

У С П Е Х И Х И М И И

т. XL

1972 г.

Вып. 1

УДК 541.14

ФОТОЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю. В. Плесков и З. А. Ротенберг

При освещении металла сквозь электролит светом с достаточно жесткими квантами происходит фотоэмиссия электронов в электролит. Эмитированные электроны сольватируются и далее вступают в различные химические и электрохимические реакции. Таким образом, фотоэмиссионные исследования в электрохимических системах могут лечь в основу методов изучения кинетики различных реакций, а также строения двойного электрического слоя на границе раздела металл — электролит и поведения электронов в жидкостях.

В настоящем обзоре рассмотрена теория фотоэлектронной эмиссии, основы техники исследования и важнейшие экспериментальные результаты, накопленные в этом новом разделе электрохимии.

Библиография — 117 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. История исследования фотоэффекта в электрохимических системах	40
II. Теория внешнего фотоэффекта на границе раздела металл — электролит	42
III. Техника фотоэмиссионного эксперимента	46
IV. Экспериментальные исследования основных закономерностей фотоэмиссии	48
V. Фотоэмиссия как метод исследования кинетики химических и электрохимических реакций	54
VI. Некоторые явления неэмиссионного характера, сопутствующие внешнему фотоэффекту	59
VII. Перспективы дальнейших исследований	61

I. ВВЕДЕНИЕ. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭФФЕКТА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

История исследования так называемых фотовольтаических (и фотогальванических) явлений на границе металл — раствор электролита насчитывает более 130 лет. В 1839 г. Беккерель¹ обнаружил, что потенциал металлических электродов, помещенных в растворы солей, кислот и оснований, изменяется при освещении. Это явление, получившее название «эффекта Беккереля», стало предметом подробного изучения*. Многообразие как исследованных систем, так и предложенных объяснений ясно показывает, что «эффект Беккереля» представляет собой сложный комплекс различных по своей природе явлений. Лишь на современном этапе фотоэлектрохимических исследований удалось разделить его на «элементарные компоненты».

* Обзор ранних работ, содержится в статье². Следует особенно отметить работы Боудена³; Хилсона и Райдила⁴, посвященные влиянию света на скорость катодного выделения водорода.

Оживление интереса к фотоэлектрохимии в начале 1960-х годов связано с работами трех исследователей, каждый из которых предложил свою концепцию для объяснения возникновения фототока (или фотопотенциала*).

Берг исследовал действие света на ртутный капающий электрод, используя широко распространенную технику полярографического анализа (так называемая «фотополярография»)¹¹⁻²⁰. Появление фототока он объясняет тем, что поглощение света металлом увеличивает энергию электронов внутри него. На таком «горячем» электроде повышается вероятность перехода электронов из металла на ионы или молекулы, т. е. возрастает скорость электрохимических реакций.

Согласно Гейровскому²¹⁻²⁶, фотоэффект связан с разложением под действием света поверхностного комплекса с переносом заряда, образованного металлом электрода и молекулами растворителя (вода, этанол и др.) или растворенного вещества. В зависимости от электронодонорного или- акцепторного характера адсорбата, химическая связь в таком комплексе по-разному поляризована. Поглощение кванта света ведет к разрыву этой связи и образующие ее электроны переходят либо на электрод (анодный фототок), либо на адсорбированную молекулу, которая уходит с поверхности электрода (катодный фототок). Следует отметить, что представления о фотодесорбции или фоторазложении поверхностных соединений как элементарном акте фотогальванических процессов содержатся еще в более ранних работах Веселовского²⁷.

Наконец, Баркер показал, что в определенной области частот света и потенциалов электрода первичным процессом является внешний фотоэффект, т. е. переход электронов из металла в раствор^{28, 29}.

Строго говоря, представления о фотоэмиссии электронов в системе металл — электролит не являются новыми: их использовали еще в 1920-х годах при объяснении природы фотопотенциала на ряде металлов³⁰ и влияния света на скорость разложения амальгам щелочных металлов^{31, 32}. Они содержатся и в работах Берга^{33, 34}. Однако лишь Баркеру удалось доказать (хотя и не прямыми, но достаточно надежными методами) наличие фотоэмиссии электронов в раствор и четко ограничить область применимости этих представлений. Работы Баркера стимулировали дальнейшее развитие экспериментальных и теоретических работ по фотоэмиссии в растворы, в частности, они подготовили создание квантов-механической теории этого явления (Бродский, Гуревич, Левиц³⁵⁻⁴¹).

Эти три гипотезы раньше часто рассматривались, как взаимоисключающие друг друга. Сейчас, однако, есть основания считать, что каждая из них применима в определенной области условий эксперимента.

В настоящем обзоре мы рассмотрим современное состояние проблемы фотоэмиссии в растворы **. Некоторые фотоэлектрохимические явления не эмиссионного характера, обычно сопутствующие фотоэмиссии, будут вкратце разобраны в разделе VI.

* Мы не будем здесь рассматривать явлений, связанных с поглощением света раствором, которое сопровождается протеканием гомогенных фотохимических реакций. В этом случае изменение потенциала (или тока) на электроде естественным образом объясняется влиянием продуктов фотолиза, возбужденных молекул и т. п. (см., например, обзорные статьи^{5, 6}). За пределами настоящего обзора остаются также фотоэлектрохимические процессы на полупроводниковых электродах^{7, 8}, на металлах, покрытых окисными пленками с полупроводниковыми свойствами⁹, и на электродах — изоляторах¹⁰.

** Краткое изложение этого вопроса можно найти в популярных статьях^{42, 43}.

II. ТЕОРИЯ ВНЕШНЕГО ФОТОЭФФЕКТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — ЭЛЕКТРОЛИТ

1. Особенности фотоэмиссии электронов в раствор электролита

Фотоэмиссия на межфазной границе металл — электролит обладает рядом особенностей, отличающих ее от фотоэмиссии электронов из металла в вакуум. Процессы, происходящие с фотоэлектронами, согласно существующим представлениям^{29, 35}, можно условно разделить на следующие последовательные стадии (рис. 1). 1) Собственно фотоэмиссия, т. е. переход электронов через межфазную границу при поглощении металлом квантов света. 2) Термализация и сольватация электрона, сводящиеся к снижению первоначальной энергии эмиттированных электронов до энергии теплового движения и образованию сольватированного электрона*. Эта стадия обычно завершается за время порядка 10^{-11} сек^{44, 45}. 3) Образующийся в растворе сольватированный электрон вступает в химические реакции с присутствующими в растворе веществами, обладающими свойством захватывать электроны (акцепторы электронов). В качестве акцепторов могут служить, например, ионы H_3O^+ , NO_3^- , молекулы O_2 , N_2O и другие.

В отсутствие акцепторов сольватированные электроны сравнительно быстро возвращаются обратно на электрод, и результирующий фототок в системе будет близок к нулю **. Экспериментально установившиеся фототоки в растворах, в отличие от системы металл — вакуум, можно наблюдать, таким образом, лишь в присутствии акцепторов электронов.

Существование на межфазной границе металл — электролит двойного электрического слоя, в котором сосредоточена практически вся прикладываемая извне разность потенциалов, приводит к возникновению дополнительного (по отношению к границе металл — вакуум) параметра фотоэмиссии — электродного потенциала. Варьируя величину электродного потенциала, можно сильно изменять эмиссионные свойства электрода ***.

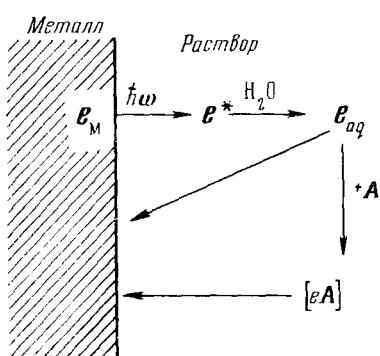
Рис. 1. Схема процессов, протекающих при фотоэмиссии

И, наконец, работа выхода электрона из металла в электролит ниже, чем работа выхода электрона из металла в вакуум. Попадая в конденси-

* Возможность образования в воде гидратированного электрона, на которую впервые указал в 1953 г. Платцман⁴⁶, в настоящее время можно считать доказанной. В частности, он возникает в качестве промежуточного продукта радиационно-химических и фотолитических реакций. Различным способам получения сольватированного электрона, его физико-химическим свойствам и реакционной способности посвящен ряд обзоров и монографий^{45, 47–51}.

** Гидратированный электрон может вступать в реакцию с молекулами воды $e_{aq}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$. Однако скорость этой реакции очень мала, и электрон практически успевает дойти до электрода, прежде чем вступит во взаимодействие с H_2O .

*** При очень отрицательных потенциалах, которые достигаются, например, на ртути в щелочных растворах, согласно представлениям некоторых авторов^{52, 53}, не исключена возможность термоэмиссии электронов из металла в электролит. Образующиеся при этом гидратированные электроны можно было бы рассматривать как промежуточные продукты катодных электрохимических реакций. Однако анализ⁵⁴ показывает, что термоэлектронная эмиссия в водные растворы маловероятна.



рованную среду, электрон выигрывает энергию взаимодействия с этой средой. Характер движения электрона в растворе до момента его термализации и сольватации также отличается от его движения в вакууме.

Особенности фотоэмиссии электронов из металла в электролит сближают это явление с обычными электрохимическими реакциями, что проявляется в ряде фундаментальных закономерностей, характерных для обоих типов электронных переходов на границе металл — электролит.

2. Квантово-механическая теория фотоэмиссии

Общая теория фотоэмиссионных явлений, включая эмиссию в растворы электролитов, развита Бродским и Гуревичем³⁵⁻⁴¹. Существовавшие до этого теории были основаны либо на феноменологическом подходе (теория Фаулера)^{55, 56} и содержали ряд искусственных предположений, либо использовали различные модельные представления^{57, 58}. Эксперименты по фотоэмиссии в вакууме вблизи пороговой частоты ω_0 хорошо согласуются с параболическим законом Фаулера $I \sim (\omega - \omega_0)^2$ ⁵⁶. Попытки же применить теорию Фаулера для описания фотоэмиссии в электролит оказались неудачными^{29, 59}.

Современная квантово-механическая теория фотоэмиссионных явлений на границе металл — электролит подробно изложена в обзоре Бродского и Гуревича⁴¹, поэтому в настоящей статье мы ограничимся рассмотрением главных физических идей, положенных в основу этой теории.

Пусть металл, занимающий полупространство $x < 0$, облучается монохроматическим светом частоты ω (рис. 2). Примем за начало отсчета энергию электрона в растворе, а толщину области спадания поверхностных сил на межфазной границе обозначим через δ . В нашем случае она соответствует толщине двойного электрического слоя. Работа выхода электрона из металла в электролит равна с обратным знаком энергии электрона на уровне Ферми.

Выражение для плотности тока с микроскопически однородной поверхности металла можно записать в виде⁴¹:

$$I = \int J(E, p_{\parallel}, A) \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1} \varphi(E, p_{\parallel}) dE dp_{\parallel}. \quad (1)$$

Здесь E и $p_{\parallel} = \{p_y, p_z\}$ — энергия и направленный параллельно поверхности импульс исходных электронов; A условно обозначает взаимодействие, связанное с наличием внешнего электромагнитного поля; $J(E, p_{\parallel}, A)$ — асимптотическое (т. е. вдали от поверхности металла) значение парциальной плотности тока; $\varphi(E, p_{\parallel})$ — функция, описывающая плотность состояний электронов в металле; μ — химический потенциал электронов.

Область интегрирования по E и p_{\parallel}^2 находят из закона сохранения энергии:

$$p = \sqrt{2m(E + \hbar\omega) - p_{\parallel}^2}, \quad (2)$$

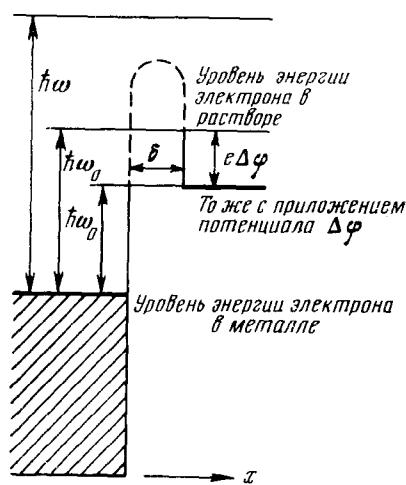


Рис. 2. Схема энергетических уровней электрона при фотоэмиссии из металла в электролит.

где буквами p и m обозначены соответственно x -компоненты импульса и масса эмиттированного электрона. Поскольку парциальный фототок J отличен от нуля лишь при действительных значениях p , то интегрирование следует проводить по всем значениям E и p_{\parallel} , удовлетворяющим условию:

$$2m(E + \hbar\omega) \geq p_{\parallel}^2 \text{ или} \quad (3)$$

$$0 \leq p_{\parallel}^2 \leq 2m(E + \hbar\omega), -\hbar\omega < E < \infty.$$

Центральной проблемой является расчет парциального фототока $J(E, p_{\parallel})$, который находится на основе решения квантово-механической задачи. Движение электронов, обладающих энергией выше kT , можно рассматривать как движение свободных частиц с эффективной массой m ; волновая функция электрона вдали от поверхности металла в этом случае имеет вид $\Psi_f = A(p) e^{-\frac{ipx}{\hbar}}$. Из общего выражения квантово-механического оператора плотности тока ⁶⁰ вытекает, что выражение для J должно иметь следующий вид:

$$J = e(p/m) |\Psi_f|^2. \quad (4)$$

Функцию $|\Psi_f|^2$ можно рассматривать как не зависящую от импульса эмиттированного электрона, если его кинетическая энергия меньше $\hbar^2/2m\delta^2$. Другими словами, де-бройлевская длина волны эмиттированного электрона должна превышать толщину двойного слоя

$$\lambda > \delta. \quad (5)$$

Вторым условием постоянства $|\Psi_f|^2$ является неравенство:

$$\hbar(\omega - \omega_0) < E_F, \quad (6)$$

где E_F — энергия уровня Ферми, отсчитываемая от дна зоны проводимости. Неравенство (6) означает следующее. Частота света настолько близка к пороговой, что в фотоэмиссии участвуют лишь электроны металла, заключенные в слое толщиной $\hbar(\omega - \omega_0)$ вблизи поверхности Ферми.

Соотношения (5) и (6) являются условиями порогового приближения, которое позволяет провести решение задачи по существу без ссылок на конкретную модель металла и межфазной границы. Такой подход был развит ранее для рассмотрения пороговых явлений рождения в квантовой механике ⁶¹.

При эмиссии в вакуум существенную роль играют силы изображения, имеющие дальнодействующий характер. При достаточно малых энергиях $|\Psi_f|^2 \sim p^{-1}$ и $J = \text{const}$ ^{35, 37}, что оправдывает подход Фаулера, состоящий в подстановке в (1) вместо (4) некоторой постоянной при $p > 0$ и нуля при $p < 0$.

При эмиссии же в электролит при соблюдении условий (5) и (6) $J = \text{const} \cdot p/m$, а электронную плотность в металле в первом приближении можно считать постоянной и соответствующей электронной плотности на поверхности Ферми.

Подстановка значения J в (1) после преобразований приводит к выражению для плотности тока эмиссии

$$I = A_0 \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^{1/3} T^2 \chi \int_0^\infty \frac{u^{3/2}}{e^{u-\beta} + 1} du. \quad (7)$$

Здесь A_0 — постоянная Зоммерфельда, равная $120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{ град}^{-2}$, χ — безразмерная функция, определяемая свойствами металла и границы раздела, $\beta = \hbar(\omega - \omega_0)/kT$. При $T = 0$

$$I = 0 \quad \text{при } \omega < \omega_0, \quad (8a)$$

$$I = A_0 \chi \frac{2\hbar^2}{5k^2\omega^{1/2}} (\omega - \omega_0)^{5/2} \quad \text{при } \omega > \omega_0. \quad (8b)$$

Как видно из (8), в отличие от квадратичного закона Фаулера, зависимость фототока от частоты вблизи порога описывается «законом пяти. вторых». Формула (8б) справедлива и при обычных температурах, если $\hbar(\omega - \omega_0)/kT \gg 1$.

Вольт-амперную характеристику фототока можно получить, если учесть, что потенциал электрода влияет на энергию электрона в металле. Смещение потенциала в отрицательную сторону на φ повышает уровень Ферми металла на $e\varphi$. Таким образом, работа выхода электрона из металла в раствор будет линейно меняться с потенциалом: $\hbar\omega_0(\varphi) = \hbar\omega_0(\varphi=0) + e\varphi$. Тогда вольт-амперная характеристика принимает вид:

$$I \simeq A(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi)^{5/2}. \quad (9)$$

Работа выхода $\hbar\omega_0$ относится к $\varphi=0$ и, естественно, зависит от выбранного электрода сравнения.

Из неравенства (5) вытекает, что «закон пяти вторых» должен выполняться лишь в концентрированных растворах электролитов ($\geq 0,1 M$). В разбавленных растворах толщина двойного слоя превышает длину волны электрона, и условие (5) нарушается. Если толщина диффузной части двойного слоя значительно превышает длину волны де-Бройля, то конечное состояние эмиттированного электрона в растворе изменится на величину $-e\psi_1$, где ψ_1 — потенциал во внешней плоскости Гельмгольца. Поэтому уравнение (9) следует переписать в виде:

$$I \simeq A[\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e(\varphi - \psi_1)]^{5/2} \quad (10)$$

(что справедливо во всяком случае при $\psi_1 > 0$), из которого видно, что в разбавленных электролитах между $I^{0,4}$ и $\varphi - \psi_1$ должна иметь место линейная связь. Таким образом, «закон пяти вторых» сохраняется и в разбавленных растворах, однако в отношении электродного потенциала, «исправленного» на ψ_1 -потенциал. Аналогичная поправка на ψ_1 -потенциал входит и в уравнения электрохимической кинетики⁶². В обоих случаях (фотоэмиссия и разряд на электроде) на скорость электронного перехода оказывает влияние не полный скачок потенциала φ , а $\varphi - \psi_1$.

Количественное рассмотрение фотоэмиссии с учетом конечной толщины плотной части двойного электрического слоя⁶³ позволило получить выражение для фототока, которое отличается от закона пяти вторых дополнительным сомножителем, зависящим от потенциала и энергии кванта света. По отклонению кривой фототока от «закона пяти вторых» при высоких потенциалах можно определить толщину плотной части двойного электрического слоя.

Наконец, Бродский и Гуревич^{41, 64} развили теорию многофотонного внешнего фотоэффекта.

3. Теория фотодиффузионных токов^{29, 65, 66}

Выше отмечалось, что фотоэмиссия электронов из металла в электролит сопровождается последующими стадиями превращения сольватированного электрона в растворе. Продукты взаимодействия электрона с акцепторами, в свою очередь, принимают участие в электродных реакциях. В результате в растворе возникают «фотодиффузионные» токи разряда сольватированного электрона и продуктов его превращения. Наблюдаемый на опыте фототок с учетом тока возвращения на электрод соль-

ватированных электронов и продуктов их взаимодействия с акцепторами в стационарном случае описывается уравнением *:

$$j = v \int_0^{\infty} f(x) \{1 - \exp[-(kc/D_e)^{1/2}x]\} dx. \quad (11)$$

Функция источника электронов $f(x)$ описывает распределение по расстоянию от электрода скорости образования сольватированных электронов в растворе; k — константа скорости взаимодействия электрона с акцептором, концентрация которого c ; D_e — коэффициент диффузии сольватированного электрона; стехиометрическое число v учитывает характер реакций на электроде и в растворе продуктов захвата сольватированных электронов. Например, $v=0$, когда образующиеся после захвата электрона свободные радикалы окисляются, и $v=2$ при восстановлении этих радикалов с переходом из электрода дополнительного одного электрона на одну восстанавливающуюся частицу.

При низкой концентрации акцепторов, с учетом того, что функция источника отлична от нуля лишь в узкой области вблизи электрода, выражение для тока после разложения в (11) экспоненты в ряд принимает вид:

$$j = v \sqrt{kc/D_e} \langle x \rangle I, \quad (12)$$

где $\langle x \rangle$ характеризует среднее расстояние от электрода, на котором происходит сольватация. Из формулы (12) следует, что зависимость фототока от потенциала с точностью до множителей v и $\langle x \rangle$ такая же, что и тока фотоэмиссии. Характер зависимости v и $\langle x \rangle$ от потенциала будет рассмотрен ниже на конкретных примерах.

При освещении электрода светом переменной интенсивности или при его поляризации переменным потенциалом зависимости экспериментального фототока и тока эмиссии от времени могут заметно различаться между собой. В частности, между j и I должен возникнуть сдвиг фаз, величина и знак которого определяются как скоростью диффузии электронов и свободных радикалов в растворе, так и константами химических реакций, происходящих в растворе и на электроде. Для некоторых частных случаев были рассчитаны фазовые углы^{29,66}.

Вычислен⁶⁷ фстоимпеданс электрохимических систем Z_{φ} , измеряемый при поляризации освещаемого электрода переменным потенциалом с амплитудой φ_0 и определяемый соотношением $\varphi_0 = Z_{\varphi} I_0$ (где I_0 — амплитуда переменного фототока). Эквивалентные электрические схемы ячейки, в которой протекают различные фотодиффузационные процессы, рассмотрели Баркер с сотр.²⁹.

III. ТЕХНИКА ФОТОЭМИССИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования фотоэмиссии в системе металл — раствор проводят обычно при освещении электрода светом с длиной волны 250—450 нм (энергия кванта 2,5—5 эВ). Источником света служат обычно ртутные и ксеноновые лампы высокого и сверхвысокого давления, имеющие сплошной или линейчатый спектр. Нужный участок спектра выделяется с помощью достаточно светосильного монохроматора или, чаще, интерференционных светофильтров. Ширина вырезаемого таким фильтром спектрального интервала составляет 5—10 нм. Ячейка и фокусирующая оптика изготавливаются из кварца.

* Уравнение (11) получено в следующих предположениях: эмиттированный электрон вступает в реакцию с акцептором только после сольватации; концентрация сольватированных электронов мала, так что они не взаимодействуют друг с другом; электрическое поле в растворе отсутствует.

По характеру освещения ячейки и, соответственно, по принципу конструкции измерительной схемы установки для фотоэмиссионных исследований можно условно разделить на постоянно-точные, переменно-точные и импульсные. В установках первого типа интенсивность света поддерживается постоянной и используются приборы для измерения постоянного тока. При обычных освещениях порядок измеряемых плотностей фототоков 10^{-6} — 10^{-7} а/см^2 .

Модуляция интенсивности света во времени, в принципе, позволяет решить две задачи: научную — исследование процессов в электрохимической ячейке, которые могут вызвать замедленную релаксацию фототока (например, диффузия реагентов или промежуточных продуктов реакций) — и методическую — применение усилителей переменного тока, в некоторых отношениях более удобных в эксплуатации. В первом случае, как показывают оценки, необходимо применять частоты свыше 10 кгц. Во втором — достаточно менять интенсивность света с частотой порядка 100 гц, например, механическим путем (с помощью дискового прерывателя, поставленного на пути светового луча), либо модулируя ток питания лампы. Для измерения фототока (или фотопотенциала) служит селективный усилитель, настроенный на выбранную частоту модуляции. Наиболее совершенную установку этого типа описали де Леви с сотр.⁶⁸⁻⁷⁰. Фотокатодсм здесь служил капающий ртутный электрод, обеспечивающий постоянное обновление поверхности, причем фототок изменился в заданный момент жизни капли. Одновременно с фототоком определяли составляющие импеданса электрода (для контроля состояния его поверхности).

Для импульсных измерений используют технику, развитую для флаш-фотолиза⁷¹. Источником света служит импульсная лампа, на которую разряжается конденсатор. Обычная продолжительность вспышки — 10^{-4} — 10^{-3} сек., энергия вспышки — до 100 дж.

Как следует из раздела II.2, величиной, характеризующей фотоэмиссионный процесс и подлежащей экспериментальному определению, является плотность тока фотоэмиссии. Для точного ее измерения необходимо поддерживать потенциал электрода постоянным, независимо от интенсивности освещения. При стационарном освещении или при модуляции света с низкой частотой это условие легко выполнить, используя потенциостатирующее устройство той или иной конструкции. Но при высокочастотных и импульсных измерениях, когда импеданс электрода (определенный емкостью двойного слоя на границе раздела) оказывается весьма низким, создание потенциостата с достаточно малым входным сопротивлением наталкивается на большие трудности. В этих случаях обычно ведут измерения не в потенциостатическом, а в гальваностатическом режиме, т. е. при постоянном токе через электрохимическую ячейку*, и измеряемой величиной является фотопотенциал. Переход от фотопотенциала к фототоку не встречает трудностей, если известна величина дифференциальной емкости электрода. Делахей с сотр.^{70,72} использовал импульсную кулоностатическую установку для исследования фотоэмиссии из стационарного и капающего ртутного электрода.

Сравнивая три метода, следует сказать, что стационарное освещение дает наиболее простой путь точного измерения фототока, но этот метод не применим при наличии заметных темновых токов (и, конечно, он не дает информации о релаксационных процессах). Точность импульсного метода невысока, к тому же здесь имеется известная неопределенность,

* Частным случаем этого режима является кулоностатический (ток через ячейку равен нулю и заряд электрода сохраняет постоянную величину).

связанная с необходимостью правильного измерения емкости. Наиболее универсальным является, по-видимому, метод модулированного освещения.

До настоящего времени подавляющая часть исследований фотоэмиссии была выполнена на ртутном электроде (капающем или неподвижном) в водных растворах. Наиболее распространенные акцепторы электронов — ионы водорода и закись азота.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОЭМИССИИ

1. Зависимость фототока от потенциала электрода и энергии кванта света

Существующие теории фотоэфекта, как показано в разделе II.2, предсказывают различный характер зависимости фототока от потенциала электрода (и от энергии кванта света). Напомним, что согласно модифицированной теории Фаулера, применявшейся для объяснения экспериментальных результатов в ранних исследованиях фотоэмиссии в растворы^{29, 59, 72}, фототок является квадратичной функцией величины ($\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e\varphi$). Из теории Бродского — Гуревича следует «закон пяти вторых». Наконец, концепция Гейровского (фотодиссоциация поверхностных комплексов с переносом заряда) приводит к экспоненциальной зависимости фототока от потенциала или энергии кванта.

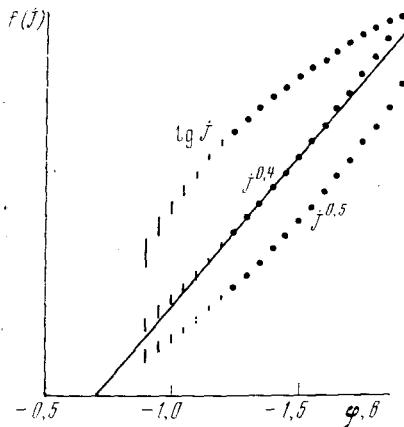


Рис. 3. Графическая обработка экспериментальной кривой фототок — потенциал по теоретическим формулам Фаулера ($j^{0,5}$), Гейровского ($\lg j$) и Бродского — Гуревича ($j^{0,4}$). 0,1 N раствор KF, насыщенный N_2O ; длина волны света 436 нм⁷⁰.

нного слоя). Экспериментальные зависимости были представлены в координатах $j^{0,5} - \varphi$ и $j^{0,4} - \varphi$. С помощью электронно-вычислительной машины через полученные точки по методу наименьших квадратов были проведены прямые. Для каждой прямой определялась точка пересечения с осью абсцисс — так называемый пороговый потенциал φ_a (при $j=0$), который служил для вычисления работы выхода электрона в воду, а также дисперсия неадекватности (среднее квадратичное отклонение опытных точек от проведенной прямой).

Оказалось, что дисперсия неадекватности при обработке в координатах $j^{0,4} - \varphi$ значительно меньше, чем при обработке по Фаулеру ($j^{0,5} - \varphi$). Это позволяет сделать надежный выбор между сопоставляемыми законами в пользу «закона пяти вторых».

Неадекватность квадратичного закона при описании фотоэмиссии в растворы была продемонстрирована еще в работе Гуревича, Бродского и Левица³⁵. Первую экспериментальную проверку «закона пяти вторых» выполнили Коршунов, Золотовицкий и Бендерский⁷³. Однако, используя импульсную методику, они не учили изменения емкости электрода с потенциалом.

Для того, чтобы сделать обоснованный выбор между «законом пяти вторых» и законом Фаулера, было проведено^{74, 75} измерение фототока в зависимости от потенциала при стационарном освещении, т. е. в условиях, когда может быть достигнута необходимая для этой цели точность (в частности, не сказывается влияние емкости двойного слоя).

Экспериментальные зависимости фототока от потенциала были представлены в координатах $j^{0,5} - \varphi$ и $j^{0,4} - \varphi$. С помощью электронно-вычислительной машины через полученные точки по методу наименьших квадратов были проведены прямые. Для каждой прямой определялась точка пересечения с осью абсцисс — так называемый пороговый потенциал φ_a (при $j=0$), который служил для вычисления работы выхода электрона в воду, а также дисперсия неадекватности (среднее квадратичное отклонение опытных точек от проведенной прямой).

Оказалось, что дисперсия неадекватности при обработке в координатах $j^{0,4} - \varphi$ значительно меньше, чем при обработке по Фаулеру ($j^{0,5} - \varphi$). Это позволяет сделать надежный выбор между сопоставляемыми законами в пользу «закона пяти вторых».

Впоследствии эти результаты были подтверждены в других работах. Для иллюстрации на рис. 3 приведены результаты измерения фототока на ртутном капающем электроде при модулированном освещении⁷⁰, представленные в координатах $j^{0,4} - \varphi$ (по Бродскому — Гуревичу), $j^{0,5} - \varphi$ (по Фаулеру), и $\lg j - \varphi$ (по Гейровскому). Как видно из рис. 3, лишь в первом случае получается хорошая прямая линия*.

Хотя не во всех перечисленных работах было выполнено условие достаточно высокой концентрации акцепторов, что снижает надежность полученных результатов (см. раздел IV.5), все же можно заключить, что фотоэмиссия в растворы электролитов, в отличие от эмиссии в вакуум, описывается «законом пяти вторых», а не законом Фаулера.

2. Фотоэмиссия в разбавленные растворы электролитов

Растянутый потенциальный барьер, характерный для разбавленных растворов электролитов, служит причиной иной, по сравнению с концентрированными растворами, зависимости фототока от потенциала [«модифицированный закон пяти вторых», уравнение (10)] **.

На рис. 4 представлена кривые тока фотоэмиссии в растворы KF различной концентрации, акцептором служит N_2O^{76} . В координатах $j^{0,4} - \varphi$ лишь для концентрированных растворов ($1 M$ и $3 M$) получаются прямые линии (рис. 4, а).

На рис. 4, б те же экспериментальные данные построены в координатах $j^{0,4} - (\varphi - \varphi_1)$. Как видно из рис. 4, для всех концентраций индифферентного электролита в широкой области потенциалов имеются линейные участки. Характерной особенностью приведенных кривых является то, что они экстраполируются к одному и тому же для всех концентраций значению порогового потенциала. Линейный характер кривых $j^{0,4} - (\varphi - \varphi_1)$, а также экстраполяция экспериментальных кривых фототока к одному и тому же потенциальному подтверждает применимость уравнения (10) для разбавленных растворов электролитов ***.

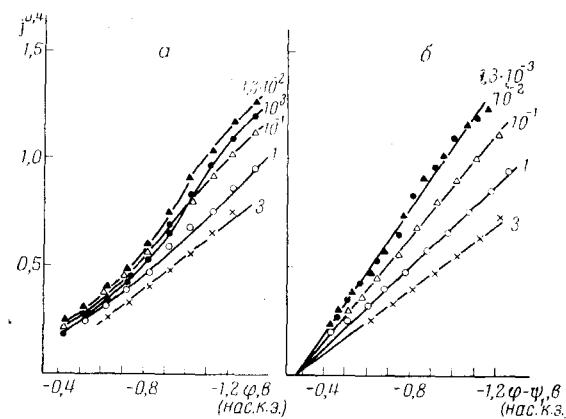


Рис. 4. Зависимость $j^{0,4}$ от φ (а) и $\varphi - \varphi_1$ (б) для разных концентраций раствора KF , насыщенного N_2O^{76} . На рис. 4, 6, 7, 9, 10, 13 длина волны света 365 нм, потенциал — против насыщенного каломельного электрода

* О причинах отклонений от прямой вблизи порога см. ниже, раздел IV, 5.

** Если измеряемый фототок меньше своего предельного значения, то влияние φ_1 -потенциала на фототок может проявляться также через вторичные эффекты: изменение вблизи электрода концентрации заряженных акцепторов, а также дрейф сольватированных электронов в электрическом поле диффузной части двойного слоя.

*** Отсюда еще нельзя сделать однозначного заключения о том, что выход эмиттированных электронов происходит точно в плоскость Гельмгольца. Действительно, изменение потенциала за этой плоскостью происходит медленно. Поэтому, если точка, характеризующая конечное состояние эмиттированного электрона отстоит от поверхности электрода несколько дальше, чем плоскость Гельмгольца, то барьер диффузного слоя все еще остается практически непроницаемым для электронов, и применимость уравнения (10) сохраняется.

Близкие результаты были получены в работе⁷⁷. Однако, согласно де Леви и Кройзеру⁷⁰, зависимость фототока от потенциала как в концентрированных, так и в разбавленных растворах хорошо передается уравнением (9). Причина этого расхождения остается неясной.

Была сделана попытка⁷⁸ количественно учесть дрейф сольватированных электронов в поле двойного электрического слоя в разбавленных растворах.

3. Независимость порога фотоэмиссии от природы металла электрода и адсорбции

При фотоэмиссии в вакуум «красная граница» фотоэффекта зависит от работы выхода электрона из металла (на этом основан известный метод измерения работы выхода). По аналогии можно было бы думать, что и на границе металл — электролит пороговый потенциал зависит от природы металла: именно, точка экстраполяции $j^{0,4} - \varphi$ прямых на $j=0$ для разных металлов будет различаться на разницу их работ выхода (или нулевых точек)⁵⁹.

Однако между границами раздела металл — электролит и металл — вакуум есть очень существенное различие: на первой из них действует дополнительная переменная — электродный потенциал. При его изменении меняется и работа выхода, поэтому последнюю следует относить всегда к какому-либо определенному потенциалу. Но, задавая потенциал электрода, мы однозначно определяем начальный уровень энергии электрона. В самом деле, металлы, находящиеся при одинаковом электродном потенциале, имеют одинаковый уровень Ферми.

Конечный же уровень энергии электрона в растворе, естественно, не зависит от природы металла. Специфика различных металлов проявляется лишь в высоте и форме потенциального барьера на границе раздела (т. е. в области δ , рис. 5). Но как раз свойства барьера в условиях применимости порогового приближения ($\lambda > \delta$) оказываются несущественными для энергетики фотоэмиссии.

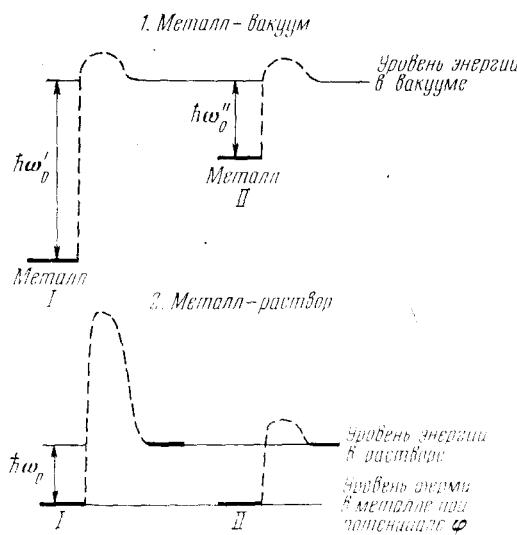


Рис. 5. Схема, поясняющая энергетику фотоэмиссии в электролите из металлов с различной работой выхода

Эмиссии, которая определяется только разницей начального и конечного состояний электрона. Поэтому и порог фотоэмиссии в электролите не должен зависеть от природы металла.

Этот вывод хорошо согласуется с общими закономерностями электрохимической кинетики. Действительно, работа выхода электрона из металла в вакуум не входит в явном виде в уравнения электрохимической кинетики, если потенциал отсчитывается от некоторого произвольного, но постоянного электрода сравнения⁷⁹⁻⁸¹. Фотоэмиссия, как и другие типы электронных переходов на границе металл — раствор, подчиняется этой

закономерности. В то же время она предоставляет широкие возможности для исследования роли электронной структуры металла в электрохимической кинетике, так как в отличие от большинства «классических» электрохимических реакций фотоэмиссия не сопровождается образованием и разрывом химических связей, которые затрудняют однозначную интерпретацию опытных данных.

Независимость порога фотоэмиссии от природы металла была обнаружена экспериментально на примере ртути и амальгам таллия и индия^{74, 82} (рис. 6), а впоследствии на ряде металлов⁸³. Несмотря на значительные различия в нулевых точках исследованных металлов (до 0,4 в), пороговые потенциалы фотоэмиссии совпадают в пределах ошибок опыта ($\pm 0,03$ в).

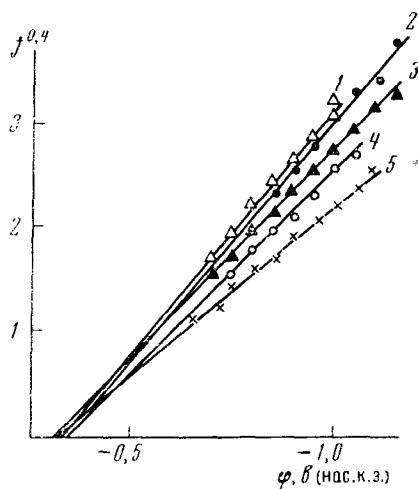


Рис. 6. $j^{0.4}$ — φ кривые для различных металлов: 1 — ртуть; 2 — амальгама таллия (3%); 3 — амальгама индия (18%); 4 — амальгама индия (50%); 5 — свинец⁷⁴

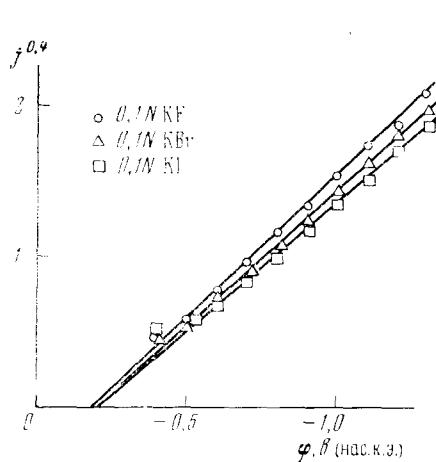


Рис. 7. $j^{0.4}$ — φ кривые для ртутного электрода в 0,1 N растворах галоидных солей KF, KBr, KI, насыщенных N_2O ⁸⁴.

Специфическая адсорбция капиллярно-активных ионов и молекул также не должна сдвигать порог фотоэмиссии, если не нарушается условие $\lambda > \delta$, т. е. если толщина адсорбционного слоя не превышает длины волны эмиттированного электрона λ (при энергии электрона ~ 1 эв λ составляет ~ 10 Å). Например, для сравнительно небольших ионов галоидов это условие выполняется, и порог фотоэмиссии из ртутного электрода практически не меняется при адсорбции (рис. 7), несмотря на значительное изменение потенциала нулевого заряда*. Аналогичный результат был получен и при адсорбции небольших органических молекул^{70, 84}. Адсорбция органических молекул с длинной углеводородной цепью нарушает условие $\lambda > \delta$ и существенно меняет зависимость фототока от потенциала. Фотоэмиссионные исследования позволяют получить сведения о величине адсорбции и характеристиках адсорбционного слоя^{85, 86}.

* Сообщение⁷² о сдвиге порога при адсорбции ионов галоидов на ртути является недоразумением. Сдвиг наблюдался в так называемых рациональных шкалах потенциалов для адсорбирующихся галоидных ионов и практически был равен разнице начальных точек отсчета в этих шкалах. После приведения к одному электроду сравнения различие в порогах фотоэмиссии для различных ионов практически исчезает.

4. Влияние поляризации света на фотоэмиссионный ток

Характерная особенность фотоэмиссии, отличающая ее от ряда других фотоэлектрохимических явлений (например, от фотодиссоциации поверхностных комплексов с переносом заряда), — чувствительность к характеру поляризации света. Для того, чтобы поглотивший квант света электрон покинул металл, он должен обладать не нулевым значением импульса в направлении, перпендикулярном границе раздела. Из закона сохранения импульса следует, что вызвать такой переход может лишь x -компоненту вектора электрического поля; поглощение же волны, поляризованной в плоскости падения, не вызовет сколько-нибудь заметного внешнего фотоэффекта. Отсюда следует, что фототок увеличивается с ростом проекции электрического вектора на нормаль к поверхности металла: $j \sim \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \psi$, где θ — угол падения света, ψ — угол поляризации в плоскости падения (см. рис. 8).

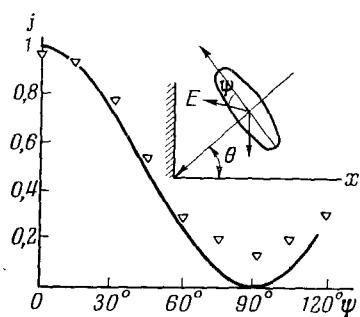


Рис. 8. Влияние поляризации света на фотоэмиссию. Ртутный электрод в 0,1 N растворе K_2SO_4 (Δ). Сплошная линия — $\cos^2 \psi^{88}$.

С помощью опытов в поляризованном свете можно отделить фотоэмиссию от других сопутствующих ей фотоэлектрохимических процессов, не обладающих поляризационной избирательностью (объемный фотоэффект в электролите, фоторазложение комплексов с переносом заряда и др.).

5. Фотоэмиссия в растворы с низкой концентрацией акцепторов электронов

Если концентрация акцепторов недостаточно высока, то значительная часть эмитированных электронов возвращается на электрод и измеряемый фототок оказывается меньше тока эмиссии. Ожидаемая при низких концентрациях акцепторов прямая пропорциональность фототока корню квадратному из концентрации [уравнение (12)], действительно наблюдалась на опыте^{29, 59, 78, 89–91}. По величине коэффициента пропорциональности было оценено среднее значение $\langle x \rangle$ расстояния от поверхности освещаемого электрода, на котором в растворе возникают гидратированные электроны. В концентрированных (0,1—1 M) растворах электролитов оно близко к $20 \text{ \AA}^{89, 90}$, с уменьшением ионной силы раствора $\langle x \rangle$, видимо, увеличивается до $\approx 100 \text{ \AA}^{89}$.

Найденное значение $\langle x \rangle$ является некоторым средним для всего энергетического спектра эмитированных электронов при заданных ϕ и $\hbar\omega$. Определить функцию $f(x)$, т. е. найти распределение скорости образования сольватированных электронов по координате x , в принципе можно, исследуя зависимость фототока от концентрации акцепторов (в области

средних концентраций), либо из нестационарных измерений⁹². Хотя до сих пор этого не удалось осуществить из-за недостаточной точности и воспроизводимости измерений фототока⁷⁸, но уже сейчас можно сделать заключение об увеличении $\langle x \rangle$ с ростом энергии электронов E . Указанием о подобном характере функции $\langle x \rangle(E)$ является рост $\langle x \rangle$ при сдвиге потенциала в сторону отрицательных его значений (при $\hbar\omega = \text{const}$)^{29, 89}. Правда, в работе⁹⁰ сделан обратный вывод на основе зависимости фототока при различных потенциалах от концентрации акцепторов. Но нужно отметить, что концентрационные измерения вообще отличаются весьма небольшой точностью. Видимо, более надежным аргументом в пользу зависимости $\langle x \rangle$ от энергии электронов служит обнаруженный экспериментально⁹³ сдвиг порогового потенциала (найденного экстраполяцией $j^{0,4} - \varphi$ прямых) при увеличении концентрации акцепторов в растворе (рис. 9).

Этот сдвиг, очевидно, не отражает изменения «истинной» работы выхода электрона из металла в электролит, а есть результат изменения характера зависимости фототока от потенциала при изменении концентрации акцепторов, при сохранении постоянным способа графической обработки эксперимента. Задавшись конкретным видом функции $\langle x \rangle(E)$, можно рассчитать $j - \varphi$ кривую, которая уже не передается «законом пяти вторых». Так удалось качественно объяснить положительные отклонения от «закона пяти вторых» вблизи порога (см. рис. 3).

Как уже отмечалось, достигнутая к настоящему времени точность эксперимента все еще не достаточна для надежного определения функций $f(x)$ и $\langle x \rangle(E)$. Но очевидно, что точные фотоэмиссионные измерения следуетвести в концентрированных растворах акцепторов, где роль диффузионных процессов несущественна^{78, 93}.

С введением поправки на кажущийся сдвиг порога вследствие диффузии гидратированных электронов был определен истинный порог фотоэмиссии и из него вычислена работа выхода электрона из ртути в воду при потенциале нулевого заряда: 3 эв⁹³. (Это значение на 0,2—0,3 эв ниже приводившегося ранее без учета диффузии^{73, 74}). Снижение работы выхода в воду по сравнению с работой выхода из ртути в вакуум (4,5 эв) обусловлено, как уже отмечалось, взаимодействием над теплового электрона с полярной средой — растворителем. В то же время это снижение — 1,5 эв — меньше, чем энергия гидратации электрона — 1,7 эв⁴⁵. Следовательно, в акте фотоэмиссии конечное состояние — это квази-свободный, а не гидратированный электрон.

Работа выхода электрона в другие растворители, измеренная методом фотоэмиссии, оказалась также ниже, чем работа выхода в вакуум. Снижение это близко к энергии электронного поляриона в этих растворителях и, видимо, определяется электронной поляризацией среды эмиттированным электроном⁸².

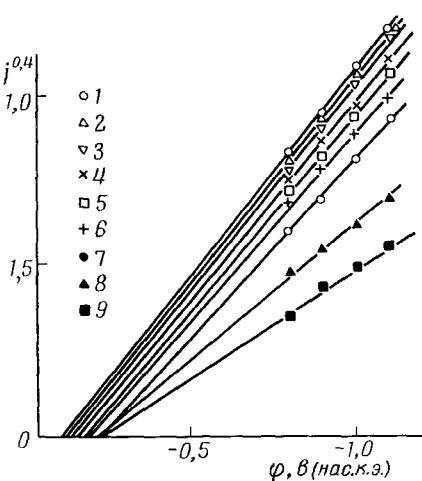


Рис. 9. Влияние концентрации акцепторов (H_3O^+) на кажущийся порог фотоэмиссии: 1 — 0,42; 2 — 0,25; 3 — 0,11; 4 — 0,063; 5 — 0,044; 6 — 0,03; 7 — 0,018; 8 — 0; 9 — 0,0012 моль/л⁸⁹.

6. Многофотонный фотоэффект

Рассмотренные выше эксперименты отнеслись к однофотонному фотоэффекту, когда энергии одного кванта света было достаточно для фотоэмиссии. Коршунов, Бендерский, Гольданский и Золотовицкий⁹⁴ обнаружили на границе ртуть — раствор двух- и трехфотонный внешний фотоэффект. Источником света служил лазер: в первом случае рубиновый (энергия кванта $\hbar\omega=1,78$ эВ), во втором — неодимовый ($\hbar\omega=1,18$ эВ). Как и при однофотонном фотоэффекте, фототок меняется с потенциалом по «закону пяти вторых». Зависимость фототока от интенсивности излучения передается, в согласии с теорией, степенной функцией, где показатель степени близок к числу поглощенных фотонов на один эмиттированный электрон.

V. ФОТОЭМИССИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При фотоэмиссии электронов в раствор в приэлектродном слое происходит ряд процессов, связанных с дальнейшими превращениями сольватированных электронов. Среди них наиболее интересны гомогенные и гетерогенные реакции с участием свободных радикалов. Кинетика этих реакций оказывается на величине измеряемого на опыте фототока, что позволяет рассматривать фотоэмиссию как удобный метод изучения таких процессов. Мы ограничимся рассмотрением лишь простейших систем, для которых в настоящее время имеются количественные экспериментальные результаты.

1. Кинетика электрохимического превращения атомарного водорода на ртутном электроде

Атомарный водород возникает в растворе в результате захвата гидратированного электрона ионами водорода



В широкой области потенциалов (от $-0,7$ до $-1,5$ в относительно насыщенного каломельного электрода) атом водорода преимущественно вступает в реакцию восстановления



Здесь через HS обозначен источник протонов, которым в принципе может быть H_3O^+ или H_2O . При более положительных потенциалах, наряду с такой реакцией, становится существенной ионизация атомарного водорода:



приводящая к снижению измеряемого на опыте катодного фототока, что впервые наблюдал Баркер²⁹.

Рассмотрим некоторые результаты исследования кинетики превращения атомарного водорода, полученные на основе фотоэлектрохимических измерений^{95, 96}. Фотоэмиссия выступает здесь как источник атомарного водорода вблизи поверхности электрода (более удобный, чем применявшиеся ранее⁹⁷⁻⁹⁹).

Измеряемый на опыте фототок в электрохимической системе определяется соотношением $j = j_0 + \vec{j} - \dot{j}$, где j_0 — ток эмиссии за вычетом тока возвращения на электрод непрореагировавших электронов, \vec{j} — катодный ток реакции (B), \dot{j} — ток ионизации атомарного водорода. Зависимость j_0

от потенциала, согласно сказанному выше, приближенно имеет вид $j_0 \sim (\varphi - \varphi_a)^{1/2}$, где φ_a — пороговый потенциал для данной энергии поглощенного кванта света.

Атом водорода может участвовать в реакциях (Б) и (В), находясь либо на поверхности металла в адсорбированном состоянии, либо в приэлектродном слое раствора.

При отрицательных потенциалах, когда скоростью окисления атома Н можно пренебречь, $j = 2j_0$, и экспериментальная зависимость фототока от потенциала в первом приближении такая же, как и тока эмиссии. В общем случае, когда реакция (В) становится существенной, для фототока j справедливо соотношение⁹⁶:

$$\varphi = \frac{2,3 RT}{(\alpha + \beta) F} \left[\lg \left(\frac{2j_0}{j} - 1 \right) + \lg \frac{\chi_1}{\chi_2} \right], \quad (13)$$

где α и β — коэффициенты переноса соответственно реакций (Б) и (В), χ_1 и χ_2 — константы скоростей этих реакций при $\varphi = 0^*$.

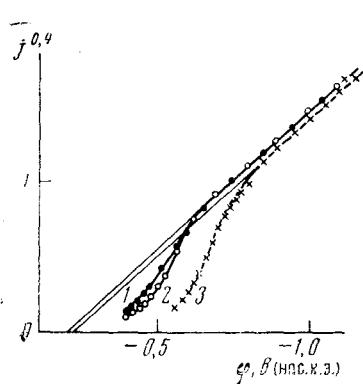


Рис. 10. Влияние окисления Н на фототок. Ртутный электрод в 0,1 N растворах KCl (1), KBr (2) и KI (3), содержащих 0,01 N HCl⁹⁶

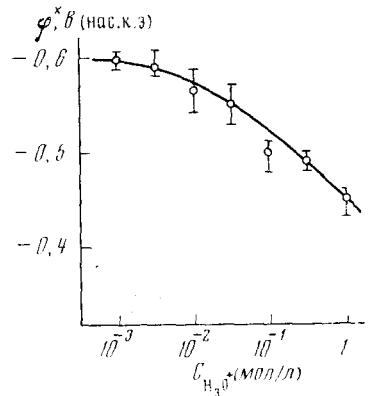


Рис. 11. Зависимость потенциала φ^* от концентрации H_3O^+ ⁹⁶.

Из уравнения (13) следует, что между φ и $\lg(2j_0/j - 1)$ должна существовать линейная связь, причем наклон прямой характеризует коэффициент переноса соответствующих реакций. Ток $2j_0$ в отсутствие окисления атомарного водорода можно найти либо экстраполяцией линейного участка зависимости $j^{0,4} - \varphi$ в область потенциалов, где на опыте линейная зависимость нарушается из-за окисления водорода (см. рис. 10), либо измерением фототока с другими акцепторами, продукты взаимодействия которых с гидратированными электронами не окисляются на электроде. Такому требованию отвечает, например, закись азота, которая образует после захвата электрона радикал OH^\cdot . Последний во всей рассматриваемой области потенциалов восстанавливается на электроде до гидроксильного иона.

На рис. 10 приведены зависимости фототока $j^{0,4}$ от потенциала в растворах KCl, KBr и KI, содержащих 0,01 г-экв/л HCl. При отрицательных потенциалах имеет место линейная зависимость, отклонение от которой (т. е. уменьшение фототока) при переходе от Cl^- к I^- начинается с более отрицательного потенциала. Из рис. 10 видно, что специфическая адсорбция иода сильно увеличивает анодный ток j по сравнению с катодным j .

* Подлогарифмическое выражение $2j_0/j - 1$ тождественно равно $\frac{j_0}{j}$.

Экспериментальные зависимости для всех растворов линеаризуются в координатах $\varphi - \lg(2j_0/j - 1)$, что указывает на справедливость уравнения (13). Из наклонов прямых, равных 100—120 мв, следует, что $\alpha + \beta = 1/2$, т. е. для одной из двух сопряженных реакций коэффициент переноса равен нулю и, следовательно, ее скорость не зависит от потенциала. Дополнительные сведения о механизме удаления из раствора атомарного водорода можно получить, исследуя влияние рН раствора на спад фототока.

На рис. 11 показана зависимость потенциала φ^* , при котором $j = -j^*$, от концентрации ионов водорода, полученная в интервале $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ от 10^{-3} до $1 N$ в растворах с общей концентрацией электролита $1 N$. Как видно из рис. 11, с увеличением кислотности раствора φ^* монотонно возрастает, причем наиболее сильное изменение φ^* наблюдается в сильно кислых растворах. В области низких концентраций кислоты (10^{-2} — $10^{-3} N$) φ^* от рН практически не зависит.

На основании полученных данных был сделан вывод⁹⁶, что реализуется один из двух возможных механизмов удаления водорода: обе сопряженные реакции протекают, минуя стадию адсорбции, или же в обеих участвует адсорбированный водород, при этом одна из реакций является безактивационной **. Для ответа на вопрос, какая именно реакция не зависит от потенциала, требуются дополнительные экспериментальные исследования, в частности, на других металлах, отличающихся от ртути по величине энергии адсорбции водорода.

Характер зависимости потенциала φ^* от рН указывает на участие в реакции типа электрохимической десорбции одновременно как ионов водорода, так и молекул воды ***. На возможность удаления адсорбированного водорода по электрохимическому механизму через молекулы воды в кислых растворах впервые указал Кришталик¹⁰².

Специфическая адсорбция анионов ускоряет реакцию ионизации водорода (если она активационная), поскольку скачок потенциала в плотной части двойного слоя становится более положительным. Одновременно она должна усекрять реакцию электрохимической десорбции, идущую через ионы водорода. Как видно из рис. 10, адсорбция иода сильнее влияет на ионизацию, чем на электрохимическую десорбцию (в частности потому, что в последней принимает участие вода) ****.

Представление о безактивационных электрохимических процессах существует сравнительно давно^{103, 104}, однако до сих пор прямым путем не удалось экспериментально наблюдать предельные токи безактивационного разряда. Косвенным экспериментальным доказательством существования безактивационных реакций могут служить обнаруженные Кришталиком безбарьерные процессы¹⁰⁵.

* Из уравнения (13) следует, что

$$\varphi^* = \frac{2,3 RT}{(\alpha + \beta) F} \lg \frac{\chi_1}{\chi_2}.$$

** Механизм удаления водорода через адсорбированное состояние, по-видимому, более реальный, поскольку обе реакции — ионизация и восстановление непосредственно из раствора — при этих потенциалах должны быть безактивационными¹⁰⁶, и, таким образом, не могут объяснить наблюдаемый на опыте спад фототока.

*** Наблюданную зависимость φ^* от рН можно формально объяснить, если предположить образование в кислых растворах радикала H_2^+ , который затем восстанавливается на электроде. Однако константа скорости взаимодействия H с H_3O^+ очень мала ($10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)¹⁰⁷ и поэтому вклад этой реакции в фототок, по-видимому, несущественен.

**** Влияние адсорбции иода можно объяснить аналогичным образом, предполагая, что безактивационной является ионизация водорода.

2. Исследование гомогенных химических реакций с участием свободных радикалов

Методом фотоэмиссии наиболее подробно изучались объемные химические реакции с участием радикалов Н, OH¹⁰⁵ и NO₃²⁻¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

Баркер¹⁰⁵ исследовал химическое взаимодействие радикалов Н и OH, которые образуются при фотоэмиссии электронов в кислые растворы и в растворы, содержащие N₂O, с метанолом и этианолом. Из радиационно-химических исследований известно, что радикалы Н и OH отщепляют α-водород в спирте. Образующиеся при этом новые радикалы RCHON в широкой области потенциалов сравнительно легко окисляются на электроде до соответствующих альдегидов. Коэффициент ν, входящий в кинетические уравнения (11) и (12), в случае окисления радикалов RCHON определяется соотношением

$$\nu = \left(1 + \frac{V k_R \cdot c_R / D_R}{V k \cdot c / D_e} \right)^{-1}, \quad (14)$$

где c_R — концентрация спирта в растворе, k_R — константа скорости захвата спиртом радикала, D_R — коэффициент диффузии радикалов Н или OH.

В присутствии спирта, как это следует из (14), фототок снижается. Экспериментально снижение фототока наблюдалось при $\varphi > -1,4$ в. В области более отрицательных потенциалов фототок имел такую же величину, что и в отсутствии спирта ($\nu \rightarrow 2$). Предсказанная уравнением (14) линейная зависимость между обратной величиной тока и корнем квадратным из концентрации спирта в случае OH хорошо подтверждается на опыте (рис. 12). Рассчитанные на основе опытных данных по уравнению (14) константы взаимодействия OH с метанолом и этианолом оказались одинаковыми и равными $2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для реакции с Н $k_R = 8 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

В присутствии спирта изменяется также характер зависимости фототока от концентрации c акцепторов электронов (N₂O и H₃O⁺). В случае, когда продукты захвата Н и OH спиртами не окисляются на электроде, при низкой концентрации акцепторов, согласно (12), $j \sim \sqrt{c}$. При окислении радикалов RCHON, если второй член в выражении (14) велик по сравнению с 1, $j \sim c$. Такая зависимость наблюдалась экспериментально.

Методом импульсного освещения Баркеру удалось проследить кинетику электроокисления радикалов RCHON на ртути по возникающему после окончания светового импульса анодному фототоку*. Экспоненциальное снижение анодного фототока указывает на то, что окислению радикалов RCHON предшествует стадия адсорбции. Константа скорости окисления оказалась равной $\approx 10^{-3} \text{ см}/\text{сек}$ при $-1,4$ в (нас. к. э.).

Найденные фотоэмиссионным методом¹⁰⁵ константы скорости взаимодействия радикалов Н и OH со спиртами находятся в хорошем согласии с опытными данными по импульльному радиолизу соответствующих растворов.

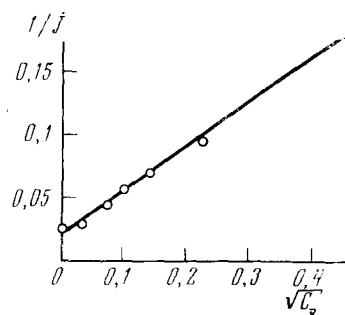
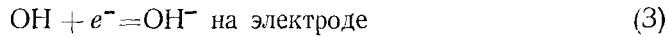
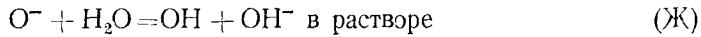
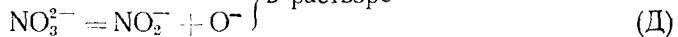
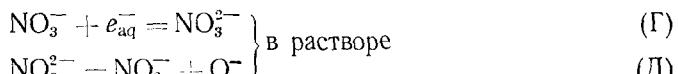


Рис. 12. Зависимость обратной величины фототока в 0,2 N растворе KCl, содержащем N₂O, от корня квадратного из концентрации этианола¹⁰⁵

* Анодные токи при импульсном освещении кислых растворов в отсутствие постоянных веществ наблюдали Левин и Делахей¹⁰⁹. Эти результаты еще не получили объяснения.

Химические реакции ион-радикала NO_3^{2-} исследовались двумя фотоэлектрохимическими методами — при стационарном^{95, 107} и импульсном^{106, 108} освещении. Ион-радикал NO_3^{2-} возникает при фотоэмиссии электронов в растворы, содержащие NO_3^- . На электроде и вблизи него протекают следующие химические процессы:



Ион-радикал NO_3^{2-} при потенциалах положительнее — 1,2 в окисляется на электроде, что приводит к уменьшению измеряемого фототока²⁹.

Количественное исследование этой реакции, выполненное Елецким и др.⁹⁵, показало, что на кривой фототока должны существовать два «предельных» участка (при отрицательных и положительных потенциалах), где зависимость измеряемого фототока от потенциала передается «законом пяти вторых» с одним и тем же пороговым потенциалом. На рис. 13 приведены зависимости $j^{0,4} - \varphi$ для концентрированного раствора NaNO_3 .

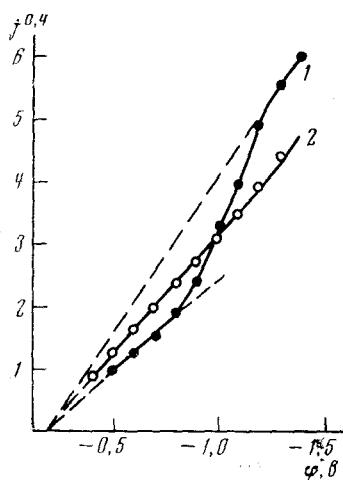
Опытные данные качественно согласуются с теорией. Здесь два прямолинейных участка при высоких и низких потенциалах разделены областью монотонного изменения фототока (от —0,7 до —1,2 в против насыщенного каломельного электрода). Добавление в раствор небольших количеств (10^{-4} моль/л) тетрабутиламмония приводит к характерному изменению формы кривых: при потенциалах положительнее —1,4 в они превращаются в прямые.

Влияние тетрабутиламмония складывается из двух эффектов: адсорбция его на ртути приводит к снижению тока эмиссии⁸⁴; кроме того, он тормозит реакцию окисления NO_3^{2-} , поэтому исчезает спад фототока при положительных потенциалах. Из опытных

Рис. 13. $j^{0,4} - \varphi$ кривая в 1 N растворе NaNO_3 (1) и в том же растворе с добавлением 10^{-4} N тетрабутиламмония (2)⁹⁵.

данных удалось определить константу k_d скорости распада NO_3^{2-} в растворе и коэффициент переноса β в реакции электроокисления NO_3^{2-} : $\beta \approx 0,25$, $k_d = 6 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Близкое значение коэффициента β было получено в других работах^{106, 108}.

Значительно более низкая величина константы скорости ($k_d = 10^4 \text{ сек}^{-1}$) приводится^{106, 108} на основании измерения эмиттированного заряда при импульсном освещении электрода. Рост заряда в присутствии NO_3^- авторы работ^{106, 108} связывают с электровосстановлением радикалов OH , образующихся при распаде NO_2^- по реакции (Ж); по кинетике этого роста вычислялось значение k_d .



Примеры, рассмотренные в этом разделе, показывают, что исследования фотоэмиссионных явлений в водных растворах дают возможность получать разнообразную информацию о гомогенных и гетерогенных процессах, происходящих в приэлектродном слое.

3. Конкурирующие реакции захвата сольватированных электронов

Конкурирующие реакции в растворе протекают, когда электрон одновременно захватывается несколькими акцепторами. Метод конкурирующих акцепторов широко применяется в радиационной химии для определения относительных констант скоростей. Количественное рассмотрение фототока при наличии в растворе двух конкурирующих акцепторов электронов (A и B) проведено Баркером с сотр.²⁹.

В общем случае зависимость фототока от концентраций обоих акцепторов (c_A и c_B) может быть представлена уравнением:

$$j = j_0 (v_A k_A c_A + v_B k_B c_B) / (k_A c_A + k_B c_B)^r. \quad (15)$$

Здесь k_A и k_B — соответствующие константы скоростей взаимодействия электрона с акцепторами A и B, v_A и v_B — стехиометрические числа этих реакций. Показатель степени r зависит от концентрации акцепторов. Если она достаточно велика, $r=1$; при низких c_A и c_B $r=1/2$. Уравнение (15) строго применимо, если стехиометрические числа v_A и v_B не зависят от концентрации акцепторов. Кроме того, продукты реакции электрона с одним из акцепторов не должны вступать в последующие реакции с другим акцептором.

Из уравнения (15) вытекает, что, изучая зависимость фототока от концентраций обоих акцепторов, можно определить отношение констант скоростей k_A/k_B . Абсолютные константы скоростей находятся из их относительных значений, если известна константа скорости хотя бы одной из конкурирующих реакций. В таблице приведены абсолютные значения констант скоростей захвата гидратированного электрона для ряда акцепторов, полученные методом конкурирующих реакций с помощью фотоэмиссии²⁹. Здесь же они сравниваются с абсолютными значениями, измеренными с помощью импульсного радиолиза.

При расчетах абсолютная константа скорости k_{N_2O} принята, на основе радиационно-химических измерений, равной $5,6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Из таблицы видно хорошее согласие двух сопоставляемых методов.

VI. НЕКОТОРЫЕ ЯВЛЕНИЯ НЕЭМИССИОННОГО ХАРАКТЕРА, СОПУТСТВУЮЩИЕ ВНЕШНЕМУ ФОТОЭФФЕКТУ

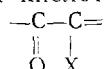
«Эффект Беккереля», как было показано выше, отнюдь не исчерпывается фотоэмиссией, а складывается из различных фотохимических явлений. Некоторые из них следует хотя бы вкратце рассмотреть, поскольку они, как и фотоэмиссия, могут служить основой новых методов исследования строения границы раздела электрод — электролит и кинетики протекающих на ней реакций.

ТАБЛИЦА

Акцепторы		$k_A \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	
A	B	фотоэмиссия	импульсный радиолиз
H_3O^+	N_2O	1,5	1,4
Zn^{2+}	H_3O^+	0,046	0,06
Cd^{2+}	N_2O	3,6	2,1
Ni^{2+}	N_2O	1,5	0,9
NO_3^-	N_2O	2,0	1,76
NO_2	N_2O	0,5	0,63

1. Анодные фототоки

Предположение Гейровского о комплексе с переносом заряда, образованном поверхностью металлического электрода и молекулой растворителя или растворенного вещества и распадающемся под действием света как причине фотоэффекта, вряд ли применимо к ртутному электроду при потенциалах отрицательнее его нулевой точки, т. е. в области катодных фототоков. Здесь наиболее вероятным процессом является фотоэмиссия. Но при положительных потенциалах, где эмиссия невозможна, а наблюдаемые фототоки обычно имеют обратный знак (анодный), такое объяснение, видимо, справедливо. Анодные фототоки наблюдаются в растворах щавелевой, хлоруксусной, винной и ряда других органических кислот и их солей²⁶. Молекулы всех этих веществ содержат группу



где X обозначает электроотрицательный заместитель. При адсорбции их на поверхности ртути возникает химическая связь между металлом (акцептором) и атомами O и X (донёры электронов). Образующаяся связь поглощает свет с большей длиной волны, чем то же органическое вещество, находящееся в объеме раствора. При освещении адсорбционная связь разрывается, электроны переходят на электрод, органическое вещество (в окисленной форме) — в объем раствора.

Подобный механизм был использован при объяснении фотоэффекта на платиновом электроде под действием УФ-света¹¹⁰.

Исследование анодных фототоков позволит получить сведения об энергетическом положении поверхностных электронных уровней металла, отбывающих адсорбированным частицам.

2. Импульсный разогрев электрода

Поглощение света, по Бергу, «возбуждает» электрод и облегчает протекание на нем при наличии деполяризатора в растворе электрохимических реакций, которые в темноте по тем или иным причинам заторможены. Для проверки концепции «горячего» электрода были сделаны попытки экспериментально обнаружить изменение под действием света таких свойств, как поверхностное натяжение и дифференциальная емкость^{70, 111}. При стационарном освещении ртутного электрода с помощью ламп сверхвысокого давления не было обнаружено заметного изменения поверхностных свойств. Но при использовании импульсных ламп, мощность которых весьма высока, удалось наблюдать изменение дифференциальной емкости, вызванное разогревом электрода и прилегающего к нему слоя раствора.

В разбавленных растворах дифференциальная емкость электрода определяется, в основном, емкостью диффузной части двойного слоя и при повышении температуры уменьшается. В гальвано- и кулоностатическом режимах изменение емкости ведет к сдвигу потенциала электрода; в потенциостатическом режиме — к изменению тока во внешней цепи. В обоих случаях знак эффекта зависит от знака заряда электрода. На этом основан метод определения потенциалов нулевого заряда металлов, предложенный Коршуновым, Золотовицким и Бендерским⁷³: при изменении (темнового) потенциала электрода фотоэффект меняет знак при том же потенциале, где заряд поверхности электрода равен нулю. Для освещения применяется длинноволновый свет, не вызывающий фотоэмиссии*.

* Об определении нулевой точки с помощью фотоэмиссии см. ⁷⁴.

Помимо рассмотренных фотоэлектрохимических явлений, представляют большой интерес реакции на электроде возбужденных светом молекул деполяризаторов^{5, 112}; фотоэмиссия электронов с поверхности раствора электролита в окружающую среду¹¹², электроотражение на границе металл — электролит^{114—116}, на которых, однако, мы останавливаться не будем.

VII. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Специфические особенности границы раздела металл — электролит (в первую очередь, возможность варьировать электродный потенциал) открывают новые широкие возможности в исследовании фотоэмиссии как явления. Фотоэмиссионные исследования в электрохимических системах могут дать сведения о средней электронной плотности на металле и ее распределении, о свойствах поверхности Ферми металла¹¹⁷, о характере поглощения света поверхностью металла.

Помимо этого, исследования фотоэмиссии позволяют решить ряд задач чисто химического характера. Так, например, возможно исследование детальной структуры двойного электрического слоя, адсорбционных явлений. По отступлению от «закона пяти вторых» можно восстановить общий ход потенциала в пределах плотной части двойного слоя. Кроме того, исследование фотоэмиссии в растворе, возможно, позволит сделать определенные заключения о дискретной структуре плотной части двойного слоя.

Наконец, можно изучить поведение электронов в жидкостях, в частности, измерить скорости их сольватации и реакций захвата сольватированных электронов акцепторами и поверхностью электрода.

Таким образом, открывая перспективы исследования собственно фотоэмиссии, фотоэффект на границе металл — раствор одновременно становится новым эффективным методом изучения строения и свойств этой межфазной границы и происходящих на ней физико-химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Boscobel, C. r., **9**, 145 (1839).
2. A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, Chem. Rev., **31**, 177 (1942).
3. F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc., **27**, 505 (1931).
4. P. Hillson, E. K. Rideal, Proc. Royal Soc., A **199**, 295 (1949).
5. H. Berg, H. Schweiss, E. Stutter, K. Weller, J. Electroanalyt. Chem., **15**, 415 (1967).
6. К. Хонда, Каёгэ кагаку дзасси, **72**, 63 (1969).
7. В. А. Мямлин, Ю. В. Плесков, Электрохимия полупроводников, «Наука», М., 1965.
8. H. Gerischer, J. Electrochem. Soc., **113**, 1174 (1966).
9. Л. Юнг, Аноидные окисные пленки, «Энергия», Л., 1967.
10. W. Mehl, J. M. Hale, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 6. Ed. by P. Delahay. Intersc. Publ., 1967, стр. 399.
11. H. Berg, Naturwiss., **47**, 320 (1960).
12. H. Berg, H. Schweiss, Там же, **47**, 513 (1960).
13. H. Berg, Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 3404 (1960).
14. H. Berg, H. Schweiss, Nature, **191**, 1270 (1961).
15. H. Berg, Ber. Bunsenges., **65**, 710 (1961).
16. H. Berg, Naturwiss., **49**, 11 (1962).
17. H. Berg, Ztschr. Chem., **2**, 237 (1962).
18. H. Berg, Rev. Polarogr., **11**, 29 (1963).
19. H. Berg, H. Schweiss, Electrochim. acta, **9**, 425 (1964).
20. H. Berg, Modern Aspects of Polarography, ed. by T. Kambara. Plenum Press, N. Y., 1966, стр. 29.
21. M. Neugrovský, R. G. W. Norrish, Nature, **200**, 880 (1963).

22. М. Неуровский, там же, **206**, 1356 (1965).
23. М. Неуровский, Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. (Berlin), Kl. Medizin, **1966**, 409.
24. М. Неуровский, Nature, **209**, 708 (1966).
25. М. Неуровский, Ztschr. phys. Chem., N. F., **52**, 1 (1967).
26. М. Неуровский, Proc. Royal Soc., A **301**, 411 (1967).
27. В. И. Веселовский, ЖФХ, **20**, 1493 (1946).
28. Дж. Баркер, А. Гарднер, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 118.
29. G. C. Varker, A. W. Gardner, D. C. Sampson. J. Electrochem. Soc., **113**, 1182 (1966).
30. V. Sihvonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A26**, 3 (1926).
31. H. L. Anand, S. S. Bhatnagar, Ztschr. phys. Chem., **131**, 134 (1928).
32. S. L. Bhatnagar, H. L. Anand, A. N. Gupta, J. Indian Chem. Soc., **5**, 49 (1928).
33. Г. Берг, Г. Швайс, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 130.
34. Н. Berg, Electrochim. acta, **13**, 1249 (1968).
35. Ю. Я. Гуревич, А. М. Бродский, В. Г. Левин, Электрохимия, **3**, 1302 (1967).
36. A. M. Brodsky, Yu. Ja. Gurevich, Electrochim. Acta, **13**, 1245 (1968).
37. A. M. Бродский, Ю. Я. Гуревич, ЖЭТФ, **54**, 213 (1968).
38. A. M. Бродский, Ю. Я. Гуревич, ДАН, **178**, 868 (1968).
39. A. M. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физич., **33**, 388 (1969).
40. A. M. Brodsky, Yu. Ja. Gurevich, V. G. Levich, Phys. Stat. Sol., **40**, 139 (1970).
41. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Итоги науки, Электрохимия, 1968, ВИНТИ, М., 1970, стр. 7.
42. А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг. Вестник АН СССР, **1969**, № 9, 53.
43. Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг, Природа, **1970**, № 7, 63.
44. А. К. Пикасов, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», М., 1969.
45. А. К. Пикасов, Вестник АН СССР, **1970**, № 8, 97.
46. Basic Mechanisms in Radiobiology, Ed. by J. L. Magee, M. D. Kamen, R. L. Platzman, Nat. Acad. Sci. Publ. No 305, Washington, 1953.
47. Solvated Electron, American Chem. Soc. Publ., Washington, 1965.
48. E. J. Hart, Actions chimiques et biologiques des radiation, Ser. 10, div. par M. Haissinsky, Masson, Paris, 1966, стр. 1.
49. M. Anbar, P. Neta, Int. J. Appl. Radiation Isotopes, **18**, 493 (1967).
50. M. Anbar, Quart. Rev., **22**, 579 (1968).
51. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Теория и методы радиационной химии воды, «Наука», М., 1969.
52. D. C. Walker, Canad. J. Chem., **45**, 807 (1967).
53. T. Ryle, C. Roberts, J. Electrochem. Soc., **115**, 247 (1968).
54. А. М. Бродский, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **6**, 658 (1970).
55. R. Fowler, Phys. Rev., **38**, 35 (1931).
56. Л. Н. Добрцов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника. «Наука», М., 1966.
57. I. Adawi, Phys. Rev., **134A**, 788 (1964).
58. Ф. В. Бункин, М. Б. Федоров, ЖЭТФ, **48**, 1341 (1965).
59. P. DeLahey, V. S. Srinivasan, J. Phys. Chem., **70**, 420 (1966).
60. Л. Д. Лапдау, Е. М. Лишин, Квантовая механика. Физматгиз, 1963.
61. А. Н. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике, «Наука», 1966.
62. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффе, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
63. С. В. Шеберстов, А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Электрохимия, **6**, 1182 (1970).
64. A. M. Brodsky, Yu. Ja. Gurevich, Physics Letters, **32A**, 145 (1970).
65. Ю. Я. Гуревич, З. А. Ротенберг, Электрохимия, **4**, 529 (1968).
66. З. А. Ротенберг, Ю. Я. Гуревич, Там же, **4**, 984 (1968).
67. З. А. Ротенберг, Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, Там же, **4**, 1086 (1968).
68. A. A. Husovsky, D. R. Malinin, J. C. Kreuser, P. A. Fenton, R. de Levie, Extended Abstracts, 19. CITCE Meeting, Detroit, 1968, стр. 193.
69. R. de Levie, A. A. Husovsky, J. Electroanalyst. Chem., **20**, 181 (1969).
70. R. de Levie, J. C. Kreuser, Там же, **21**, 221 (1969).
71. G. Porter, Photochemistry and Reaction Kinetics, Ed. by P. G. Ashmore, F. S. Dainton, T. M. Sugden, Cambridge University Press, 1967.

72. V. P. Sharm a, P. Delahay, G. G. Susbielles, G. Tessari, J. Electroanalyt. Chem., **16**, 285 (1968).
73. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский. Электрохимия, **4**, 499 (1968).
74. Yu. V. Pleskov, Z. A. Rotenberg. J. Electroanalyt. Chem., **20**, 1 (1969).
75. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, В. И. Лакомов, Электрохимия, **4**, 1022 (1968).
76. Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, Там же, **6**, 1787 (1970).
77. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Там же, **7**, 474 (1971).
78. G. Bomchil, D. J. Schiffrin, J. T. D'Alessio, J. Electroanalyt. Chem., **25**, 107 (1970).
79. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **29**, 1513 (1955).
80. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **1**, 394 (1964).
81. R. Parsons, Surface Sci., **2**, 418 (1964).
82. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **4**, 826 (1968).
83. Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский. Тезисы докладов Всес. конфер. по электрохимии, Тбилиси, «Мецниереба», 1969, стр. 281.
84. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **5**, 982 (1969).
85. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Там же, **6**, 418 (1970).
86. С. В. Шеберстов, А. М. Бродский, Электрохимия, **6**, 1762 (1970).
87. Gy. Farkas, I. Kerecze, Zs. Nagy, Phys. Letters, **28A**, 190 (1968).
88. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, **5**, 716 (1969).
89. В. И. Лакомов, В. В. Елецкий, З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Там же, **6**, 415 (1970).
90. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, В. И. Гольданский. Химия высоких энергий, **4**, 461 (1970).
91. H. Imai, K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 578 (1969).
92. K. Holub, J. Electroanalyt. Chem., **23**, A13 (1969).
93. З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, А. М. Бродский, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **6**, 1387 (1970).
94. Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский, В. И. Гольданский, Я. М. Золотовицкий, ЖЭТФ, письма, **7**, 55 (1968).
95. Z. A. Rotenberg, V. I. Lakomov, Yu. V. Pleskov, J. Electroanalyt. Chem., **27**, 403 (1970).
96. З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **6**, 515 (1970).
97. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **31**, 1875 (1957).
98. С. Д. Левина, Т. В. Калиш, ДАН, **109**, 971 (1956).
99. И. А. Багоцкая, А. И. Оше, Труды 4-го Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959.
100. Л. И. Кришталик, Усп. химии, **34**, 1831 (1965).
101. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов. «Наука», М., 1965.
102. Л. И. Кришталик, Электрохимия, **4**, 877 (1968).
103. Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **8**, 486 (1936).
104. З. А. Иоффе, К. П. Микулин, Там же, **18**, 137 (1944).
105. G. C. Varker, Electrochim. Acta, **13**, 1221 (1968).
106. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, см. ⁸³, стр. 343.
107. В. В. Елецкий, З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Электрохимия, **6**, 1244 (1970).
108. Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, **4**, 346 (1970).
109. I. Levin, P. Delahay, J. Electroanalyt. Chem., **24**, App. 17 (1970).
110. K. Honda, S. Kikuchi, T. Ueda, Seisan kenkyu, Monthly J. Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, **18**, N 6, 165 (1966); РЖХим., **1967**, 22Б942.
111. H. Berg, P. Reissmann, J. Electroanalyt. Chem., **24**, 427 (1970).
112. E. Штуттер, Электрохимия, **4**, 151 (1968).
113. B. Вагон, P. Chartier, P. Delahay, R. Lugo, J. Chem. Phys., **51**, 2562 (1969).
114. J. Feinleib, Phys. Rev. Letters, **16**, 1200 (1966).
115. A. Prostak, W. N. Hansen, Phys. Rev., **160**, 600 (1967).
116. W. N. Hansen, Surface Sci., **16**, 205 (1969).
117. Ю. Я. Гуревич, Физика тв. тела, **11**, 2976 (1969).