

## ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ В СЕРЕБРЕ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ГИГАНТСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

*О.А.Акципетров, Е.Д.Мишина, А.В.Петухов*

Наблюдалась зависимость (не обнаруженная в работе <sup>1</sup>) интенсивности поверхностно-усиленной второй гармоники от величины постоянного электрического поля.

Поверхностное усиление второй гармоники (ВГ), генерируемой при отражении света от шероховатой поверхности серебра, впервые наблюдалось Шеном и др. <sup>1, 2</sup>. Это явление тесно связано с гигантским комбинационным рассеянием света (ГКР) и вызвано возрастанием локального поля  $E_l(\omega) = L(\omega)E(\omega)$  при резонансном возбуждении поверхностных плазмонов в металле падающим излучением  $E(\omega)$ , где  $L(\omega)$  – фактор локального поля. Для шероховатой поверхности металла фактор локального поля имеет вид

$$L(\omega) = [\epsilon_M(\omega) - \epsilon_{cp}(\omega)][\epsilon_M(\omega) + \eta\epsilon_{cp}(\omega)]^{-1},$$

где  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_{cp}$  – комплексные диэлектрические проницаемости металла и окружающей среды,  $\eta \sim 10$  – коэффициент, зависящий от геометрии поверхностных неоднородностей <sup>2, 3</sup>. При резонансе излучения накачки с локальными поверхностными плазмонами  $\text{Re}[\epsilon_M(\omega) + \eta\epsilon_{cp}(\omega)] = 0$  и фактор локального поля  $L(\omega) \sim \text{Im}[\epsilon_M(\omega) + \eta\epsilon_{cp}(\omega)]^{-1}$  резонансно возрастает.

Поляризация поверхностного слоя металла при учете фактора локального поля определяется выражением

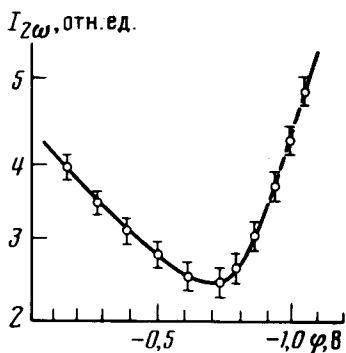
$$P(2\omega) = L(2\omega)L^2(\omega)\chi_{\text{эфф}}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)E^2(\omega),$$

где  $\chi_{\text{эфф}}^{(2)}$  – эффективная квадратичная восприимчивость металла (в том числе и квадрупольная для centrosymmetric сред). При резонансе  $L(\omega) \sim 10$ , и интенсивность ВГ при отражении от шероховатой поверхности металла  $L_{2\omega}$  возрастает на четыре порядка по сравнению с генерацией ВГ на гладкой поверхности. Такое поверхностное усиление  $I_{2\omega}$  по аналогии с ГКР можно назвать генерацией гигантской ВГ.

Постоянное электрическое поле  $E_0$ , приложенное к поверхности, изменяет  $\epsilon_M$  за счет вклада кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)E_0^2$  и тем самым изменяет величину фактора локального поля. Квадратичная восприимчивость металла также изменяется при наложении постоянного поля за счет вклада  $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)E_0$ . И то, и другое должно приводить к изменению интенсивности гигантской ВГ при наложении  $E_0$ . Такую зависимость  $I_{2\omega}$  от электрического поля можно назвать электроотражением при генерации гигантской ВГ. Однако, в работе <sup>1</sup> зависимость  $I_{2\omega}(E_0)$  не была обнаружена.

Нами исследовалось электроотражение при генерации гигантской ВГ от поверхности серебра. Контролируемая шероховатость наносилась на поверхность металла при его анодном травлении в растворе электролита КСl с концентрацией 0,1 моль/л. Плотность заряда, пропускаемого за анодный цикл, при которой коэффициент усиления интенсивности ВГ дости-

гал насыщения  $\sim 10^4$ , составляла  $q = 100 \text{ мКл/см}^2$ . Исследование поверхности серебра на электронном микроскопе показало наличие шероховатостей с характерным размером  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Постоянное электрическое поле прикладывалось к поверхности металла наложением потенциала в электролите между серебром и вспомогательным платиновым электродом. Таким способом на границе раздела металл – электролит могут быть достигнуты поля  $E_0 \sim 10^6 - 10^7 \text{ В/см}^2$ .



Зависимость интенсивности гигантской ВГ от падения потенциала  $\varphi$  на границе раздела серебро – электролит

Генерация гигантской ВГ наблюдалась при отражении излучения импульсного одномодового YAG : Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны  $\lambda = 1060 \text{ нм}$ , длительностью импульса 15 нс, плотностью энергии  $\sim 5 \text{ мДж/см}^2$ . Излучение ВГ с  $\lambda = 530 \text{ нм}$ , собираемое на входной щели монохроматора ДФС-24, регистрировалось стробируемым амплитудно-цифровым преобразователем.

На рисунке приведена зависимость  $I_{2\omega}$  от падения потенциала  $\varphi$  в слое Гельмгольца на границе раздела серебро – электролит (потенциал  $\varphi$  измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Известно, что постоянное электрическое поле  $E_0$  в слое Гельмгольца обращается в нуль при некотором значении потенциала  $\varphi_{\text{нз}}$ , называемом потенциалом нулевого заряда. Для серебра в растворе KCl  $\varphi_{\text{нз}} = -0,76 \text{ В}$ <sup>5</sup>. Значение потенциала  $\varphi_{\text{min}}$ , при котором наблюдается минимум интенсивности гигантской ВГ, хорошо согласуется с величиной  $\varphi_{\text{нз}}$ . При увеличении  $\Delta\varphi = |\varphi - \varphi_{\text{нз}}|$  поле  $E_0$  в слое Гельмгольца возрастает, достигая при  $\Delta\varphi \sim 1 \text{ В}$  величин  $\sim 10^7 \text{ В/см}$ , что и приводит к возрастанию  $I_{2\omega}$ .

Ионная обкладка двойного электрического слоя на границе раздела металл – электролит может давать вклад в  $I_{2\omega}$  наряду с поверхностным слоем металла. Зависимость  $I_{2\omega}$  от поля  $E_0$ , по-видимому, в основном определяется вкладом металла из-за больших значений  $\chi^{(3)}$  для серебра<sup>6</sup>, однако, асимметрия кривой  $I_{2\omega}(\varphi)$  относительно  $\varphi_{\text{нз}}$  может быть связана с вкладом слоя Гельмгольца, который имеет разное строение для  $\varphi < \varphi_{\text{нз}}$  и  $\varphi > \varphi_{\text{нз}}$ . Интерференция нелинейных вкладов составных частей двойного электрического слоя может сдвигать положение минимума зависимости  $I_{2\omega}(\varphi)$ , что необходимо учитывать при измерении  $\varphi_{\text{нз}}$  по методу генерации гигантской ВГ.

Таким образом, нами впервые наблюдалось электроотражение при генерации поверхностно-усиленной ВГ. На основе этого явления предложен нелинейно-оптический метод измерения потенциала нулевого заряда металла.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша за постановку работы и полезные обсуждения.

#### Литература

1. Heinz T.F., Chen C.K., Ricard D., Shen Y.R. Chem. Phys. Lett., 1981, 83, 1.
2. Chen C.K., de Castro A.R.B., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 145.
3. Adrian F.J. Chem. Phys. Lett., 1981, 78, 45.
4. Bucman A.B., Bashara N.M. Phys. Rev., 1968, 174, 719.

*Шлепков А.В., Севастьянов Э.С. Электрохимия.*, 1978, 14, 287.

*Levenson M.D., Bloembergen N. Phys. Rev.*, 1974, 10B, 4447.

сковский государственный университет

М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию

6 мая 1983 г.

---