

- [3] Zhang F., Lit J.W.Y. // J. Opt. Soc. Am. A. 1988. V. 5. N 8. P. 1347-1355.
- [4] Богатов А.П., Елисеев П.Г., Охотников О.Г., Рахвалевский М.П., Хайретдинов К.А. // Труды ФИ АН СССР. 1986. Т. 166. С. 52-67.

Институт общей  
физики АН СССР,  
Москва

Поступило в Редакцию  
19 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 14

26 июля 1989 г.

07

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ И МЕХАНИЗМ НЕЛИНЕЙНОГО ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ

О.А. Акципетров, А.М. Бродский,  
Л.И. Дайхин, А.В. Ермушев,  
Т.В. Мурзина, А.В. Петухов,  
С.К. Сигалаев, А.М. Фунтиков

Значительный интерес к исследованию процесса генерации второй гармоники (ВГ) при отражении излучения от поверхности центросимметричной среды связан с высокой чувствительностью интенсивности нелинейно-оптического отклика к свойствам граничного слоя, возможностью исследования динамики быстропротекающих процессов и излучения границы раздела конденсированных сред [1-6]. На основе явления нелинейного электроотражения (НЭО) на границе раздела металл-жидкость [3] - зависимости интенсивности ВГ от величины приложенного к границе скачка потенциала - исследуются адсорбция молекул и ионов, зарядовое состояние поверхности и ее шероховатость [4-6]. Однако до настоящего времени не существует модели этого явления, удовлетворительно описывающей всю совокупность экспериментальных фактов. В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел на основе анализа результатов исследования НЭО на гранях (111) и (100) монокристалла серебра.

Нелинейное электроотражение наблюдалось при отражении от серебряного монокристаллического электрода  $\rho$ -поляризованного излучения одномодового YAG : Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны  $\lambda = 1064$  нм, длительностью импульса  $\tau = 10-20$  нс и плотностью мощности  $\sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>. Излучение ВГ с  $\lambda = 532$  нм выделялось монохроматором ДФС-24 и регистрировалось ФЭУ-79 и стробируемым аналого-цифровым преобразователем. Скачок потенциала  $\varphi$  накладывался на границу раздела серебро - водный раствор 0.01 М

$Na_2SO_4$  и измерялся относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения. Статическое электрическое поле  $\mathcal{E}_0$  внутри двойного слоя на границе раздела зависит от  $\varphi$  и может достигать величины  $\mathcal{E}_0 \approx 10^8$  В/см. При потенциале нулевого заряда  $\varphi = \varphi_{нз}$  поверхность металла не заряжена.

В эксперименте измерялась зависимость интенсивности  $I_{2\omega}$  отраженной ВГ от  $\varphi$  и угла поворота  $\psi$  образца относительно нормали к его поверхности. При этом на грани (111) интенсивность  $S$ -поляризованной компоненты ВГ  $I_{2\omega}^S$  от  $\varphi$  не зависит, а ее зависимость от угла  $I_{2\omega}^S(\psi) = |b_S \sin 3\psi|^2$  соответствует симметрии  $3m$  исследуемой грани монокристалла [7]. Зависимость интенсивности  $P$ -поляризованной компоненты ВГ  $I_{2\omega}^P$  от угла вращения  $\psi$  содержит наряду с анизотропной составляющей изотропную [7] и описывается феноменологической формулой

$I_{2\omega}^P(\psi) = |a + b_P \sin 3\psi|^2$  (рис. 1). При этом анизотропный коэффициент  $b_P$  имеет тот же порядок величины, что и  $b_S$ , и также не зависит от  $\varphi$ . Абсолютная величина и фаза изотропной составляющей сигнала ВГ  $a$  значительно изменяются при изменении  $\varphi$ . На грани (100) информацию об относительной фазе нелинейного изотропного отклика получить не удастся из-за высокого значения диэлектрической проницаемости серебра ( $\epsilon(\lambda = 1.06 \text{ мкм}) = -58 + i 0.6$  [8]), приводящего к малости анизотропной составляющей излучения ВГ [7]. При отрицательном заряде поверхности металла  $q < 0$  ( $\varphi < \varphi_{нз}^{(111)} = -0.7$  В) фаза  $\delta = \text{Arg}(a/b_P)$  мала, а при  $q > 0$  фаза растет и достигает значения  $\delta \approx \pi/2$ . Важно подчеркнуть, что с изменением  $\varphi$  отрицательнее  $\varphi_{нз}^{(111)}$  происходит резкое изменение формы зависимости  $I_{2\omega}^P$  от угла  $\psi$ . При  $\varphi \approx -1.3$  В кривая имеет три максимума одинаковой высоты и вид ее практически не зависит от  $\psi$ , а при  $\varphi > -1.3$  В появляются дополнительные три максимума, амплитуда которых быстро растет с ростом  $\varphi$ , что может указывать на негладкую зависимость  $a(\varphi)$ .

В работе [9] высказано предположение о существовании на границе раздела серебро-электролит собственных поверхностных состояний (ПС), причем сопровождающиеся поглощением оптического излучения переходы между ними и электронными состояниями в объеме металла проявляются в спектрах обычного (линейного) электроотражения. По-видимому, резонансные переходы такого рода существенны и в нелинейном электроотражении, причем именно они обуславливают появление сдвига фаз между изотропным и анизотропным вкладами. В данной связи интерес представляет сравнение описанных выше результатов с зависимостью  $I_{2\omega}(\varphi)$ , полученной на грани (100) монокристалла серебра (рис. 2). При  $q < 0$  ( $\varphi < \varphi_{нз}^{(100)} = -0.95$  В) величина  $I_{2\omega}$  мала и практически не зависит от  $\varphi$ , в то время как при  $q > 0$  величина  $I_{2\omega}$  возрастает на порядок. Аналогичные зависимости  $I_{2\omega}(\varphi)$  получены на грани (110) и гладкой поверхности поликристаллического серебра в различных водных электролитах [4]. Для сравнения на рис. 2

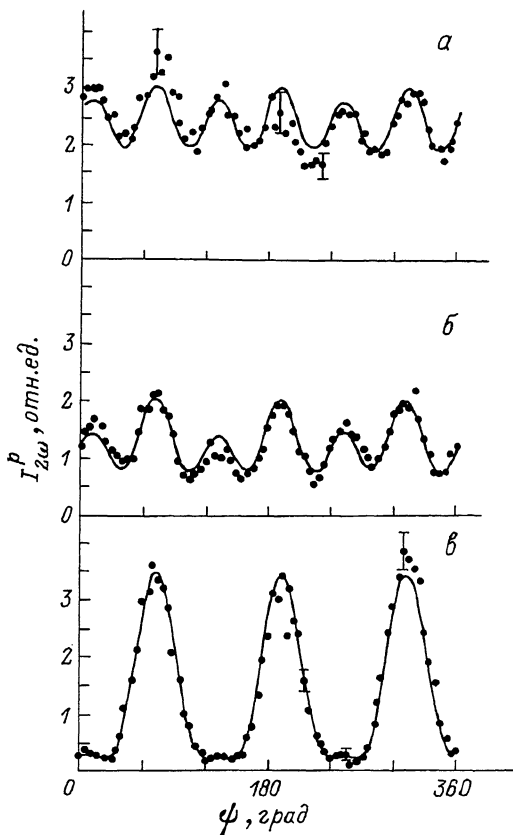


Рис. 1. Зависимости интенсивности  $p$ -компоненты ВГ  $I_{2\omega}^p$  от угла поворота  $\psi$  для грани (111) серебра. Скачок потенциала  $\varphi = -0.1$  В (а),  $-0.7$  В (б) и  $-1.3$  В (в).

показана зависимость от  $\varphi$  квадрата мнимой части изотропной составляющей излучения ВГ  $(\text{Im}a(\varphi))^2$  для грани (111) серебра. В целом можно говорить о количественном сходстве этих зависимостей, что свидетельствует о едином механизме нелинейного электроотражения на различных гранях серебра. Выделенность же потенциала нулевого заряда  $\varphi_{H3}$  в зависимостях  $I_{2\omega}(\varphi)$  указывает, по-видимому, на адсорбционную природу возникновения поверхностных состояний, существенных в НЭО. Такие ПС могут возникать на границе раздела при связывании молекул (ионов  $\text{OH}^-$ ) с поверхностью металла через атом кислорода. На возникновение ПС, лежащих на 2–4 эВ ниже уровня Ферми, при адсорбции молекул воды и кислорода на серебре указывают результаты работы [10]. При этом при  $q < 0$  такие связи разрываются, что и приводит к выделенности потенциала  $\varphi_{H3}$  в зависимостях  $I_{2\omega}(\varphi)$ .

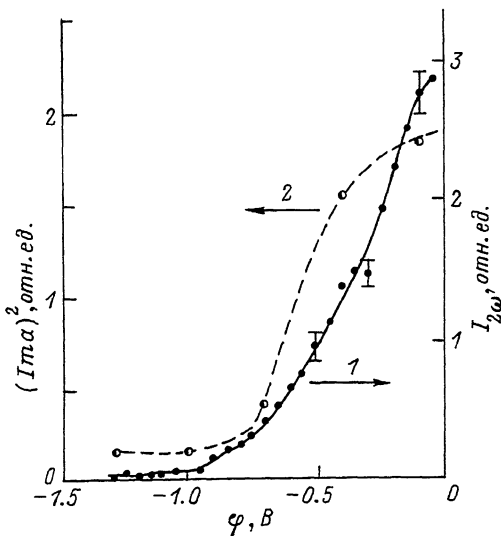


Рис. 2. Зависимости от  $\varphi$  интенсивности ВГ  $I_{2\omega}$  для грани (100) (1) и квадрата мнимой части изотропной составляющей ВГ  $(Im a)^2$  для грани (111) (2).

Указанное выше резкое (сингулярное) изменение формы кривой  $I_{2\omega}^p(\varphi)$  может указывать на наличие фазового перехода на границе раздела металл-электролит. Конкретная природа такого перехода, который может быть связан с адсорбцией или переориентацией молекул, в данном случае не существенна. Будем считать, что нелинейная восприимчивость границы раздела, определяющая величину изотропного отклика  $a$ , линейно зависит от параметра порядка  $\zeta(\varphi)$  фазового перехода при малых  $\zeta$ . Тогда интенсивность ВГ будет следующим образом зависеть от  $\zeta$ :

$$I_{2\omega}^p(\varphi, \varphi) = |a_0 + c\zeta(\varphi) + b_p \sin 3\varphi|^2. \quad (1)$$

В (1) величины  $a_0$ ,  $c$  и  $b_p$  представляют собой независимые от  $\varphi$  постоянные. Параметр порядка  $\zeta$  зависит от скачка потенциала следующим образом:

$$\zeta \sim |\varphi - \varphi_0|^\beta \quad \text{при } \varphi \geq \varphi_0$$

$$\zeta = 0 \quad \text{при } \varphi < \varphi_0,$$

где  $\varphi_0$  — потенциал, при котором происходит фазовый переход,  $\beta$  — критический индекс. В целом выражение (1) удовлетворительно описывает полученные экспериментальные результаты, если величину критического индекса  $\beta$  положить равной  $0.4 \pm 0.1$ . Такие значения  $\beta$  характерны для многих классов универсальности фазовых переходов второго рода.

Таким образом, зависимость интенсивности отраженной второй гармоники  $I_{2\omega}$  от скачка потенциала  $\varphi$  на границе раздела металл-электролит связана, по-видимому, с возникновением на границе адсорбционных поверхностных состояний. Резкое же изменение характера зависимостей интенсивности ВГ от  $\varphi$  и угла поворота  $\psi$  может быть связано с наличием фазового перехода второго рода на границе раздела.

В заключение авторы благодарят Л.В. Келдыша за помощь в постановке работы и полезные замечания.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] T o m H.W.K., M a t e C.M., Z h u X.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 5. P. 348-351.
- [2] S h a n k C.V., Y e n R., H i r l i m a n n C. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 10. P. 900-902.
- [3] L e e C.H., C h a n g R.K., B l o e m b e r g e n N. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. N 5. P. 167-170.
- [4] R i c h m o n d G.L. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. N 6. P. 571-575.
- [5] R i c h m o n d G.L. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. N 4. P. 359-363.
- [6] А к ц и п е т р о в О.А., Б а р а н о в а И.М., М и ш и н а Е.Д., П е т у х о в А.В. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 3. С. 156-161.
- [7] А к ц и п е т р о в О.А., Б а р а н о в а И.М., И л ь и н с к и й Ю.А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 1. С. 287-297.
- [8] B o u d G.T., R a s i n g Th., L e i t e J.R.R., S h e n Y.R. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 519-526.
- [9] B o e s k W., K o l b D.M. // Surface sci. 1982. V. 118. P. 613-623.
- [10] B a r t e a u M.A., M a d i x R.J. // Surface sci. 1984. V. 140. P. 108-122.

Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
6 мая 1989 г.