

Spectroscopie photoacoustique et photothermique

A. J. BARD

Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, U. S. A.

En chimie analytique, il y a eu un intérêt et un besoin continus concernant les méthodes spectroscopiques pour l'examen des solides (par exemple, les poudres, les semiconducteurs et les électrodes). Les techniques habituelles, telles que les méthodes de réflexion spéculaire et diffuse, montrent les problèmes de la lumière dispersée et les restrictions quant à la nature des échantillons utilisables. Les techniques très puissantes, les spectroscopies photoélectroniques (ESCA, Auger) qui ont fait l'objet d'autres conférences présentées au cours de cette réunion, requièrent une instrumentation sophistiquée et posent quelquefois des difficultés du fait de la décomposition des échantillons par les radiations très énergétiques. De plus, on ne peut utiliser ces méthodes que pour étudier les échantillons dans un vide poussé. Pour la plupart des études chimiques, il faut donc retirer l'échantillon de son environnement liquide ou gazeux, avec la possibilité d'un changement de la surface du corps solide. Ce problème est surtout gênant pour l'examen des électrodes dans les études électrochimiques où l'on préfère garder l'électrode immergée dans la solution pendant l'électrolyse.

Actuellement, on s'intéresse beaucoup aux techniques spectroscopiques dans lesquelles la somme des radiations absorbées par l'échantillon est déterminée par les variations thermiques plutôt que par les radiations réfléchies ou transmises. On peut déterminer les changements thermiques par détection de l'onde acoustique produite par l'irradiation avec un rayonnement modulé (la spectroscopie photoacoustique, SPA) ou par la détection des changements thermiques produits directement dans l'échantillon (la spectroscopie photothermique, SPT). Dans cette conférence, je voudrais évoquer les principes fondamentaux et l'instrumentation de ces méthodes, puis donner quelques applications de la SPA et la SPT aux études analytiques et électrochimiques, et, enfin, discuter les

perspectives et les limites de ces techniques nouvelles. J'espère aussi que cette conférence servira de passerelle entre les conférences spectroscopiques et les conférences électrochimiques.

Commençons par la SPA. L'effet photoacoustique (ou optoacoustique) a été étudié d'abord en 1881 par les célèbres savants Bell, Tyndall et Roentgen [1-3], qui ont noté que l'irradiation périodique d'un gaz confiné dans une cellule fermée produit des fluctuations de la pression. On peut détecter ces fluctuations avec un microphone ou un écouteur. Bell avait étudié cet effet parce qu'il voulait transmettre la voix par les rayons lumineux. On a employé l'effet photoacoustique ces dernières années (dans l'appareil appelé « spectrophone ») pour étudier les processus cinétiques et les phénomènes de relaxation dans les gaz et pour analyser des échantillons gazeux. Récemment, on s'est beaucoup intéressé à ces méthodes (dans les études de Rosencwaig, Harshbarger et Robin, Kirkbright et Adams, et les autres groupes de recherche [4-9] pour étudier les solides. Dans la SPA, l'échantillon est placé dans une cellule hermétiquement fermée d'un volume assez petit, avec un microphone comme détecteur. L'échantillon est irradié avec une lumière très intense, modulée et monochromatique (produite par une lampe Xénon ou un laser) (fig. 1).

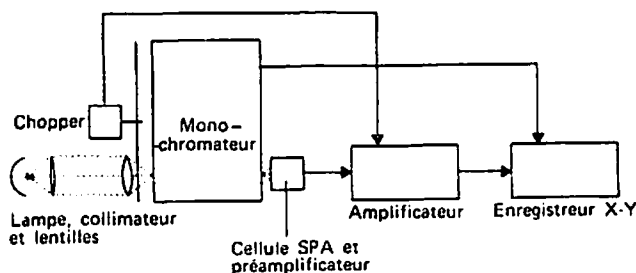


FIG. 1. — Diagramme d'ensemble du système SPA simple faisceau [7].

FIG. 1. — Block diagram of the single beam PAS system [7].

La lumière absorbée par l'échantillon est transformée par les processus de désactivation non radiative en chaleur qui passe de l'échantillon à la couche limite du gaz situé près de l'échantillon. Cette couche limite, très mince, s'élargit et se contracte selon la fréquence des modulations et agit comme piston acoustique sur le reste du gaz dans la cellule. Cette

Remerciements : Je remercie les chercheurs de notre équipe qui ont réalisé ces expériences : R. Gray et V. Fishman (SPA), G. Brilmayer et A. Fujishima (SPT), R. Malpas (SDP), B. Krautler (Photo-Kolbe) et B. Reichman (WO₃). Enfin, je remercie la National Science Foundation, l'Army Research Office et la Welch Foundation pour l'aide matérielle que ces organismes m'ont apportée durant la réalisation de ce travail.

Conférence présentée au Congrès de Chimie analytique, 33^e Congrès du GAMS, Paris, 29 novembre-2 décembre 1977.

Manuscrit reçu le 23 janvier 1978; accepté le 10 mars 1978.

onde de pression périodique est détectée par le microphone produisant un signal électrique qui est amplifié et enregistré après la détection de phase. Il faut corriger le spectre obtenu de la variation de l'intensité lumineuse de la lampe et du monochromateur avec la fréquence. Dans ce but, on détermine le spectre photoacoustique d'une substance très absorbante, comme le noir de carbone, qui ressemble de près au spectre puissance de la lampe obtenu avec un radiomètre. Bien qu'il existe des spectromètres photoacoustiques réalisant l'opération avec deux ondes et deux cellules, nous avons trouvé que la reproductibilité du spectre du noir de carbone est suffisamment bonne pour pouvoir le conserver dans un enregistreur transitoire (PAR 4101) et l'utiliser afin de corriger automatiquement le spectre de l'échantillon. Ou si l'on veut faire un parallèle avec le spectre de réflexion, le spectre photoacoustique est à peu près le même, comme ce spectre de Eu_2O_3 (fig. 2).

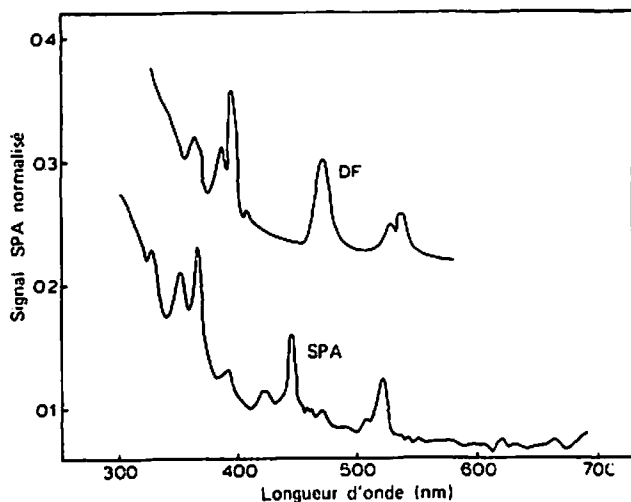


FIG. 2. — Comparaison du spectre SPA de l'oxyde d'euporium normalisé au noir de carbone et du spectre de réflexion diffuse [7].

FIG. 2. — Comparison of the PAS spectrum of europium oxide normalized to carbon black and the diffuse reflectance (DF) spectrum [7].

Les principes théoriques avancés pour la SPA ont été décrits par Rosencwaig et Gersho [10] pour une excitation sinusoïdale et pour un état stationnaire. Nous avons utilisé une simulation digitale de l'expérience SPA et les résultats préliminaires coïncident avec le modèle de l'état stationnaire. Par exemple, on peut observer les cycles d'échauffement et de pression qui se développent pendant le temps d'illumination et les cycles de refroidissement pendant le temps d'obscurité et on peut noter comment le signal tend vers un état stationnaire. Il convient d'examiner les cas limites pour les circonstances fréquentes fondées sur trois distances caractéristiques (fig. 3) : l'épaisseur de l'échantillon, l , la profondeur de pénétration de la lumière, μ_β , et la profondeur de la diffusion thermique dans l'échantillon, μ_s , où $\mu_\beta = 1/\beta$ (β est le coefficient d'extinction moléculaire en cm^{-1}) et $\mu_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2}$ (α_s est le coefficient diffusion thermique de l'échan-

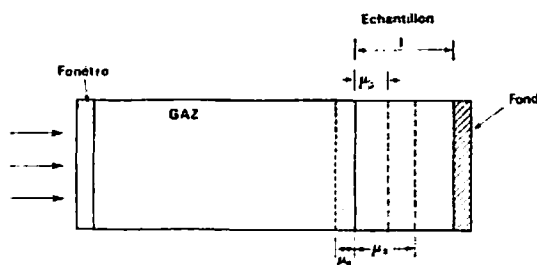


FIG. 3. — Représentation schématique de la cellule SPA avec ses grandeurs caractéristiques importantes. Profondeur de pénétration de la lumière : $\mu_\beta = 1/\beta$. Profondeur thermique : $\mu_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2}$; $\alpha_s = k_s/\rho_s C_s$.

FIG. 3. — Schematic representation of PAS cell and important characteristic lengths. Light penetration depth: $\mu_\beta = 1/\beta$. Thermal depth: $\mu_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2}$; $\alpha_s = k_s/\rho_s C_s$.

tillon en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et ω est la fréquence de modulation en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$). La diffusivité thermique, α_s , est donnée par $\alpha_s = k_s/\rho_s C_s$, où k_s est la conductivité thermique ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), ρ_s , la densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), et C_s , la chaleur spécifique ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) de l'échantillon. Prenons le cas important de l'échantillon opaque ($l \gg \mu_\beta$) (comme dans la figure). On peut décrire trois secteurs qui dépendent de la grandeur relative de μ_s , qui est une fonction de ω (fig. 4). Si $\mu_s > l$, par exemple pour une substance ayant une très grande conductivité thermique, la réponse SPA, S_{SPA} , dépendra des propriétés thermiques de support. Pour $\mu_s < l$, la variation de la réponse SPA avec ω et α dépend de la

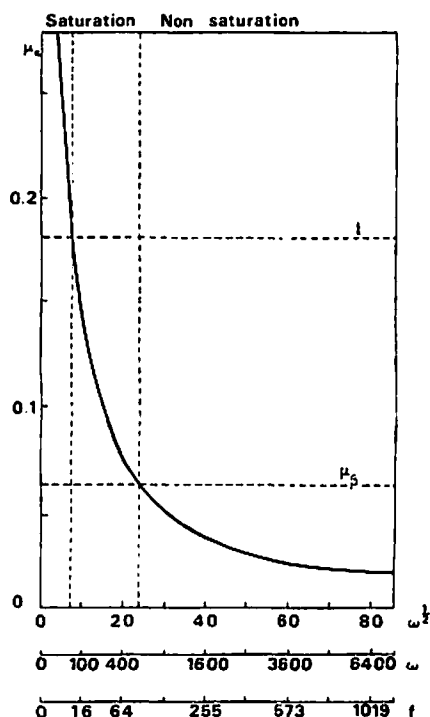


FIG. 4. — Variation de la profondeur de diffusion thermique (μ_s) avec la fréquence pour un échantillon opaque ($\mu_\beta < l$).

FIG. 4. — Variation of thermal diffusion depth (μ_s) with frequency for an opaque sample ($\mu_\beta < l$).

grandeur relative de μ_s et de μ_β . Lorsque $\mu_s > \mu_\beta$ (c'est-à-dire à faible fréquence), la plupart de l'énergie lumineuse se transmettra au gaz; dans ces conditions, la réponse est indépendante de β (fig. 5) et varie avec ω^{-1} (fig. 6). Dans ce secteur, il y a « saturation » et la réponse spectrale désirée n'est pas obtenue.

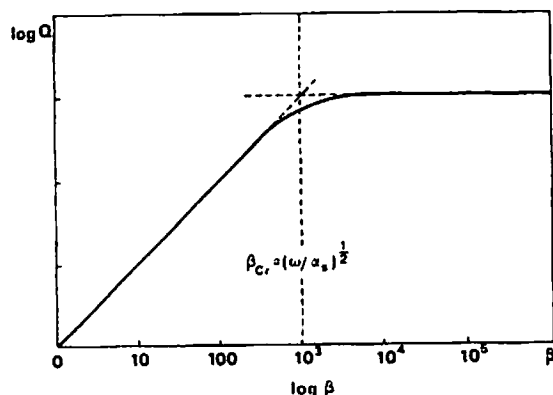


FIG. 5. — Variation du signal SPA, Q , en fonction de β .

FIG. 5. — Variation of PAS signal, Q , with β .

Lorsque $\mu_\beta > \mu_s$ (c'est-à-dire à haute fréquence), la réponse est proportionnelle à β et varie avec $\omega^{-3/2}$. La transition d'un secteur à l'autre a lieu près d'une certaine fréquence, ω_{Cr} , quand $\mu_s \approx \mu_\beta$, soit pour $\omega_{Cr} = \beta^2 \alpha_s$. Bien que les valeurs de β et α_s puissent se déduire théoriquement du tracé du logarithme S_{SPA} en fonction du logarithme ω (fig. 6), la plupart des expériences présentées ont montré le comportement

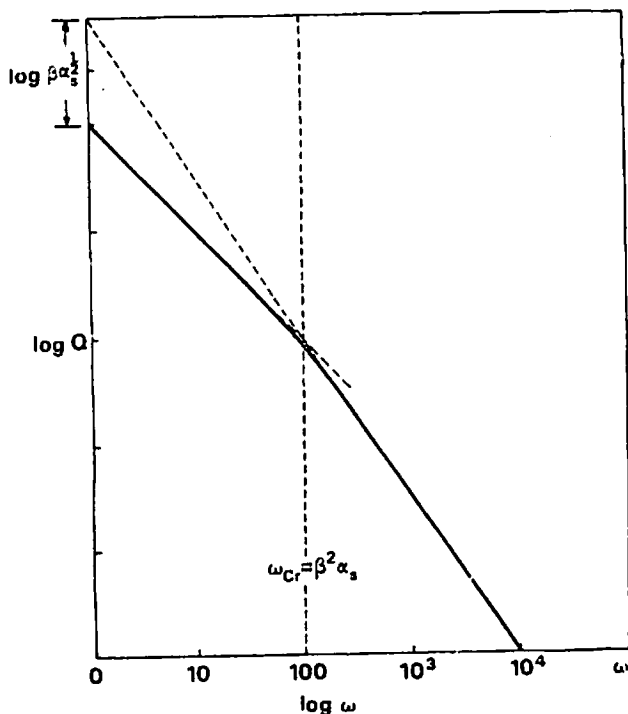


FIG. 6. — Variation du signal SPA en fonction de ω .

FIG. 6. — Variation of PAS signal with ω .

de saturation; la dépendance assumée de $\omega^{-3/2}$ n'ayant été démontrée expérimentalement que rarement [4].

Des spectres SPA expérimentaux caractéristiques sont présentés dans les figures suivantes. La réponse de plusieurs sortes de semiconducteur CdS est montrée sur la figure 7. Notez que la largeur de la bande inter-

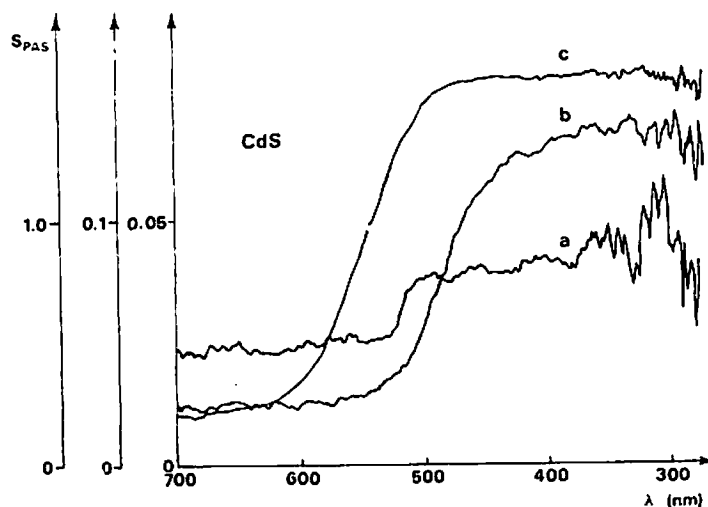


FIG. 7. — Spectre SPA pour plusieurs échantillons de CdS. (a) monocristal; (b) film fin évaporé; (c) poudre.

FIG. 7. — PAS spectrum for several CdS samples. (a) single crystal; (b) thin evaporated film; (c) powder.

dite, E_g , du semiconducteur s'obtient facilement et que les valeurs de E_g diffèrent pour la poudre et pour le cristal. De plus, la réponse pour la poudre est plus grande que celle pour le cristal. En général, les poudres montrent les plus grands signaux en SPA. Le spectre du 9,10-dibromoanthracène (poudre) (fig. 8) présente le comportement caractéristique avec saturation et on ne peut pas voir la structure spectrale. Notez que la réponse maximale pour DiBrA est plus grande que celle du noir de carbone, la conductivité thermique de

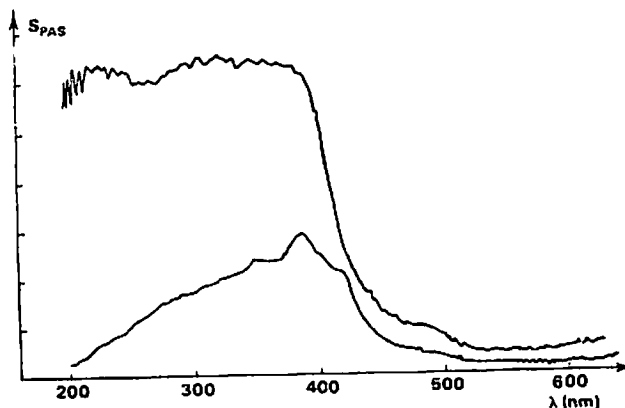
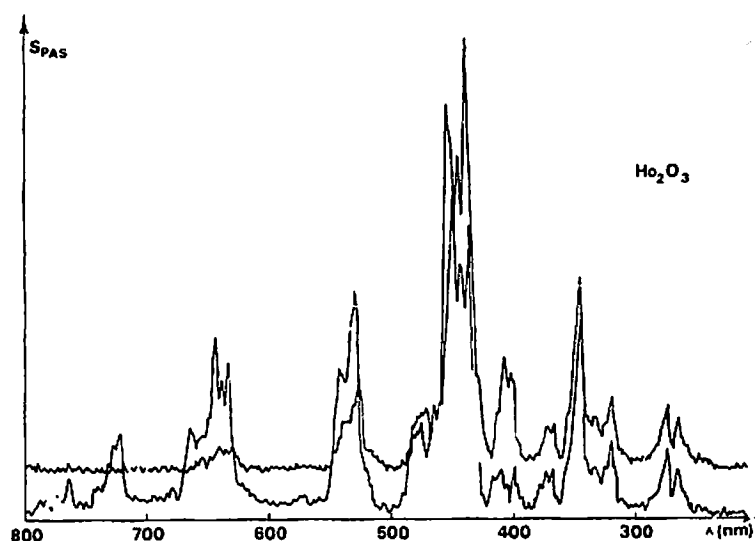


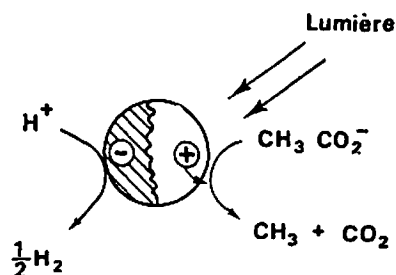
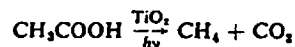
FIG. 8. — Spectre SPA de poudre du 9,10-dibromoanthracène. (a) spectre enregistré; (b) normalisé au noir de carbone.

FIG. 8. — PAS spectrum of 9,10-dibromoanthracene powder. (a) recorded spectrum; (b) normalized to C-black.

FIG. 9. — Spectre SPA normalisé de poudre de Ho_2O_3 .FIG. 9. — Normalized PAS spectrum of Ho_2O_3 powder.

DiBrA étant moins grande et davantage de chaleur étant transférée au gaz. Même avec Ho_2O_3 (fig. 9) où un spectre structuré est observé, la variation de $\log S_{\text{SPA}}$ avec $\log \omega$ ($\lambda = 446 \text{ nm}$) n'a pas une pente de $-3/2$. Cependant, la SPA des solutions a démontré la proportionnalité de S_{SPA} avec β ; on consultera les résultats de McClelland et Knisely [8] pour les solutions de bleu de méthylène. Une autre application nouvelle de la SPA concerne l'étude des réactions photochimiques des solides avec consommation ou dégagement de gaz [11]. Dans ces cas, la réponse photoacoustique est produite directement par les fluctuations de pression aussi bien que par les effets thermiques. Prenons l'exemple des photo-réactions utilisant de l'oxygène. Le spectre SPA pour le rubrène (50 %) déposé sur MgO indique le comportement caractéristique de saturation. Cependant, pour 10 % de rubrène sur MgO comme couche mince, le premier balayage de longueurs d'ondes plus grandes montre un signal SPA qui est négatif (c'est-à-dire qui est de 180° hors de phase par rapport à la lumière) et la pression décroît pendant le temps d'irradiation. Après un certain temps d'irradiation, la réponse négative a disparu et une absorption a crû à 300 nm. On sait que le rubrène peut former sous irradiation un photoperoxyde par l'addition d'oxygène au noyau tétracène et on peut expliquer par cette réaction le comportement observé en SPA. On peut également utiliser la SPA pour étudier les autres sortes de réactions photochimiques de solides, comme la photodégradation des polymères. Citons pour illustrer ceci l'application de la SPA à une réaction photochimique dans laquelle il y a un dégagement de gaz, un exemple dans notre recherche actuelle sur la photocatalyse hétérogène avec les poudres semiconductrices [12, 13]. Nous avons montré récemment que l'irradiation de la poudre de dioxyde de titane platinisé (anatase) en suspension dans une solution aqueuse d'acide acétique produit du méthane et du dioxyde de carbone

par une réaction que nous appelons « la réaction photo-Kolbe » (fig. 10).

FIG. 10. — Représentation schématique de photocatalyse hétérogène sur particules Pt/TiO_2 [13].FIG. 10. — Schematic representation of heterogeneous photocatalysis on Pt/TiO_2 particles [13].

Le mécanisme proposé pour ce genre de réaction fait intervenir la création des paires « électron-trou » à la surface du semiconducteur lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement électromagnétique d'une énergie supérieure à E_g . Le trou apparaissant dans la bande valence avec une tension suffisamment positive peut causer l'oxydation de l'acétate, produisant les radicaux méthyl par la perte de CO_2 . Cela mène éventuellement au méthane. La production de gaz peut être observée par les différences entre la réponse SPA d'un mélange de TiO_2 -platiné avec l'eau et avec l'acide acétique (fig. 11) [11]. Dans ce genre de réaction, la SPA peut être utilisée pour évaluer l'efficacité des différents catalyseurs et, avec les études de réponse en fonction de ω , peut s'appliquer aux études concernant la cinétique et les mécanismes de ces réactions.

Alors qu'il n'est pas possible d'employer la SPA pour les études de l'interface solide-liquide, nous avons

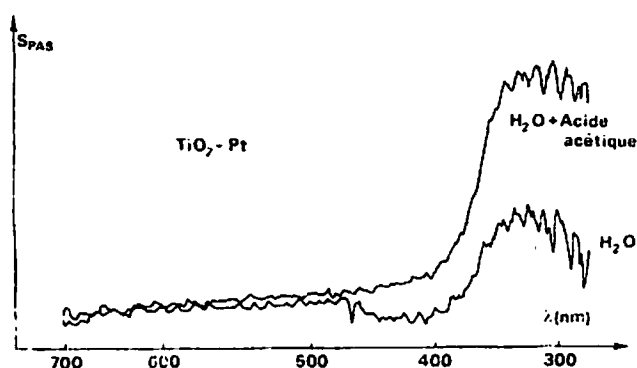


FIG. 11. — Spectre SPA d'une poudre Pt/TiO_2 . (a) Mouillée avec une petite quantité d'eau; (b) avec ajout d'acide acétique [11].

FIG. 11. — PAS spectrum from Pt/TiO_2 powder. (a) Wet with small amount of water; (b) with acetic acid added [11].

développé une autre technique, la spectroscopie photothermique (SPT), dans laquelle les variations thermiques sont détectées directement sur l'échantillon au moyen d'un « thermistor » [14]. Cette méthode ressemble à la SPA parce qu'on détecte les processus non radiatifs suivant l'absorption de lumière, mais elle permet, en outre, une disposition plus souple de la cellule et ne pose pas de problèmes de bruit acoustique. Le temps de réponse est plus long avec cette méthode qui empêche l'utilisation des techniques de modulation de lumière et l'enregistrement automatique des spectres.

Je donnerai maintenant une brève description de l'expérience SPT (fig. 12). Le thermistor est placé à l'intérieur, à la surface ou à proximité de l'échantillon, de préférence en dehors de la trajectoire de la lumière intense et monochromatique. Une fraction de la lumière est convertie en chaleur qui va au thermistor par diffusion thermique. Le changement de température produit un changement de résistance du thermistor qui entraîne le déséquilibre d'un pont de Wheatstone entre le thermistor de l'échantillon et un thermistor semblable de référence placé près de l'échan-

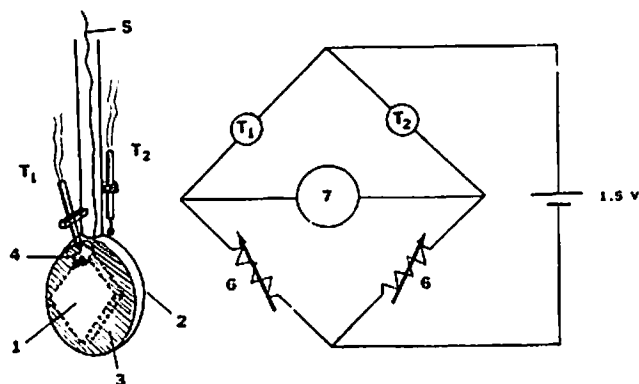


FIG. 12. — Électrode à monocristal montée pour des mesures différentielles SPT et dispositif de mesure par pont à courant continu.

FIG. 12. — Single crystal electrode arranged for differential PTS measurements and d. c. bridge arrangement.

tillon. Le changement de tension résultant est amplifié et montré au moyen d'un enregistreur. Il est possible aussi d'utiliser un pont à courant alternatif. Les réponses caractéristiques avec les échantillons de nature différente sont présentées dans la figure 13. On obtient le spectre SPT des courbes de réponse prises à un intervalle de 10 ou 25 nm. Comme dans l'expérience SPA, le spectre du noir de carbone est à peu près le même que le spectre de puissance de la lampe et du monochromateur et il est utilisé pour normaliser le spectre de l'échantillon. On peut employer la SPT également pour étudier l'absorption des radiations

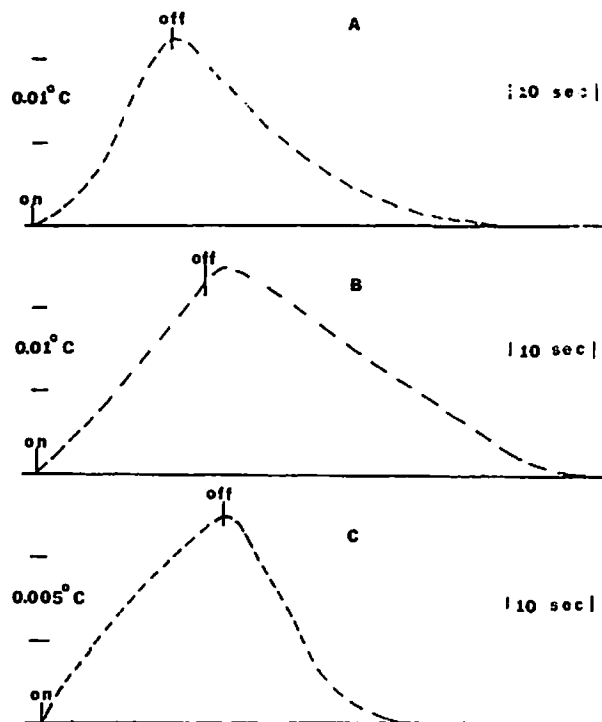


FIG. 13. — Courbes de réponse SPT pour des échantillons liquides et solides. Toutes les courbes ont été tracées à une longueur d'onde où l'échantillon absorbe fortement. (A) Noir de carbone en pastille (460 nm); (B) monocristal de CdS (510 nm); (C) solution de bleu de méthylène à 0,33 g/litre (625 nm) [14].

FIG. 13. — PTS response curves for solid and liquide samples. All curves were taken at a wavelength where the sample is strongly absorbing. (A) Carbon black pellet (460 nm); (B) CdS single crystal (510 nm); (C) methylene blue solution 0.33 g/litre (625 nm) [14].

dans l'électrode semiconductrice immergée dans une solution [15]. Comme avec la SPA, la réponse spectrale donne la valeur de la largeur de la bande interdite et on peut obtenir aussi les spectres de poudres ou de pellicules évaporées. De plus, on peut examiner l'influence de la tension de l'électrode sur la réponse SPT et ces expériences peuvent fournir des renseignements sur l'énergie du processus de conversion photoélectrochimique. On peut montrer cette application par les courbes de réponse pour une électrode semiconductrice de CdS , type n , plongeant dans une solution contenant le couple Fe(CN)_6^{4-} (ferrocyanure)- Fe(CN)_6^{3-} (ferricyanure). Cette électrode agit

comme un convertisseur d'énergie lumineuse en énergie électrique dans lequel l'irradiation avec un rayonnement électromagnétique d'énergie supérieure à E_g fait intervenir la formation d'un trou dans la bande de valence capable d'oxyder $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. L'électron se déplace dans le champ électrique de la surface de l'électrode CdS vers l'électrode auxiliaire où la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a lieu. Le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ empêche la dégradation de l'électrode sous irradiation. L'énergie lumineuse absorbée est convertie partiellement en chaleur et partiellement en énergie électrique. La réponse SPT de l'électrode CdS fixée à $-0,75$ V est plus faible que la réponse de l'électrode en circuit ouvert, où toute l'énergie lumineuse est convertie en chaleur. Après la correction appropriée, pour la chaleur interne du courant et de l'effet Peltier, il est possible d'établir une corrélation entre la réponse SPT et le comportement photoélectrochimique. La réponse SPT d'une électrode de tungstène recouverte d'une couche de WO_3 a pu être employée pour étudier la réduction de WO_3 formant « le bleu de tungstène », utilisable pour l'application aux montres digitales. La réduction de WO_3 en milieu acide sulfurique fait intervenir le bronze de tungstène bleu que l'on peut décolorer par oxydation. La réponse SPT pour l'électrode dans l'état bleu et dans l'état décoloré est indiquée (fig. 14). Notez qu'il est possible aussi d'utiliser les changements de température enregistrés pendant l'état d'obscurité pour étudier la chaleur de réaction des processus colorant et blanchissant.

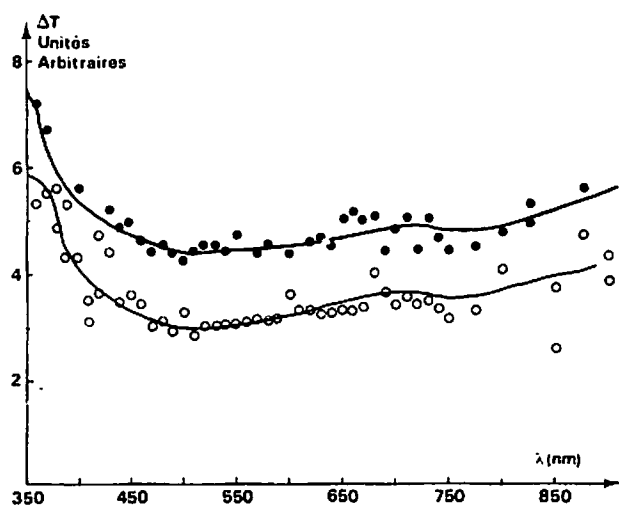


FIG. 14. — Spectre SPT d'une électrode de tungstène, recouverte d'un film de WO_3 dans l'état décoloré (courbe du bas) et dans l'état coloré (réduit) (courbe du haut).

FIG. 14. — PTS spectrum of a tungsten electrode covered with WO_3 film in the bleached (oxidized) and colored (reduced) state.

La réponse lente et la difficulté d'enregistrer automatiquement les spectres avec les thermistors nous ont amenés à examiner l'utilisation des détecteurs piézoélectriques pour déterminer la réponse spectrale d'une

électrode. Une substance piézoélectrique (par exemple, le titanate-zirconate de plomb) change de tension électrique lorsqu'elle est étendue mécaniquement. Rappelons d'ailleurs que l'effet piézoélectrique a été découvert en 1880 par Jacques et Pierre Curie (à peu près à la même époque où Bell étudiait la SPA). Ces détecteurs peu coûteux sont utilisés pour détecter l'onde sonore sous l'eau, l'émission acoustique et servent à nombre d'autres applications. Dans la spectroscopie avec détecteur piézoélectrique (SDP), l'échantillon (par exemple, une électrode) est monté sur le détecteur (fig. 15). L'irradiation avec de la lumière modulée produit une tension modulée lorsque la radiation est absorbée par l'échantillon. Ce signal modulé est détecté par un détecteur de phase, comme dans SPA. La réponse SDP d'une électrode de platine fixée au moyen d'un adhésif époxy montre, bien que le métal soit fort réfléchissant, qu'une petite partie (1-2 %) de la radiation est absorbée et fait intervenir la réponse qui suit de près la puissance lampe

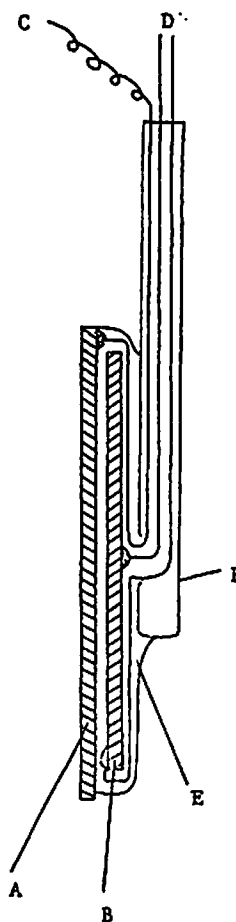


FIG. 15. — (A) Feuille de platine (17×18 mm²); (B) disque de céramique piézoélectrique ($\varnothing = 16$ mm; épaisseur = 0,2 mm); (C) liaison avec le potentiostat; (D) liaison avec l'entrée de l'amplificateur; (E) ciment époxy servant à coller et à isoler le disque piézoélectrique et le platine; (F) tube de pyrex.

FIG. 15. — (A) Platinum foil (17×18 mm²); (B) piezoelectric ceramic disc ($\varnothing = 16$ mm; thickness = 0.2 mm); (C) lead to potentiostat; (D) leads to lock in amplifier input; (E) epoxy cement for attaching and insulating piezoelectric disc and platinum; (F) pyrex glass tube.

et monochromateur. Cependant, le dépôt d'une substance absorbante à la surface du métal fait augmenter la réponse. Par exemple, la réduction du bromure d'heptyl viologène $HV^{2+} 2Br^-$, qui produit le sel radical-cation insoluble et coloré profondément (HVBr) a été proposé pour les montres digitales passives. La réponse SDP (fig. 16) et la courbe intensité-temps

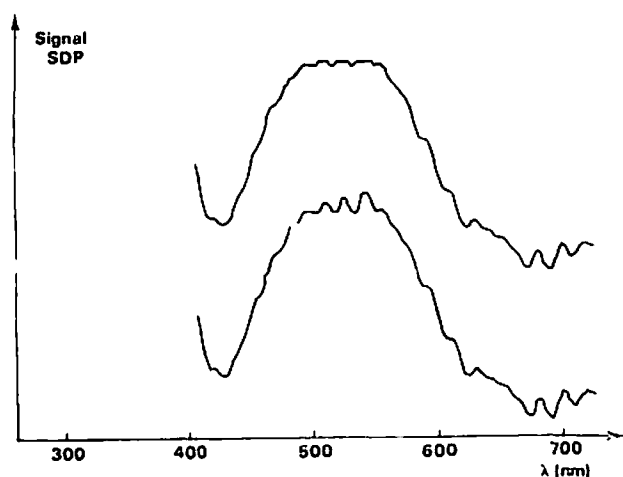


FIG. 16. — Spectre SPD du film déposé après réduction à $-0,6$ V du bromure d'heptyl viologène sur électrode de platine.

FIG. 16. — PDS spectrum of deposited film after reduction at -0.6 V of heptyl viologen bromide on Pt electrode.

pour le dépôt de HVBr montre le début de la coloration et de la réaction de décoloration avec un saut de tension lorsque HV^{2+} est réduit et que HVBr est oxydé. On peut obtenir le spectre de HVBr sur le platine après la réduction avec l'électrode en circuit ouvert. Ce spectre est essentiellement le même que le spectre obtenu après dépôt de HVBr sur une électrode

d'oxyde d'étain sur verre. Les autres études pratiquées au moyen des électrodes SDP, aussi bien que les études préliminaires de réponse piézoélectriques avec une tension modulée dans l'obscurité démontrent que cette technique est utilisable pour les investigations *in situ* des changements de la surface de l'électrode.

Enfin, bien que les méthodes spectroscopiques thermiques soient encore nouvelles, et que l'éventail des possibilités et des limites reste en grande partie non défini, elles semblent fort prometteuses en ce qui concerne l'étude des réponses des solides en contact avec un liquide ou un gaz, et elles servent de complément aux autres méthodes spectroscopiques existantes.

RÉFÉRENCES

- [1] BELL (A. G.). — *Phil. Mag.*, 1881, 11, 510.
- [2] TYNDALL (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1881, 31, 307.
- [3] ROENTGEN (W. C.). — *Phil. Mag.*, 1881, 11, 308.
- [4] ROSENCWAIG (A.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1977, 48, 1133.
- [5] ROSENCWAIG (A.). — *Anal. Chem.*, 1975, 47, 592 A.
- [6] ADAMS (M. J.), KIRKBRIGHT (G. F.). — *Analyst*, 1977, 102, 281.
- [7] GRAY (R. C.), FISHMAN (V. A.), BARD (A. J.). — *Anal. Chem.*, 1977, 49, 697.
- [8] MCCLELLAND (J. F.), KNISELEY (R. N.). — *Appl. Phys. Letts.*, 1976, 28, 467.
- [9] HARSHBARGER (W. R.), ROBIN (M. B.). — *Acc. Chem. Res.*, 1973, 6, 329.
- [10] ROSENCWAIG (A.), GERSHO (A.). — *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 64.
- [11] GRAY (R. C.), BARD (A. J.). — *Anal. Chem.* (in press).
- [12] KRAEUTLER (B.), BARD (A. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7729.
- [13] KRAEUTLER (B.), BARD (A. J.). — *Ibid.*, 1978, 100, 2239.
- [14] BRILMYER (G. H.), FUJISHIMA (A.), SANTHANAM (K. S. V.), BARD (A. J.). — *Anal. Chem.*, 1977, 49, 2057.
- [15] FUJISHIMA (A.), BRILMYER (G. H.), BARD (A. J.). — In « Semiconductor Liquid Junction Solar Cells », A. Heller, Ed., *Electrochemical Society, Inc.*, Princeton, N. H. (Proceeds Vol. 77-3), 1977, p. 172.