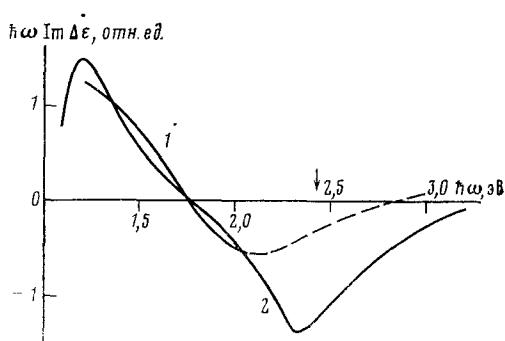


Рис. 5. Зависимость $\hbar\omega \text{Im} \Delta\epsilon(\omega)$ от частоты, полученная путем обработки экспериментального спектра ЭО (1) и расчетным путем (2) [54]. Свинец в 0,1 М растворе NaF , s -поляризованный свет. Штриховой линией показан участок кривой 1, который из-за фотоэмиссионного механизма ЭО не должен совпадать с расчетной зависимостью; стрелкой указан порог фотоэмиссии

рону более низких частот, как это и должно быть, согласно оценкам [179].

Наличие границы раздела приводит к нарушению трансляционной инвариантности и, следовательно, к снятию требований закона сохранения компоненты квазимпульса нормальной к поверхности, в результате чего оказываются разрешенными оптические переходы между состояниями, лежащими в одной зоне металла. Вклад подобных переходов в ЭО должен быть особенно чувствительным к строению поверхности. Впервые на значение таких переходов было указано в работах [44, 56]. В дальнейшем влияние внутризонных переходов на сигналы ЭО изучалось в работах [45, 57–59]. В них рассматривался механизм модуляции, связанный с изменением амплитуд коэффициентов отражения фотовозбужденных электронов от поверхности металла при изменении скачка потенциала. При этом учитывали как упругое отражение электронов от поверхности, так и возможность их эмиссии в электролит [2]. Порог внешней фотоэмиссии $\hbar\omega_0(E) = \hbar\omega_0 + eE$ (где $\hbar\omega_0$ — порог эмиссии при $E=0$) является особой точкой, электронного спектра системы металл/электролит. В [45, 57] было показано, как данная особенность спектра проявляется в электроотражении, и получено соотношение между выражениями для тока фотоэмиссии и для величины сигнала ЭО.

Наличие связи между фотоэмиссией и ЭО представляет дополнительные возможности для более адекватного выбора механизмов обоих явлений и получения достоверной информации о строении поверхности. Обработка данных экспериментов по фотоэмиссии и электроотражению позволяет определить фазы матричных элементов фотоинициированных переходов γ_s , γ_p , которые содержат информацию о свойствах поверхности. Фаза γ_p определяется свойствами волновых функций электронов металла в начальном и конечном состояниях и правилами отбора при фото переходе, и зависит от размера области кристалла, в которой возникают фотоэлектроны; γ_p связана с фазой отражения от поверхности металла

электронов, находящихся на поверхности Ферми [60]. Если предположить, что фотовозбуждение происходит на поверхностном барьере (поверхностный механизм фотоэмиссии), то величина $\operatorname{tg} \gamma_p$ оказывается близкой к нулю [60]. Существенное отличие $\operatorname{tg} \gamma_p$ от нуля означает, что основную роль в фотовозбуждении играют переходы на ионных остовах металла вблизи поверхности [61].

Для сравнения с экспериментом наиболее удобно рассматривать вторые производные $(1/R)(d^2R/dE^2)$, которые, так же как и величины $(1/R)(dR/dE)$, можно измерять непосредственно [45]. В выражения для вторых производных входит меньшее число параметров и в них более резко проявляется пороговая особенность. Вблизи порога внешней фотоэмиссии для $(1/R)(d^2R/dE^2)$ в работах [57, 60] были получены выражения следующего вида:

$$\frac{1}{R} \frac{d^2R}{dE^2} = A + B(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - eE)^{1/2} \Theta(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - eE) + C(\hbar\omega_0 + eE - \hbar\omega)^{1/2} \Theta(\hbar\omega_0 + eE - \hbar\omega) \quad (19)$$

Формула (19) справедлива в окрестности порога фотоэмиссии с точностью до слагаемых порядка $[(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - eE)/\hbar\omega_0]^2$. Введенные в (19) параметры A, B, C есть функции частоты и угла падения; они не зависят от E и выражаются через объемные диэлектрические проницаемости металла и электролита. Явный вид этих функций приведен в [57].

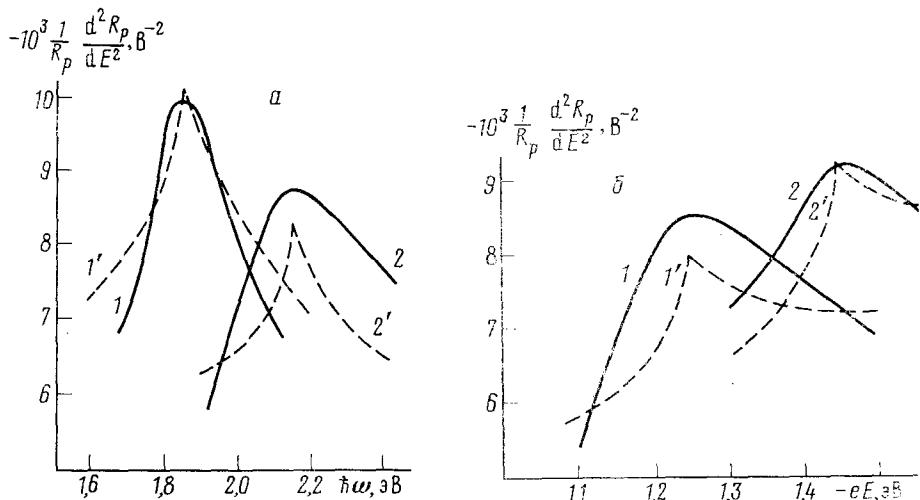


Рис. 6. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $(1/R_p)(d^2R_p/dE^2)$ от частоты (a) и потенциала (б). Сплошные кривые соответствуют экспериментальным данным по ЭО индия в 0,01 N растворе Na_2SO_4 при $\theta = 70^\circ$ [45]; штриховые кривые получены теоретически [57]; а: кривые 1 и 1' соответствуют потенциалу $-1,6$ В, кривые 2 и 2' — потенциалу $-1,3$ В (отн. нас. х.-с. э.); б: кривые 1 и 1' соответствуют частоте $2,2$ эВ, кривые 2 и 2' — частоте $2,0$ эВ

Существенно, что появление пороговой особенности в выражении для $(1/R)(d^2R/dE^2)$ имеет качественный характер и не связано с деталями расчета. Экспериментальное обнаружение такой особенности является убедительным подтверждением правильности избранного физического механизма ЭО.

Формула (19) получена в предположении о бесконечно малой амплитуде модуляции δE . Однако в экспериментах величина δE конечна и может быть не слишком малой. Поэтому, учитывая сингулярный характер функции $(1/R)(d^2R/dE^2)$, необходим более тщательный учет влияния конечности величины δE . Такое рассмотрение проведено в работе [15], где показано, что конечность значения δE приводит к уширению пороговых пиков. Кроме этого уширения, связанного с конечностью амплитуды модуляции δE на поведение зависимости $(1/R)(d^2R/dE^2)$ от E вблизи порога фотоэмиссии могут оказывать влияние флуктуации поляриза-

ции среды вблизи поверхности. Возможность определения характеристик этих флюктуаций имеет большое значение для изучения электродных реакций. Чтобы выделить влияние флюктуаций поляризации, необходимо либо провести эксперименты с меньшими амплитудами модуляции, либо исследовать системы, в которых эти флюктуации велики.

Обработка экспериментов [44] показала, что в ЭО индия, кадмия, свинца и олова существенный вклад дает рассмотренный механизм модуляции. На рис. 6 представлено сравнение теоретических кривых для $(1/R_p) (d^2R_p/dE^2)$ с экспериментальными для индия в 0,01 N растворе Na_2SO_4 . При построении теоретических кривых модули матричных элементов были взяты из независимых экспериментов по фотоэмиссии [62, 63]. Свободным параметром была фаза γ_p матричного элемента оптического перехода, возбуждаемого нормальным к поверхности полем. Ока-

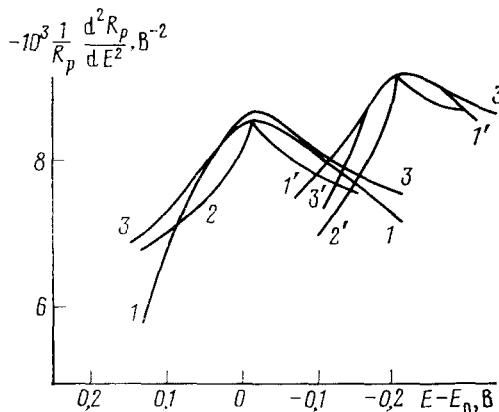


Рис. 7. Влияние амплитуды модуляции на зависимость $(1/R_p) (d^2R_p/dE^2)$ от потенциала для индия в 0,01 N растворе Na_2SO_4 при $\theta = 70^\circ$. Экспериментальные кривые 1 и 1' получены при частотах 2,2 и 2,0 эВ соответственно, и при $\delta E = 0,06$ В [45]. Теоретические кривые построены для тех же частот без учета уширения (кривые 2 и 2', [57]) и с учетом уширения (3 и 3' [15]), $\delta E = 0,06$ В

залось, что $\operatorname{tg} \gamma_p = -0,7$; это означает, что поверхностный механизм фотоэмиссии не играет существенной роли в случае индия.

На рис. 7, взятом из [15], показано влияние конечности амплитуды модуляции δE на пороговое поведение сигнала ЭО. Видно, что учет инструментального уширения при построении теоретических кривых приводит к удовлетворительному их согласию с экспериментальными.

IV. ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ

Адсорбция на электродах представляет собой одну из центральных проблем электрохимии, и изучение ее закономерностей необходимо для правильного понимания механизма самых разнообразных электродных реакций. Однако традиционные электрохимические методы определения и исследования адсорбции, в основе которых лежит измерение количества электричества (емкостные измерения), позволяют получать лишь ограниченную информацию. В частности, они не позволяют разделить пути переноса заряда между фазами. Другими словами, количество электричества, затраченное на адсорбцию изучаемого вещества, часто бывает весьма трудно, а иногда и вообще невозможно отделить от количества электричества, затраченного на заряжение двойного слоя или параллельный фарадеевский процесс. Обсуждаемые в данном обзоре оптические методы исследования адсорбции значительно дополняют традиционные методы и позволяют получать прямую информацию об адсорбированных частицах.

1. Определение адсорбции на поверхности электрода

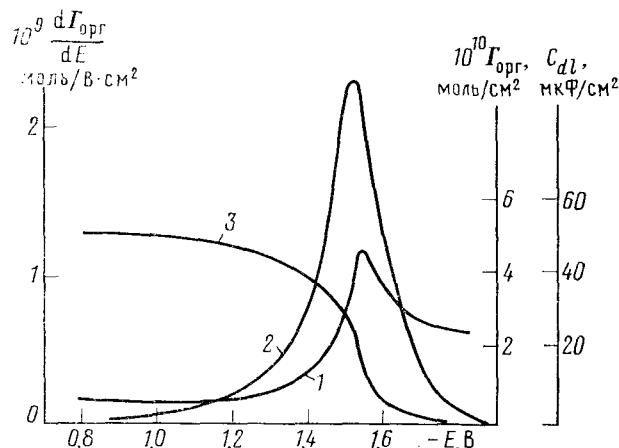
В работах [30—32] было показано, что в обратимых условиях задача определения адсорбции частиц на поверхности электрода может быть строго решена методами ЭОС. При изменении числа адсорбированных частиц на электроде происходит также изменение их количества в диффузионном слое, что приводит к экспериментально наблюдаемому эффекту, описываемому формулами (8). Чтобы проиллюстрировать на-

блюдаемые здесь эффекты, рассмотрим случай электролита 1—1, в котором растворены нейтральные молекулы органического вещества. При изменении скачка потенциала будет происходить изменение концентрации частиц как за счет изменения их адсорбции, так и за счет миграции, причем должно выполняться условие электронейтральности в области диффузационного слоя. Легко показать [30, 31], что величины $dc_i(d)/dE$ и $\int_d^\infty dx_1 [c_i(x_1) - c_{i0}]$, входящие в (8), выражаются через адсорбции частиц следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} c_{\text{опр}}(d) &= \frac{1}{\xi_0} \frac{d\Gamma_{\text{опр}}}{dE}; \quad \frac{d c_A(d)}{dE} = \frac{1}{\xi_0} \left(\frac{\partial \Gamma_A}{dE} + \frac{t^+}{i\Omega F \hat{Z}} \right); \\ \frac{d c_B(d)}{dE} &= \frac{1}{\xi_0} \left(\frac{d\Gamma_B}{dE} - \frac{t^-}{i\Omega F \hat{Z}} \right); \\ \frac{d}{dE} \int_d^\infty dx_1 [c_{\text{опр}}(x_1) - c_{\text{опр},0}] &= \frac{d\Gamma_{\text{опр}}}{dE} \end{aligned} \quad (20)$$

где t^+ и t^- — числа переноса катионов (A) и анионов (B) электролита; \hat{Z} — полный импеданс электрода; $\Gamma_{\text{опр}}$, Γ_A , Γ_B — поверхностные избытки органического вещества, катионов и анионов соответственно, которые в равновесных условиях равны соответствующим адсорбциям по Гиббсу; F — число Фарадея.

Рис. 8. Зависимость дифференциальной емкости (1) $d\Gamma_{\text{опр}}/dE$ (2) и $\Gamma_{\text{опр}}$ (3) от потенциала свинцового электрода в растворе $0,5 \text{ N } \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M } n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; частота модуляции $\Omega = 375 \text{ Гц}$ [30]



В работе [30] на основании формул (20) и (8б) было показано, что в случае, когда в растворе нет добавок органического вещества, по экспериментальным зависимостям импеданса \hat{Z} и $d\delta/dE$ от E можно определить $d\Gamma_A/dE$ и $d\Gamma_B/dE$ как функции скачка потенциала. Полученные в [30] зависимости $d\Gamma_{A,B}/dE$ от E для свинцового электрода в $0,5\text{N}$ растворе Na_2SO_4 согласуются с результатами, даваемыми теорией Гуи — Чепмена. Если в растворе имеется органическое вещество, то для определения $d\Gamma_{\text{опр}}/dE$ недостаточно указанных выше экспериментов, необходимо еще использовать рассчитанную теоретически зависимость $d\Gamma_{A,B}/dE$ от E .

В цитируемой работе [30] рассматривалась также следующая система: свинцовый электрод в растворе $0,5\text{N } \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M } n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. При построении кривой $d\Gamma_{\text{опр}}/dE$ (кривая 2 на рис. 8) по данным экспериментов использовалась рассчитанная по теории Гуи — Чепмена зависимость $d\Gamma_{\text{Na}^+}/dE$ от E .

Кривая 3 на рис. 8, получена интегрированием кривой 2 и представляет собой зависимость $\Gamma_{\text{опр}}$ от E . Максимальное значение $\Gamma_{\text{опр}}$ равно $5 \cdot 10^{-10} \text{ M}/\text{см}^2$, что хорошо согласуется с величиной предельной адсорбции на ртути.

Впервые вклад диффузионного слоя в ЭО был обнаружен в [31] в системе: индивидуальный электрод в растворе $0,5N\ Na_2SO_4 + 0,1\ M\ H_2C_2O_4\cdot H_2O$. Характерной особенностью данного механизма ЭО является зависимость сигнала от частоты модуляции скачка потенциала (см. формулу (8)).

В заключение подчеркнем, что рассмотренный метод позволяет получать прямую информацию об адсорбции на твердых электродах без использования каких-либо модельных представлений. Можно надеяться, что исследования, проведенные в работах [30—32], послужат основой для создания экспериментального метода определения адсорбции на электродах.

Рассматриваемый метод может быть использован для исследования кинетики процессов, происходящих вблизи поверхности. В частности, комбинируя его с фотоэмиссионным методом модуляции приповерхностной концентрации частиц [64], можно в принципе изучать очень быстрые процессы (вплоть до пикосекундного диапазона).

2. Определение микроскопических характеристик адсорбированных частиц

Наиболее важной особенностью оптических модуляционных методов является их способность давать прямую информацию об электронной структуре адсорбированных частиц, об их колебаниях, межмолекулярном взаимодействии, переносе заряда и других микроскопических характеристиках. Это именно та информация, отсутствие которой до последнего времени существенно затрудняло развитие исследований свойств границы электрод/раствор.

В результате адсорбции заметно изменяется электронный спектр системы металл — электролит. Из-за взаимодействия с металлом электронные уровни адсорбированных частиц (атомов и молекул) не только смещаются на величину Λ , но также уширяются на величину Δ . Величины Λ и Δ являются основными микроскопическими характеристиками адсорбированных частиц. Они зависят от электронного строения изолированных частиц, зонной структуры металла и от скачка потенциала на границе. Знание величин Λ и Δ существенно для решения многих проблем термодинамики и кинетики поверхностных явлений. В частности, через Λ и Δ выражается заряд q_a адсорбированной частицы [65]:

$$q_a = Z_a + \frac{2}{\pi} \left[\arctan \frac{\hat{E}_0 + \Lambda}{\Delta} - \frac{\pi}{2} \right] \quad (21)$$

где Z_a — заряд ионного остова адсорбированной частицы, \hat{E}_0 — положение уровня изолированной частицы относительно уровня Ферми металла.

Появление новых энергетических уровней приводит к дополнительным каналам поглощения света, которые связаны с электронными переходами из заполненных уровнями адсорбированной частицы в зону проводимости металла или во внешнюю среду, из металла на свободные уровни, адсорбированной частицы и между уровнями адсорбированной частицы. Соответствующее изменение оптических свойств системы может быть в принципе определено с помощью спектроскопических модуляционных методов. Для того, чтобы извлечь интересующую нас информацию из спектроскопических данных, необходимо найти связь между функциями $\Delta\epsilon_{2(3)}$ и $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$, входящими в выражения (6) для экспериментально измеряемых величин, и параметрами Λ и Δ .

Рассмотрим сначала случай, когда взаимодействие между адсорбированными частицами достаточно мало, так что можно считать, что $\Delta\epsilon_{2(3)}$ пропорционально числу адсорбированных частиц N_a . Для адатома, имеющего один s -уровень, лежащий ниже уровня Ферми металла, мнимая часть $\Delta\epsilon_{2(3)}$ записывается в виде [66, 67]:

$$\Delta\epsilon_{2(3)}''(\omega, E) \sim \frac{N_a}{\omega^4} \rho(0) \left[\arctan \frac{\hat{E}_0 + \Lambda + \hbar\omega}{\Delta} - \arctan \frac{\hat{E}_0 + \Lambda}{\Delta} \right] \quad (22)$$

где $\rho(0)$ — плотность состояний с орбитальным моментом, равным единице, на поверхности Ферми. В рассматриваемом случае величина $\Delta\epsilon_{2(3)}$ отвечает оптическому переходу с заполненного (частично заполненного) уровня аттома в зону проводимости металла. Вещественная часть $\Delta\epsilon_{2(3)}$ выражается через $\Delta\epsilon_{2(3)}$ с помощью соотношения Крамерса — Кронига.

Аналогичные формулы были получены в [66, 67] для переходов из занятых состояний металла на свободные уровни аттомов. Из (22) видно, что функция $\Delta\epsilon_{2(3)}$ имеет максимум в окрестности частоты $\hbar\omega_{\max} = |\tilde{E}_0 + \Lambda|$ и несимметрична относительно этой частоты. Физический смысл формулы (22) достаточно прост: мнимая часть тензора диэлектрической проницаемости пропорциональна произведению числа заполнен-

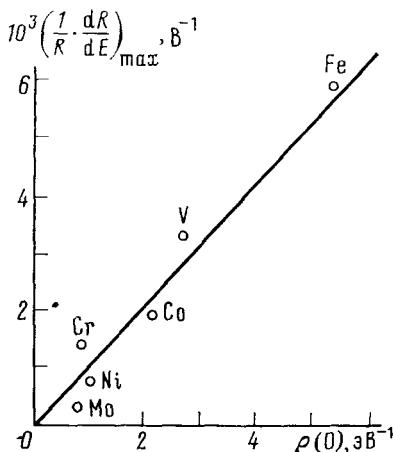


Рис. 9

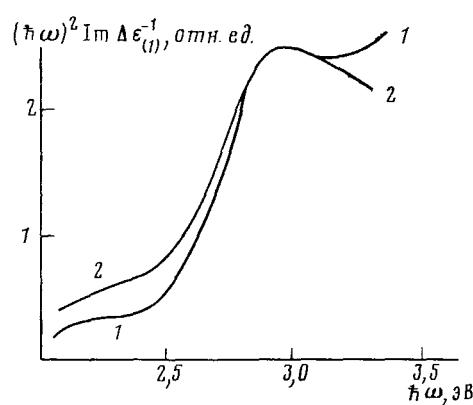


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость максимального значения сигнала ЭО $[(1/R)(dR/dE)]_{\max}$ от плотности электронных состояний на уровне Ферми металла $\rho(0)$ (в расчете на атом металла) [68]

Рис. 10. Вклад в ЭО свинца, обусловленный адсорбцией анилина из раствора $0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,0016 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [73]: 1 — эксперимент, приведена разность соответствующих величин для указанного раствора и для раствора, не содержащего анилина; 2 — расчетная кривая

ных начальных состояний (множитель, стоящий в квадратных скобках) и числа конечных состояний $\rho(0)$, в которые может осуществиться переход. Поскольку $\Delta\epsilon_{2(3)}$ связано с $\Delta\epsilon_{2(3)}$ посредством преобразования Крамерса — Кронига, нетрудно показать, что вблизи максимума, при $\omega \approx \omega_{\max}$, имеем $|\Delta\epsilon_{2(3)}(\omega)| \ll |\Delta\epsilon_{2(3)}(\omega)|$. При учете сказанного из (6а) и (22) следует, что $\Delta R_s/R_s$ имеет максимум при $\omega \approx \omega_{\max}$, причем в случае адсорбции одинаковых атомов на различных металлах значение $(\Delta R_s/R_s)_{\max}$ пропорционально $\rho(0)$. Такое поведение $(\Delta R_s/R_s)_{\max}$ экспериментально наблюдалось в [68] при изучении адсорбции воды на различных переходных металлах (рис. 9).

В рамках рассматриваемой теории были обработаны результаты экспериментов по исследованию адсорбции атомарного кислорода на платине, погруженной в раствор $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ при потенциале $E = 900 \text{ мВ}$ относительно нормального водородного электрода [69]. Из приведенных в [69] результатов видно, что в интервале частот $1,5 \text{ эВ} < \hbar\omega < 3 \text{ эВ}$ наблюдается характерный максимум сигнала ЭО. Сопоставление кривых, полученных в [69], с формулами работ [66, 67] показывает, что при адсорбции кислорода на платине (при степени покрытия 0,5 монослоя) верхний первоначально незанятый уровень $2p$ атома кислорода превращается в резонансный уровень, лежащий на 2 эВ ниже уровня Ферми платины и обладающий шириной $\Delta = 0,3 \text{ эВ}$.

Для уровней адатомов, лежащих вблизи поверхности Ферми, при частотах света, используемых в опытах по ЭО ($\hbar\omega \sim 1,5-4,5$ эВ) оказываются возможными переходы электронов во внешнюю среду. В работе [70] показано, что величина $d\Delta\epsilon''/dE$ может резко изменяться в окрестности частоты $\hbar\omega \approx \hbar\omega_e(E) = -\hat{E}_0 - \Lambda + \hbar\omega + eE$, которая является порогом для перехода электрона с уровня адатома с энергией $\hat{E}_0 + \Lambda$ во внешнюю среду. При этом вид сигнала ЭО сильно зависит от симметрии волновой функции верхнего заполненного состояния адатома.

В выражение (66) $(1/R_p) (dR_p/dE)$ одновременно с $d\Delta\epsilon_{(2,3)}/dE$ входит величина $d\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}/dE$, которую можно представить в виде:

$$\frac{d}{dE} \Delta\epsilon_{(1)}^{-1} = - \int dx dx' dx'' \epsilon_{(1)}^{-1}(x, x') \left[\frac{d}{dE} \epsilon_1(x', x'') \right] \epsilon_{(1)}^{-1}(x'', x'') \quad (23)$$

Вычисление по этой формуле в общем случае крайне сложно. Однако для оценки величины $d\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}/dE$ полезно использовать следующее выражение:

$$\frac{d}{dE} \Delta\epsilon_{(1)}^{-1} = - \frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}^2} \frac{d\Delta\epsilon_1}{dE} \quad (24)$$

где ϵ_{eff} — параметр, не зависящий от E и имеющий смысл диэлектрической проницаемости среды в точке расположения адсорбированной частицы. Если адсорбированная частица находится достаточно близко к металлу, то ϵ_{eff} можно заменить на диэлектрическую проницаемость металла.

Рассмотренные выше эффекты, связанные с оптическими переходами между уровнями адсорбированной частицы и зоной проводимости металла, проявляются, как правило, в экспериментах по ЭО и в s -, и в p -поляризованном свете, т. е. не обладают резко выраженной поляризационной селективностью. Это свойство объясняется тем, что электронные состояния металла с энергиями, близкими к уровню Ферми, представляют собой смесь состояний с различной симметрией. Поэтому при любом направлении напряженности электромагнитного поля разрешен оптический переход с уровня (или на уровень) адсорбированной частицы, имеющего определенную симметрию. В то же время эксперименты, выполненные в [71, 72], показывают, что при адсорбции возможны изменения спектров ЭО, имеющие резко выраженную селективность (изменение сигнала ЭО в p -поляризованном свете вследствие адсорбции значительно больше, чем изменения сигнала в s -поляризованном свете).

Селективность ЭО частично обусловлена объемными оптическими свойствами металла. Электромагнитное поле, действующее на частицу, в случае s -поляризованного света пропорционально величине $1 + r_s^F$, а в случае p -поляризации нормальная компонента действующего поля пропорциональна $(1 + r_p^F) \sin \theta$. В оптическом диапазоне частот для большинства металлов $\epsilon_m \ll -1$, и поэтому величина r_s^F близка к -1 , а r_p^F — к 1. Соответственно при не слишком малых углах падения в случае p -поляризации поле, действующее на частицу, существенно больше, чем при s -поляризации падающей волны. Указанная селективность ЭО может быть обусловлена также уже упоминавшимся в разделе III увеличением нормальной составляющей электромагнитного поля \mathcal{E}_1 вблизи поверхности. Напомним, что вблизи поверхности поле $\mathcal{E}_1(x_1) = D_1(0)/\epsilon(x_1, \omega)$, где $D_1(x_1)$ — нормальная компонента электромагнитной индукции, которая медленно меняется вблизи поверхности. Следовательно, в окрестности точки, $x_1 = x_1^0$, где $\text{Re } \epsilon(x_1^0, \omega) = 0$, величина поля $\mathcal{E}_1(x_1)$ становится большой (см. рис. 2), если в этой точке поглощение $\epsilon''(x_1^0, \omega)$ мало. Отметим, что указанные эффекты не связаны непосредственно с адсорбцией и характерны для любых микроскопических механизмов ЭО и ЭФО. Вследствие этого экспериментально измеряемые сигналы в p -поляризованном свете, как правило, значительно превосходят по интенсивности соответствующие сигналы в s -поляризованном свете.

Адсорбция может приводить к дополнительной поляризационной селективности, обусловленной оптическими переходами между уровнями энергии адсорбированной частицы. Для внутримолекулярных переходов характерна зависимость поглощения света от ориентации поля относительно элементов симметрии молекулы. Кроме того, в результате адсорбции нарушается симметрия состояний молекулы, причем наиболее существенные изменения происходят в направлении нормали к поверхности металла. Это приводит к тому, что для адсорбированной частицы становятся возможными переходы, запрещенные в случае частицы в растворе. Такие переходы будут происходить только под действием нормальной к поверхности металла компоненты электрического поля световой волны (т. е. при p -поляризации). Следовательно, данный эффект обладает резкой поляризационной селективностью.

В работе [73] было рассмотрено ЭО свинца в растворе $0,1N\ Na_2SO_4 + 1,6 \cdot 10^{-3} M\ C_6H_5NH_2$. При этом учитывались внутримолекулярные оптические переходы в адсорбированных на поверхности свинца молекулах анилина. Характерными особенностями спектров ЭО системы свинец + + анилин по сравнению со спектрами чистого свинца являются появление нового минимума сигнала ЭО при $\hbar\omega = 2,8$ эВ в p -поляризованном свете и малое изменение сигнала в s -поляризации [71, 72]. В указанной концентрации анилина и при потенциале $E = -0,7$ В (отн. нас. х.-с. э.) адсорбированные молекулы анилина расположены преимущественно параллельно поверхности свинца и, кроме того, скорость изменения числа адсорбированных молекул, расположенных по нормали к поверхности, близка к нулю. Это позволяет считать, что на ЭО влияют только адсорбированные молекулы, параллельные поверхности электрода. Электрохимические данные указывают на то, что при «параллельной» адсорбции анилина происходит частичный перенос заряда из металла на молекулу. Соответственно при обработке экспериментов предполагалось [73], что уровень $^3B_{1u}$ (незаполненный в молекулах, находящихся в растворе) при адсорбции частично заполняется. Тогда наблюдаемый на опыте минимум сигнала ЭО можно связать с оптическим переходом из этого уровня в состояние $^3B_{2u}$. Подчеркнем, что такой переход запрещен в объеме и становится возможным под действием нормальной компоненты электрического поля p -поляризованного света из-за нарушения симметрии адсорбированной молекулы относительно ее плоскости. Симметрия исходной молекулы такова, что в рассматриваемой области частот возможны переходы только между указанными выше уровнями [74].

На рис. 10 приведены результаты сопоставления теоретических расчетов и соответствующих экспериментальных данных. При обработке эксперимента определены положения начального и конечного состояний относительно уровня Ферми $\hat{E}_{i(f)}$, $\hat{E}_i = 0,4$ эВ, $\hat{E}_f = 2,8$ эВ, и ширины этих состояний $\Delta_{i(f)}$, $\Delta_i = 0,3$ эВ, $\Delta_f = 0,4$ эВ. Полученные значения $\hat{E}_{i(f)}$ и $\Delta_{i(f)}$ позволяют оценить степень переноса заряда на адсорбированную молекулу. Из формулы (21) следует, что $q \approx 0,2$; этот результат согласуется с электрохимическими представлениями.

3. Влияние степени покрытия на спектры ЭО

Экспериментальные данные [50, 75—83] показывают, что во многих случаях сигнал ЭО пропорционален производной по потенциальну от числа адсорбированных частиц N_a на единице поверхности, dN_a/dE , даже при покрытиях близких к монослойным. Например, в экспериментах, в которых изучалась зависимость $\Delta R/R$ от степени покрытия поверхности в системах Pb, Tl, Cu на Au и Ag [82], было найдено, что в тех областях частот, где изменение спектра из-за адсорбции не имеет структурных особенностей, связанных с оптическими переходами, сигнал линейно зависит от N_a при всех степенях покрытия вплоть до монослоистого.

В обзоре [84] было высказано предположение, что эти результаты объясняются влиянием адсорбата на оптические свойства подложки.

Один из возможных механизмов такого влияния заключается в том, что адсорбция (хемосорбция) приводит к изменению плазменной составляющей ЭО за счет частичного переноса заряда между адсорбированной частицей и электродом. Электроны, перешедшие в металл, изменяют плотность электронов в зоне проводимости вблизи границы раздела и дают вклад в плазменную составляющую ЭО. С учетом сказанного выше, выражение для $d\Delta\epsilon_{2(3)}/dE$ имеет вид [73]:

$$\frac{d}{dE} \Delta\epsilon_{2(3)}(\omega, E) = (\epsilon_{el} - \epsilon_f) \left[C_a - \frac{d}{dE} (q^{tr} N_a) \right] / eN \quad (25)$$

где $C_a(E)$ — дифференциальная емкость двойного слоя в присутствии адсорбированных молекул; q^{tr} — заряд электронов, перенесенных на электрод; если происходит перенос заряда на молекулу, то q^{tr} входит в (25) со знаком минус. Спектр ЭО, обусловленного рассмотренным механизмом, аналогичен спектру плазменного ЭО для чистого металла и определяется частотной зависимостью диэлектрической проницаемости металла. В случае, когда q^{tr} слабо зависит от N_a , величина $\Delta R_s/R_s$ оказывается пропорциональной N_a . Из формулы (25) следует также, что в отличие от плазменного ЭО на чистой поверхности в данном случае величина $d\Delta\epsilon_{2(3)}/dE$ может быть как положительной, так и отрицательной. В работе [85] было показано, что при адсорбции водорода на платине плазменная составляющая сигнала ЭО изменяет знак («инверсия» плазменного ЭО). По-видимому, это наблюдение обусловлено рассмотренным выше механизмом.

В тех областях частот, где спектр $\Delta R/R$ определяется оптическими свойствами адсорбата, следует ожидать нелинейной зависимости сигнала от степени покрытия. Такая зависимость действительно наблюдалась при изучении адсорбции для систем Си на Pt и Pb на Pt [80], а также для многих других систем [84].

Для описания наблюдаемой экспериментально нелинейности в зависимости $\Delta R/R$ от N_a необходимо учитывать эффекты взаимного влияния адсорбированных частиц. Такие эффекты могут проявляться в оптических экспериментах по двум различным причинам. Во-первых, из-за взаимодействия между адсорбированными частицами при увеличении степени покрытия изменяется плотность и другие характеристики электронных состояний в поверхностном слое: резонансные уровни отдельных адсорбированных частиц смещаются, изменяется их ширина Γ и появляются новые особенности, связанные, например, с образованием поверхности зоны резонансных состояний [86]. В результате изменяется часть тензора диэлектрической проницаемости (10), отвечающая оптическим переходам. Перечисленные эффекты до настоящего времени в литературе детально не рассматривались. Здесь можно указать только на работу [87], в которой проведен расчет величины $\Delta\epsilon$ для того случая, когда на поверхности металла существует упорядоченная двумерная решетка атомов, причем взаимодействие с металлом не учитывалось. Исходя из полученного в рамках ГСФ выражения для тензора диэлектрической проницаемости (10), (11), авторы показали, к каким качественным особенностям в коэффициентах отражения могут приводить ван-хувовские сингулярности в двумерной зонной структуре поверхностного слоя атомов.

Во-вторых, при достаточно больших степенях покрытия, в определенных интервалах частот в принципе могут стать существенными поправки на локальное поле, связанные с взаимным влиянием адсорбированных частиц. Хотя в настоящее время имеется уже довольно обширная литература, посвященная рассмотрению этого вопроса, окончательная ясность пока не достигнута [83, 88–93]. В большинстве из указанных работ поверхностный слой моделируется двумерной решеткой из диполей взаимодействующих со светом. Результаты, получающиеся в таких моделях, подробно рассмотрены в обзорах [5, 6, 83].

Отметим, что существенным общим недостатком работ, посвященных расчетам локального поля, является использование моделей дипо-

лей, в рамках которых не могут быть учтены свойства адсорбированных частиц в оптическом диапазоне частот [65, 94—96]. Кроме того, эффекты локального поля существенны в той же области частот, что и эффекты, связанные с изменениями электронной структуры адсорбированных частиц при увеличении степени покрытия. Таким образом, возникает сложная проблема выделения вкладов различных эффектов. Это обстоятельство значительно снижает степень надежности результатов, полученных в работах [88—93, 97, 98] при сопоставлении теорий локального поля с экспериментом.

V. ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

До недавнего времени спектры ЭО измерялись преимущественно на поликристаллических электродах, что приводило к потере части информации (вследствие усреднения параметров по всем кристаллографическим направлениям) и в определенной степени затрудняло интерпретацию экспериментов. В настоящее время начаты работы по экспериментальному изучению ЭО монокристаллов [99—109]. Показано, что на таких металлах как Ag, Au, Cu спектры ЭО и вид их зависимости от потенциала обусловлены типом грани, для которой проводятся измерения. Отмеченный эффект может быть связан с тем, что, как известно, дифференциальная емкость, работа выхода, матричные элементы выражения для фотоэмиссии и двумерные сечения зон Бриллюэна различны для разных граней.

В работах [99—109] была обнаружена анизотропия спектров ЭО на чистой поверхности грани (110) кристаллов Ag, Cu и Au, т. е. зависимость ЭО от ориентации вектора напряженности электрического поля в падающей волне относительно кристаллографических осей монокристалла металла. Наиболее сильно анизотропия ЭО проявляется при частотах, близких к частотам разрешенных межзонных переходов [106]. Авторы работы [106] предположили, что этот эффект связан с анизотропией объемных межзонных переходов, модулируемых низкочастотным полем двойного слоя.

При описании этого явления использовались представления, развитые в теории ЭО полупроводников [110, 111]. Считалось [106], что поле двойного слоя приводит к снятию вырождения объемных состояний в окрестности критических точек, лежащих вдали от центра зоны Бриллюэна. При этом матричные элементы межзонных переходов становятся зависящими от углов между главной осью симметрии критической точки и направлениями векторов напряженности электрической составляющей электромагнитного поля и поля двойного слоя. Кроме того, в работах [8, 99, 100] рассматривалась модель, основанная на модуляции непрямых межзонных переходов. В цитированных работах удалось качественно объяснить азимутальную анизотропию ЭО и различие вида спектров ЭО на гранях (111) и (110) кристалла серебра в *s*- и *p*-поляризованном свете. Однако использование предложенного механизма модуляции объемных характеристик в случае металлов вызывает серьезные возражения.

В отличие от изложенных выше представлений, основанных на анизотропных свойствах объемных состояний, в работах [109, 112] эффект азимутальной анизотропии связывался со свойствами поверхностных состояний металла. В работе [113] было теоретически показано, что в случае контакта грани (110) серебряного электрода с электролитом от вершины объемной зоны вблизи уровня Ферми отщепляется поверхностная зона, имеющая *s*-симметрию; в результате снимается вырождение *p*-состояний в объемной зоне. Дно поверхностной зоны лежит на 4 эВ выше уровня Ферми. В силу сказанного матричный элемент перехода между состояниями объемной зоны и поверхностной *s*-зоны зависит от направления электрической составляющей электромагнитного поля в плоскости поверхности, он равен нулю при $\vec{E} \parallel \langle 110 \rangle$ и отличен от нуля при $\vec{E} \perp \langle 110 \rangle$.

В качестве величины, зависящей от скачка потенциала, здесь выступает положение дна поверхностной зоны $\hat{E}_s(E)$. Интересно отметить, что сравнение с экспериментом [109] показывает сильную зависимость \hat{E}_s от E ; $\frac{1}{e} \frac{d\hat{E}_s}{dE} \simeq 3 \div 4$ для грани (110) кристалла Ag. Последний эффект не получил пока удовлетворительного теоретического объяснения.

В ряде работ [80, 103, 114—117] было указано на существенную роль адсорбционных факторов в явлениях кристаллической и азимутальной анизотропии ЭО. Эффект азимутальной анизотропии был обнаружен на таких гранях металлов, которые в отсутствие адсорбата не обладают анизотропными свойствами. Причиной этого может быть образование анизотропного слоя при субмонослоистых покрытиях. Например, адатомы могут образовывать правильные двумерные сетки, у которых размеры ячеек по двум взаимно перпендикулярным направлениям сильно различаются. При заполнениях порядка монослоистых, когда адсорбционная решетка соизмерима с решеткой подложки и, следовательно, изотропна, эффект анизотропии ЭО должен исчезать. Такая зависимость сигнала ЭО от степени заполнения была обнаружена экспериментально в работе [110]. Дальнейшее теоретическое и экспериментальное исследование анизотропии ЭО представляет значительный интерес, так как оно, по-видимому, может существенно помочь при определении структуры адсорбционных слоев.

VI. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Важную информацию о свойствах границы раздела металл/электролит можно получить при использовании методов электрохимической модуляции в ИК-области спектра. Обработка экспериментальных колебательных спектров позволяет идентифицировать адсорбированные частицы, определять их взаимное расположение и положение адсорбированных частиц относительно атомов подложки, длины связей и другие параметры [118, 119].

Однако проведение электрохимических экспериментов в ИК-области спектра *in situ* осложнено тем, что раствор электролита поглощает свет при указанных частотах. Вследствие этого до недавнего времени предпринимались лишь отдельные попытки использования ИК-спектроскопии в электрохимии. В последние годы в данной области наметился значительный прогресс. Появилась серия работ [120—123], в которых модуляционные методы в ИК-области спектра успешно применялись для исследования платинового электрода в тонкослойной ячейке. Использовались две различные методики проведения экспериментов. В первой из них в качестве внешнего модулирующего воздействия выступал скачок потенциала, т. е. она представляет собой методику ЭО в применении к ИК-области. Вторая методика, применявшаяся ранее на границе раздела металл/вакуум, использует модуляцию поляризации падающего света. Измеряемой величиной здесь является разность коэффициентов отражения *p*- и *s*-поляризованного света. В отличие от метода ЭО она позволяет определять характеристики поверхности, не зависящие от потенциала.

В ИК-области спектра основной вклад в тензор диэлектрической проницаемости дают колебательные степени свободы. При этом выполняется «поверхностное правило отбора» [123—125], т. е. колебания адсорбированных молекул в направлениях, параллельных поверхности металла, не влияют на коэффициент отражения света. Выполнение указанного выше правила объяснялось в литературе следующими причинами. Во-первых, как отмечено выше (с. 10), нормальная к поверхности электрода компонента электрического поля световой волны, которое действует на адсорбированную на металле молекулу, существенно большие компонент, параллельных поверхности (см. рис. 2). Подчеркнем, что этот эффект усиливается при переходе из области видимого спектра в инфра-

красную область. Во-вторых, в работе [124] было высказано предположение, что вдали от поверхности металла поля, создаваемые параллельным поверхности диполем и его изображением, практически гасят друг друга. Отметим, однако, что выводы авторов работы [124] относятся только к упругому рассеянию света и, кроме того, эти выводы могут существенно изменяться при учете пространственной дисперсии (экранировки зарядов), качественно изменяющей картину распределения зарядов [126]. Имеется еще одна причина усиления эффекта в *p*-поляризованном свете, отмеченная выше, которая в литературе, посвященной ИК-спектроскопии, оставлена без внимания. Это увеличение амплитуды нормальной компоненты действующего на адсорбированную частицу поля из-за обращения в нуль вблизи поверхности вещественной части диэлектрической проницаемости системы.

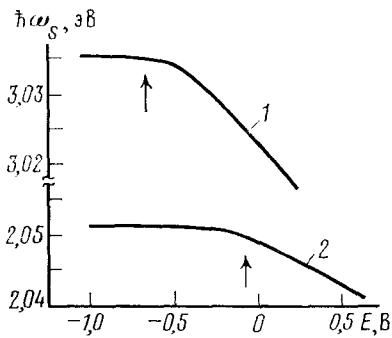


Рис. 11

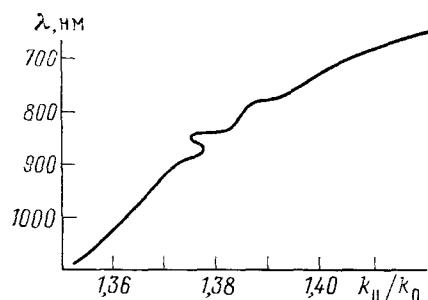


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость энергии поверхностного плазмона от скачка потенциала E для поликристаллических Ag (1) и Au (2) в 0,5 M растворе NaClO_4 [128]. Величина E отсчитывается от потенциала насыщенного каломельного электрода; стрелками показаны точки нулевого заряда

Рис. 12. Дисперсионная кривая для поверхности грани (111) серебряного электрода в 0,1 M растворе NaCl после шести активационных циклов в присутствии пиридина; $k_0 = \omega/c$ [41]

При использовании поверхностного правила отбора формулы (6), которые пригодны для обработки экспериментов в ИК-области, существенно упрощаются, так как слагаемые в (6), содержащие величины $\Delta\epsilon_{2(3)}$, близки нулю. Следовательно, при адсорбции изменяется только коэффициент отражения *p*-поляризованного света.

VII. СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ

На поверхности твердых тел могут возникать особые поверхностные электромагнитные волны (поверхностные поляритоны); в случае металлов наиболее известны так называемые поверхностные плазмоны. Поверхностные плазмоны локализованы вблизи границы раздела сред и распространяются вдоль нее с волновым вектором $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}(\omega)$, связанным с частотой ω законом дисперсии $\omega_s = \omega_s(k_{\parallel})$. Закон дисперсии поверхностных плазмонов весьма чувствителен к состоянию поверхности раздела. Для электрохимических приложений особенно существенно, что этот закон зависит от скачка потенциала, адсорбции и степени неоднородности поверхности. Впервые обсуждение зависимости ω_s от скачка потенциала было дано в работе [127]. Детальное экспериментальное исследование зависимости $\omega_s(k_{\parallel})$ от скачка потенциала на электродах из серебра и золота в 0,5 M растворе NaClO_4 проведено в работах [128, 129]. Измерения проводили как на поликристаллических, так и на монокристаллических электродах в той области потенциалов, где, по мнению авторов, нет специфической адсорбции. Было показано, что вид зависимости ω_s от E резко изменяется (см. рис. 11) в окрестности точки нулевого заряда. Для серебра в области потенциалов, лежащих положительнее точки нулево-

то заряда, величина $\hbar\omega_s$ убывает со скоростью $d(\hbar\omega_s)/dE \simeq -2 \cdot 10^{-2}$ эВ/В, а при потенциалах, лежащих отрицательнее точки нулевого заряда, $\hbar\omega_s$ остается практически постоянной. Существенно, что аналогичные эксперименты, выполненные в электролитах, содержащих ионы с другой поляризумостью, приводят почти к тем же результатам. Это указывает на то, что данный эффект определяется изменением электронных свойств металла при изменении скачка потенциала. Для объяснения этого эффекта в работах [21, 130] использовалась плазменная модель диэлектрической проницаемости (12), а выражение для электронной плотности вблизи точки нулевого заряда записывалось в виде:

$$\rho(x_1) = \rho_0(x_1) - \frac{Q}{e} f(x_1); \int dx_1 f(x_1) = 1 \quad (26)$$

Здесь $\rho_0(x_1)$ — распределение электронной плотности в точке нулевого заряда при $Q=0$, $f(x_1)$ не зависит от E .

Явный вид функций $\rho_0(x_1)$ и $f(x_1)$ для ряда металлов был получен в [131]. При принятых предположениях было получено следующее выражение для $d(\hbar\omega_s)/dE$:

$$\frac{d(\hbar\omega_s)}{dE} = (\varepsilon_m - \varepsilon_{el}) \frac{C_{dl}(E)}{eN} k_{\parallel} \hbar B(\omega_s^0) \times \times \left\{ 1 - \varepsilon_{el} \varepsilon_m \int dx_1 \frac{f(x_1)}{[(\varepsilon_m - \varepsilon_{el}) \rho_0(x_1)/N + \varepsilon_{el}]^2} \right\} \quad (27)$$

где

$$B(\omega_s^0) = \frac{2(\varepsilon_{el})^{1/2} (-\varepsilon_m)^{1/2}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_{el}) [\varepsilon_{el} d \ln \varepsilon_m / d \omega + 2(\varepsilon_{el} + \varepsilon_m) / \omega]}$$

Зависимость (27) при учете резкого возрастания дифференциальной емкости $C_{dl}(E)$ рассматриваемой системы в окрестности точки нулевого заряда⁷ качественно согласуется с результатами экспериментов [128, 129].

Следует, однако, отметить, что сохранение только членов первого порядка по Q в выражении (26) для электронной плотности $\rho(x_1)$ обосновано лишь при малых зарядах поверхности (при $Q < 10$ мКл/см²). Поэтому уравнением (27) можно пользоваться только непосредственно вблизи точки нулевого заряда. Для определения спектра поверхностных плазмонов во всем интервале потенциалов, исследованном в экспериментах [128, 129], необходимо учитывать зависимость функции $f(x_1)$ из (26), в частности скорости спадания электронной плотности β от E . При этом, как уже отмечалось выше, существенную роль могут играть эффекты, связанные с переориентацией молекул растворителя в двойном слое. Кроме того, в области потенциалов, расположенной правее точки нулевого заряда, вообще говоря, может происходить окисление электрода, что также существенно влияет на вид зависимости $\hbar\omega_s(E)$. Таким образом, для получения однозначных выводов об электронной структуре границы серебро/раствор индифферентного электролита необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования данной системы.

В настоящее время насчитывается уже более десятка работ, в которых спектроскопия поверхностных плазмонов применялась для экспериментального изучения адсорбции на границах раздела металл/воздух [133—136] и металл/электролит [137—141] (см. также обзор [12]). Наиболее информативными являются эксперименты, в которых измеряется частотная зависимость k_s (или угловая зависимость ω_s) при различных значениях потенциала. Такие измерения были выполнены в работе [141] для грани (111) серебра в растворе 0,1 M NaCl + 10⁻² M пиридина; они позволили сделать вывод об образовании на поверхности комплексов серебро — пиридин, зона поглощения которых лежит при $\hbar\omega \sim 1,9$ эВ. Образование зоны поглощения в поверхностном слое приводит к появлению интересной особенности на дисперсионной кривой для поверхностных плазмонов (см. рис. 12). Наличие двойной особенности связано с рас-

⁷ При изменении Q от —20 мКл/см² до 4 мКл/см² дифференциальная емкость возрастает от 15 мКФ/см² до 130 мКФ/см² [132].

щеплением спектра поверхностных плазмонов, которое происходит при условии, что резонансная частота для величин $\Delta\epsilon_{2(3)}$ или $\Delta\epsilon_{(1)}^{-1}$ попадает в зону поверхностных плазмонов. Аналогичные особенности на дисперсионной кривой были предсказаны теоретически в работе [142] при использовании трехслойной модели с зоной поглощения в поверхностном слое.

В заключение укажем на еще одну возможность использования спектроскопии поверхностных плазмонов в электрохимических исследованиях. Из экспериментов по дифракции электронов низких энергий на границе металл/вакуум известно, что в области субмонослойных покрытий адсорбаты образуют на поверхности суперрешетки. По-видимому, это происходит в ряде случаев [143, 144] и при адсорбции на границе металл/электролит. Например, сопоставление результатов измерений адсорбции Pb на грани (111) серебра в вакууме и в электрохимической ячейке показывает, что в обоих случаях на поверхности образуются одинаковые геометрические структуры [145]. Если степень покрытия θ_a мала ($0 < \theta_a < 0,2$), то атомы свинца адсорбируются на поверхности случайным образом, а при $0,2 < \theta_a < 0,5$ на поверхности образуется суперструктура типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, которая исчезает при дальнейшем увеличении степени покрытия.

При отражении света от поверхности, на которой имеется упорядоченная структура, должны рождаться поверхностные плазмоны с определенным значением волнового вектора. Такой эффект был обнаружен в [146] при измерении спектров дифференциального отражения $\Delta R/R$ для грани (111) серебра, покрытого свинцом. В работе [146] было показано, что при степенях покрытия, отвечающих образованию суперрешетки, в спектре $\Delta R/R$ возникает резкий минимум, соответствующий образованию поверхностных плазмонов. Указанный минимум не наблюдается при малых степенях заполнения и при полном заполнении монослоя. Это очень важный результат, так как он указывает на возможность получения оптическими методами прямой информации о геометрической структуре адсорбированного слоя на границе металл/электролит. Однако, как указывают сами авторы [146], прежде чем делать далеко идущие выводы, необходимо получить большее количество экспериментальных данных и провести теоретическое исследование данного вопроса.

VIII. УСИЛЕННОЕ ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Одно из центральных мест среди работ по ЭОС занимают исследования, посвященные усиленному поверхностью комбинационному рассеянию. Данное явление, открытое в электрохимических экспериментах, вызвало настоящий взрыв интереса, как ввиду его необычности, так и потому, что оно открывает новые значительные возможности исследования поверхности. За последние пять лет ему были посвящены сотни работ и ряд обзоров [162—166, 176]. Интерес к явлению отражает его первоначальное английское название «гигантский Раман-эффект» и название, употребляемое в отечественной литературе,— аномально интенсивное комбинационное рассеяние (АИКР).

Первое сообщение о наблюдении спектра комбинационного рассеяния (КР) пиридина, адсорбированного на серебре, было сделано в работе [147]. Однако в ней не было проведено сравнения интенсивностей поверхностного и объемного эффектов и соответственно не были замечены особенности этого явления. В работах [148—153], появившихся почти одновременно, было впервые показано, что интенсивность этого спектра значительно превышает интенсивность объемного КР-спектра пиридина. В дальнейшем эффект усиления КР был обнаружен для большого числа систем: для адсорбированных на серебре ароматических и гетероциклических молекул [148, 154], ионов [155]; для молекул, адсорбированных на золотом и медном электродах [156, 157]. В недавних работах [158—160] обнаружено АИКР адсорбированными на серебре молекулами воды.

Максимальное усиление, получаемое на пиридине, адсорбированном на серебряном электроде, оценивается в шесть порядков. При этом ранее считалось, что в комбинационном рассеянии принимают участие все адсорбированные молекулы. Однако в работе [161] было показано, что в процессе рассеяния участвуют доли монослоя пиридина. Таким образом возможно, что фактор усиления на 1–2 порядка больше. Эффект усиления дает возможность изучать колебательные характеристики молекул, находящихся вблизи поверхности, даже в том случае, когда имеется большое количество таких же молекул в объеме электролита.

В настоящее время увеличение интенсивности поверхностного КР связывают с двумя причинами. Первая — из них — это возрастание электромагнитного поля вблизи поверхности. На микрошероховатой поверхности электрода такое возрастание поля может происходить из-за возбуждения поверхностных плазмонов [167, 168]. Этот механизм определяется в основном свойствами металла и его поверхности. Он слабо зависит от специфических характеристик адсорбированной молекулы и поэтому должен усиливать КР любой молекулы, находящейся достаточно близко к поверхности. Согласно [169], усиление за счет указанного механизма не превышает двух порядков. В работах [171, 175] был предложен механизм усиления нормальной компоненты электромагнитного поля, связанный с обращением в нуль в точке x_1^0 вещественной части диэлектрической проницаемости системы, $\text{Re } \epsilon(x_1^0, \omega) = 0$. Данный механизм будет эффективным в КР, если адсорбированная молекула находится на расстоянии от поверхности, близком к x_1^0 .

Вторая причина усиления эффекта КР связана с возможностью оптического электронного перехода из локализованных поверхностных состояний, которые взаимодействуют с колебаниями адсорбированной молекулы, в незанятые состояния зоны проводимости электрода. Обычно считается, что локализованные состояния — это гибридизированные состояния адатомов металлического электрода и адсорбированной молекулы [160, 170]. В рассмотренной ситуации реализуются условия для резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Подчеркнем, однако, что в случае поверхностного КР усиление обусловлено не столько тем, что энергия возбуждающего света близка к энергии резонанса (поскольку состояние комплекса адатом — молекула имеет значительную ширину), сколько тем, что плотность промежуточных состояний, лежащих вблизи середины зоны проводимости металла, велика [171].

Имеется ряд экспериментальных данных, которые можно объяснить только с помощью гипотезы о резонансном КР. Например, известно, что на гранях монокристаллов Ag эффект усиления не наблюдается, и что необходимым условием для его появления является предварительная обработка поверхности электрода [170]. В процессе обработки на поверхности серебряного электрода периодически образуют слои AgCl и восстанавливают Ag. При такой обработке адатомы серебра образуются в больших количествах. В работах [170, 172, 173] показано, что параметры полосы поглощения света адатомами, определенные из зависимости отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой линий от длины волн возбуждающего света и из спектров ЭО, совпадают. Поэтому можно связать факт появления усиленного сигнала КР с появлением адатомов. В работе [174] наблюдалось необратимое гашение усиления в системе Ag+пиридин. На поверхность подавался катодный импульс, в течение которого пиридин десорбировался. После снятия импульса сигнал КР составлял 5% от первоначального, несмотря на реадсорбцию пиридина. Это явление объясняется необратимым разрушением комплексов адатом — адсорбат. Значительное количество данных в пользу гипотезы адатомов приведено в [163].

В работах [125, 171] было показано, что для решения вопроса о механизме усиления большое значение может иметь исследование угловых и поляризационных зависимостей сечения комбинационного рассеяния.

В заключение подчеркнем, что в настоящее время уже имеется ряд работ, в которых усиленное комбинационное рассеяние использовалось

для изучения адсорбции. В работах [152, 154] с помощью АИКР показано влияние скачка потенциала на ориентацию молекул относительно поверхности электрода. В работе [160] обнаружена значительная зависимость формы линии КР воды от типа катионов и от pH электролита. В [160] высказано предположение о том, что адсорбированные молекулы воды, которые дают вклад в комбинационное рассеяние, не переориентируются под влиянием скачка потенциала.

* * *

Приведенные выше результаты убедительно свидетельствуют, как представляется авторам, о том, что методы ЭОС позволяют получать важную информацию о микроскопической структуре границы металла — электролит и о протекающих вблизи этой границы процессах. Методы ЭОС и их интерпретация находятся сейчас в стадии быстрого развития. В связи с этим полезно указать некоторые направления дальнейших исследований. Для таких методов, микроскопический механизм которых понят более полно, как, например, электроотражение, необходимо накопление экспериментальных данных с их последующей интерпретацией для различных систем, в особенности для систем с монокристаллическими электродами. Представляет большой интерес изучение методами ЭОС фазовых переходов, которые могут проходить в приповерхностной области.

Совершенно недостаточно до настоящего времени использованы возможности спектроскопии поверхностных плазмонов и других поверхностных возбуждений (поляритонов). Интересным является, в частности, выяснение влияния накопления поверхностных плазмонов и поляритонов на электрохимические реакции.

Особенно актуальным является нахождение отсутствующего пока исчерпывающего объяснения усиления поверхностного комбинационного рассеяния на адсорбированных молекулах. По нашему мнению в данном явлении важную роль могут играть нелинейные процессы. Для решения указанной проблемы представляется важным накопление данных не только по частотной, но также по поляризационной и угловым зависимостям интенсивности поверхностного комбинационного рассеяния света.

В последнее время возродился интерес к явлению генерации второй гармоники на границе двух сред и усилению ее на шероховатых поверхностях [180—183]. Данное явление тесно связано с поверхностным комбинационным рассеянием и весьма перспективно для изучения микроскопической структуры поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Feinleib J. Phys. Rev. Letters*, 1966, v. 16, p. 1200.
2. Бендерский В. А., Бродский А. М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977.
3. Ротенберг З. А., Плесков Ю. В. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2061.
4. Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Там же, 1972, т. 41, с. 40.
5. *McIntyre J. D. E.* In: *Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. 9/Ed. by R. H. Muller. New York: Wiley, 1973, p. 61.
6. *Blondeau C., Yeger E. Progr. Solid State Chem.*, 1976, v. 11, p. 153.
7. Лазоренко-Маневич Р. М. Итоги науки. Электрохимия, т. 18. М.: Наука, 1982, с. 173.
8. *Furtak T. E., Lynch D. W. Nuovo Cimento*, 1977, v. 39B, p. 346.
9. Бродский А. М., Урбах М. И. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 947.
10. Бродский А. М., Урбах М. И. Успехи физ. наук, 1982, т. 138, с. 413.
11. *Brodsy A. M., Urbakh M. I. Progress in Surface Science*, 1984, v. 15, p. 121.
12. *Kolb D. M.* In: *Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces*/Ed. by V. M. Agranovich, D. L. Mills. Amsterdam: North-Holland Publ., 1982, p. 299.
13. *J. Phys. (Paris)*, 1977, v. 38, C-5 Suppl. 11, Colloque International du CNRS.
14. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972.
15. Бродский А. М., Даихин Л. И. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 235.

16. *Buckman A. B.* *Surface Sci.*, 1969, v. 16, p. 193.
17. *Plieth W. J., Bruckner H.* *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 357.
18. *Plieth W. J.* *J. Phys. (Paris)*, 1977, v. 38, C-5, Suppl. 11, p. 357.
19. *Фунтиков А. М., Андрушак Е. А., Орехова Т. С., Тычинский В. П., Эршлер А. Б.* Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1763.
20. *Бродский А. М., Урбах М. И.* Там же, 1975, т. 11, с. 905.
21. *Бродский А. М., Урбах М. И.* Ж. эксперим. теор. физики, 1979, т. 77, с. 656.
22. *Feibelman P. J.* *Phys. Rev., B*, 1976, v. 14, p. 762.
23. *Plieth W. J., Naegele K.* *Surface Sci.*, 1977, v. 64, p. 484.
24. *Brodsky A. M., Urbakh M. I.* Extended Abstracts of 29 Meeting of Int. Soc. of Electrochemistry, Hungary, 1978, p. 434.
25. *Bagchi A., Barrera R. G., Rajagopal A. K.* *Phys. Rev., B*, 1979, v. 20, p. 4824.
26. *Bagchi A., Rajagopal A. K.* *Solid State Communs*, 1979, v. 31, p. 127.
27. *Mukhopadhyay G., Lundqvist S. D.* *Phys. Scripta*, 1978, v. 17, p. 69.
28. *Del Sole R.* *Solid State Communs*, 1981, v. 37, p. 537.
29. *Dasgupta B. B., Fuchs R.* *Phys. Rev., B*, 1981, v. 23, p. 3710.
30. *Фунтиков А. М.* Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1378.
31. *Эршлер А. Б., Казаринов В. Е., Левинсон И. М.* *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 171, p. 53.
32. *Урбах М. И., Эршлер А. Б.* *Electrochim. Acta*, 1984, v. 29, p. 1101.
33. *Фетгер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
34. *Пайч Д., Нозе П.* Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1968.
35. *Ehrenreich H.* *Proc. Int. School on Physics «Enrico Fermi»*. New York, London: Academic Press, 1966, v. 34, p. 106.
36. *McIntyre J. D. E., Aspnes D. E.* *Surface Sci.*, 1971, v. 24, p. 417.
37. *Bewick A., Robinson J. J.* *Electroanal. Chem.*, 1976, v. 71, p. 131.
38. *Conway B. E., Angerstein-Kozlowska H., Laliberte L. H.* *J. Electrochem. Soc.*, 1974, v. 121, p. 1596.
39. *Dhar D. H.* *Surface Sci.*, 1977, v. 66, p. 449.
40. *Паргенский М. Б., Смородинский Я. Г.* Физ. тв. тела, 1974, т. 16, с. 644.
41. *Паргенский М. Б.* Успехи физ. наук, 1979, т. 128, с. 69.
42. *Бродский А. М., Дайхин Л. И.* Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1073.
43. *Подгаецкий Э. М., Урбах М. И.* Там же, 1982, т. 18, с. 61.
44. *Эршлер А. Б., Фунтиков А. М., Алексеев В. Н., Баскаков В. А., Гинзбург А. Х., Мидлер В. В., Орехова Т. С., Фадеев В. Г.* Там же, 1980, т. 16, с. 1171.
45. *Brodsky A. M., Daikhin L. I., Foonikov A. M., Ershler A. B.* *J. Electroanal. Chem.*, 1981, v. 117, p. 1.
46. *Дайхин Л. И., Урбах М. И.* Электрохимия, 1984, т. 20, с. 564.
47. *Mott N. F., Watts-Tobin R.* *J. Electrochim. Acta*, 1961, v. 4, p. 79.
48. *Bockris J. O'M., Reddy A. K.* Modern Electrochemistry, v. 2. New York: Plenum Press, 1970.
49. *Брик Е. Б., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М.* Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 896.
50. *Lazorenko-Maneivich R. M., Brik E. B., Kolotyrkin Ya. M.* *Electrochim. Acta*, 1977, v. 22, p. 151.
51. *Hansen W. N., Prostak A.* *Phys. Rev.*, 1968, v. 174, p. 500.
52. *Prostak A., Hansen W. N.* *Ibid.*, 1967, v. 160, p. 600.
53. *Lynch D. W.* *Surface Sci.*, 1981, v. 103, p. 289.
54. *Бродский А. М., Дайхин Л. И.* Электрохимия, 1983, т. 19, с. 787.
55. *Liljenvall H. G., Mathewson A. G., Myers H. P.* *Phil. Mag.*, 1970, v. 22, p. 243.
56. *Бродский А. М., Дайхин Л. И.* Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1587.
57. *Brodsky A. M., Daikhin L. I.* *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1981, v. 104, p. 415.
58. *Brodsky A. M., Daikhin L. I., Urbakh M. I.* *Ibid.*, 1981, v. 108, p. 653.
59. *Дайхин Л. И., Урбах М. И., Фунтиков А. М.* Электрохимия, 1982, т. 18, с. 402.
60. *Бродский А. М., Дайхин Л. И.* Физ. металлов и металловед., 1981, т. 51, с. 690.
61. *Бродский А. М., Царевский А. В.* Ж. эксперим. теор. физики, 1975, т. 69, с. 936.
62. *Фунтиков А. М., Ротенберг З. А.* Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1268.
63. *Ротенберг З. А., Трефц Я. Х.* Там же, 1981, т. 17, с. 1167.
64. *Ротенберг З. А., Руффман Н. М.* Там же, 1983, т. 19, с. 1349.
65. *Brodsky A. M., Urbakh M. I.* *Prog. Surface Sci.*, 1977, v. 8, p. 103.
66. *Brodsky A. M., Urbakh M. I.* *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1977, v. 83, p. 633.
67. *Бродский А. М., Урбах М. И.* Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1787.
68. *Колотыркин Я. М., Лазоренко-Маневич Р. М., Плотников В. Г., Соколова Л. А.* Там же, 1977, т. 13, с. 695.
69. *Plieth W. J., Naegele K.* *Surface Sci.*, 1975, v. 50, p. 64.
70. *Урбах М. И., Дайхин Л. И.* Электрохимия, 1981, т. 17, с. 210.
71. *Ershler A. B., Foonikov A. M., Levinson I. M.* *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 136, p. 83.
72. *Эршлер А. Б., Фунтиков А. М., Левинсон И. М.* Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1577.
73. *Урбах М. И., Дайхин Л. И.* Там же, 1984, т. 20, с. 1040.
74. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
75. *Takamura T., Takamura K., Nippe W., Yeager E.* *J. Electrochim. Soc.*, 1977, v. 117, p. 626.
76. *Adzic R., Yeager E., Cahan B. D.* *J. Electroanal. Chem.*, 1977, v. 85, p. 267.
77. *Adzic R., Yeager E., Cahan B. D.* *J. Electrochim. Soc.*, 1974, v. 121, p. 474.

78. Бинников Ю. Я., Шепелин В. А., Веселовский В. И. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 552.
79. Horkans J., Cahan B. D., Yeager E. *Surface Sci.*, 1974, v. 46, p. 1.
80. Kolb D. M., Kötz R., Rath D. L. *Ibid.*, 1980, v. 101, p. 490.
81. Takayanagi K., Kolb D. M., Kambe K., Lehmpfuhl G. *Ibid.*, 1980, v. 100, p. 407.
82. Hinnen C., Nguen Van Huong C., Rousseau A., Dalbera J. P. *J. P. J. Electroanal. Chem.*, 1979, v. 95, p. 131.
83. Habraken F. H. P. M., Gijzeman O. L. J., Bootsma G. A. *Surface Sci.*, 1980, v. 96, p. 482.
84. Kolb D. M. In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. 11/Eds by H. Gerischer, C. W. Tobias, New York: Wiley, 1978, p. 125.
85. McIntyre J. D. E., Kolb D. M. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 1970, v. 4, p. 99.
86. Урбах М. И., Бродский А. М. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 2279.
87. Lee M. H., Bagchi A. *Phys. Rev.*, B, 1980, v. 22, p. 1687.
88. Сивухин Д. В. Ж. эксперим. теор. физики, 1956, т. 30, с. 374.
89. Chiu Y. C., Genshaw M. A. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 4325.
90. Chiu Y. C., Genshaw M. A. *Ibid.*, 1969, v. 73, p. 3571.
91. Meyer F., Bootsma G. A. *Surface Sci.*, 1969, v. 16, p. 221.
92. Paik W., Genshaw M. A., Bocris J. O'M. *J. Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 4266.
93. Dingam M. J., Moskovits M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1973, v. 69, p. 56.
94. Schrieffer J. R. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1972, v. 9, p. 561.
95. Gadzuk J. W., Plummer E. W. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, v. 45, p. 487.
96. Glasser M. L., Bagchi A. *Progr. Surface Sci.*, 1976, v. 7, p. 113.
97. Bagchi A., Barrera R., Fuchs R. *Phys. Rev.*, B, 1982, v. 25, p. 7086.
98. Bagchi A., Barrera R., Dasgupta B. *Phys. Rev. Letters*, 1980, v. 44, p. 1475.
99. Furtak T. E., Lynch D. W. *Ibid.*, 1975, v. 35, p. 960.
100. Furtak T. E., Lynch D. W. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, v. 79, p. 1.
101. Kötz R., Lewerenz H. J. *Surface Sci.*, 1978, v. 78, p. 233.
102. Koffman R., Cheysses P., Richard J. *Ibid.*, 1978, v. 77, p. 537.
103. Nguen Van Huong C., Hinne C., Licoir J., Parsons R. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, v. 92, p. 239.
104. Kolb D. M. *J. Phys. (Paris)*, 1977, v. 38, C5, Suppl. 11, p. 167.
105. Kolb D. M., Kötz R. *Surface Sci.*, 1977, v. 64, p. 96.
106. Kötz R., Kolb D. M. Z. *Phys. Chem. (N. F.)*, 1978, B, 112, S. 69.
107. Hinnen C., Nguen Van Huong C., Rousseau A., Dalbera J. P. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 106, p. 175.
108. Blondeau G., Fröhlicher M., Hugot-Le Goff A., Zerbino J. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, p. 139.
109. Böck W., Kolb D. M. *Ibid.*, 1982, v. 118, p. 613.
110. Ghosh A. K. *Phys. Letters*, 1966, v. 23, p. 36.
111. Kondo K., Moritani A., Hamaguchi C., Nakai J. *Solid State Commun.*, 1974, v. 15, p. 1525.
112. Kolb D. M., Böck W., Kai-Ming-Ho, Liu S. H. *Phys. Rev. Letters*, 1981, v. 47, p. 1921.
113. Ho K. M., Harmon B. N., Liu S. H. *Ibid.*, 1980, v. 44, p. 1531.
114. Nguen Van Huong, Hinne C., Lecoeur J. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 106, p. 185.
115. Furtak T. E. *Solid State Commun.*, 1977, v. 23, p. 373.
116. Furtak T. E. *J. Phys. (Paris)*, 1977, v. 38, C5, Suppl. 11, p. 237.
117. Kofman R., Garrigos R., Cheyssac P. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, p. 231.
118. Kretschmar K., Sass J. K., Brendshaw A. M., Holloway S. *Ibid.*, 1982, v. 115, p. 183.
119. Pfnür H., Menzel D., Hoffman F. M., Ortega A., Branshaw A. M. *Ibid.*, 1980, v. 93, p. 431.
120. Bewick A., Kunimatsu K., Pons B. S. *Electrochim. Acta*, 1980, v. 25, p. 465.
121. Bewick A., Kunimatsu K. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, p. 131.
122. Bewick A., Kunimatsu K., Robinson J., Russel J. W. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, v. 119, p. 175.
123. Russel J. W., Overend J., Scalon K., Severson M., Bewick A. *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, p. 3066.
124. Pearse H. A., Sheppard N. *Surface Sci.*, 1976, v. 59, p. 205.
125. Moskovits M. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, p. 4408.
126. Воротынцев М. А., Голуб К. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 256.
127. Abeles F., Lopes-Rios T., Taddjeddi A. *Solid State Commun.*, 1975, v. 16, p. 843.
128. Kötz R., Kolb D. M., Sass J. K. *Surface Sci.*, 1977, v. 69, p. 359.
129. Taddjeddi A., Kolb D. M. *Proc. IV Int. Conf. on Solid Surfaces*. Cannes, 1980, v. 1, p. 615.
130. Brodsky A. M., Urbakh M. I. *Surface Sci.*, 1980, v. 94, p. 369.
131. Lang N. D., Kohn W. *Phys. Rev.*, B, 1973, v. 7, p. 3541.
132. Valette G., Hamelin A. *Compt. Rend. (Paris)*, C, 1971, v. 272, p. 602.
133. Kloos T. Z. *Phys.*, 1968, B, 208, S. 77.
134. Lopez-Rios T., Abeles F., Vuye G. *J. Phys. (Paris)*, 1978, v. 39, p. 645.
135. Pockrand I., Swalen J. D., Santo R., Brillante A., Philpott M. R. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 4001.
136. Pockrand I., Swalen J. D., Gordon J. G. II, Philpott M. R. *Surface Sci.*, 1977, v. 74, p. 237.
137. Kolb D. M. *J. Phys. (Paris)*, 1977, v. 38, C5, Suppl. 11, p. 167.
138. Chao F., Costa M., Taddjeddi A. *Ibid.*, 1977, v. 38, C5, Suppl. 11, p. 97.
139. Otto A. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, p. 99.
140. Gordon J. G., Ernst S. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, p. 499.

141. Tadjeddine A., Kolb D. M. J. Electroanal. Chem., 1980, v. 111, p. 119.
142. Pockrand I., Swalen J. D. J. Opt. Soc. Amer., 1978, v. 68, p. 1147.
143. Bewick A., Thomas B. J. Electroanal. Chem., 1975, v. 65, p. 911.
144. Shultz J. W., Dickertmann D. Surface Sci., 1976, v. 54, p. 489.
145. Takayanagi K., Kolb D. M., Lehmpfuhl G. Ibid., 1980, v. 100, p. 407.
146. Kolb D. M., Rath D. L. Ibid. in press.
147. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 163.
148. Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 84, p. 1.
149. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 452.
150. Albrecht M. G., Creighton J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5215.
151. Van Duyne R. P. J. Phys. (Paris), 1977, v. 38, C5, Suppl. 11, p. 239.
152. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1019.
153. Albrecht M. G., Creighton J. A. Electrochim. Acta. 1978, v. 23, p. 1103.
154. Allen C. S., Van Duyne R. P. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 455.
155. Cooney R. P., Reid E. S., Hendra P. J., Fleischmann M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1691.
156. Marinyuk V. V., Lazorenko-Manevich R. M., Kolotyrkin Ya. M. J. Electroanal. Chem., 1980, v. 110, p. 111.
157. Creighton J. A., Blatchford C. D., Albrecht M. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1979, v. 75, p. 790.
158. Fleischmann M., Hendra P. J., Hill I. R., Pembe M. E. J. Electroanal. Chem., 1981, v. 117, p. 243.
159. Pettinger B., Philpott M., Gordon J. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 934.
160. Macomber S. H., Furtak T. E., Devine T. M. Surface Sci., 1982, v. 122, p. 556.
161. Mörl L., Pettinger B. Solid State Commun., 1982, v. 43, p. 4315.
162. Furtak T. E., Reyes J. Surface Sci., 1980, v. 93, p. 351.
163. Otto A. Appl. Surface Sci., 1980, v. 6, p. 309.
164. Schultz S. G., Janik-Czachor M., Van Duyne R. P. Surface Sci., 1981, v. 104, p. 419.
165. Marinyuk V. V., Lazorenko-Manevich R. M., Kolotyrkin Ya. M. In: Advances in Physical Chemistry. Current Developments in Electrochemistry and Corrosion/Ed. by Ya. M. Kolotyrkin. M.: Mir, 1982, p. 148.
166. Otto A., Pockrand I., Billman J., Pettenkofer C. In: Surface Enhanced Raman Scattering/Eds by R. K. Chang, T. E. Furtak. New York: Plenum Publ. Corp., 1981.
167. Iha S. S., Kirtley J. R., Tsang J. C. Phys. Rev., B, 1980, v. 22, p. 3973.
168. Burstein E., Chen Y. J., Chen C. Y., Lundquist S., Tosatti E. Solid State Commun., 1979, v. 29, p. 567.
169. Бродский А. М., Урбах М. И. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 364.
170. Лазоренко-Маневич Р. М., Маринюк В. В., Колотыркин Я. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 641.
171. Бродский А. М., Дайхин Л. И. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 1032.
172. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М. Там же, 1980, т. 16, с. 332.
173. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 155.
174. Pettinger B., Philpott M. B., Gordon J. G. II. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2746.
175. Горобей Н. Н., Ипатова И. П., Субашиев А. В. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 157.
176. Емельянов В. П., Коротеев Н. И. Успехи физ. наук, 1981, т. 133, с. 223.
177. Fiebelmann P. J. Progress in Surface Science, 1982, v. 12, p. 287.
178. Cahan B., Horkans J., Yeager E. Faraday Symp. Chem. Soc., 1970, v. 4, p. 36.
179. Урбах М. И., Бродский А. М. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 1269.
180. Акциперов О. А., Мишина Е. Д., Петухов А. В. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 592.
181. Chen C. K., Heinz T. F., Ricard D., Shen Y. R. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 1010.
182. Richmond G. L. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 106, p. 26.
183. Corn R. M., Romagnoli M., Levenson M. D., Philpott M. R. Ibid., 1984, v. 106, p. 30.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина
АН СССР, Москва