

МНОГОФОТОННАЯ ФОТОЭМИССИЯ ИЗ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ

Л.И. Коршунов, В.А. Бендерский, В.И. Гольданский, Я.М. Золотовицкий

В [1] впервые исследован внешний фотоэффект из серебра в вакуум под действием гигантского импульса рубинового лазера. Однако наблюдение многофотонных процессов в твердых телах осложнено побоч-

ными явлениями разогрева, термоэмиссии и разрушения материала. Удобным объектом для идентификации многофотонного фотоэффекта является фотоэлектрохимическая система электрод-раствор, в частности, ртутный капельный электрод — фотохимически неактивный электролит. Постоянное обновление поверхности и отвод тепла раствором сводят побочные процессы только к появлению фототоков, обусловленных изменением плотности заряда в двойном электрическом слое при импульсном разогреве и его последующей релаксацией. Фототоки разогрева, как нами было показано ранее [2], на отрицательно заряженной поверхности ртути отличаются от эмиссионных токов знаком. Кроме указанного методического преимущества, теория фотоэмиссии из металла в раствор, развитая в [3], показывает непосредственную связь характеристик фотоэмиссии со свойствами поверхности металлов и строением двойного электрического слоя, поскольку, в отличие от границы металл-вакуум, на границе металл-раствор происходит основное падение потенциала. Ниже приведено уравнение поверхностного фототока для n -фотонного процесса эмиссии из металла в раствор электролита [3]:

$$I_n = A_0 \frac{2\hbar^2}{5k^2 \omega_0^{1/2}} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^{n-1} \chi_n (n\omega - \omega_0)^{5/2}, \quad (1)$$

где A_0 — постоянная Зоммерфельда, ω — частота света, ω_0 — пороговая частота фотоэффекта при потенциале нулевого заряда, χ_n — безразмерная функция, определяемая свойствами металла и границы раздела, $\chi_n \sim L^n$, где L — интенсивность света. При поляризации электрона на величину ϕ работа выхода электрона из металла в электролит изменяется на величину $e\phi$.

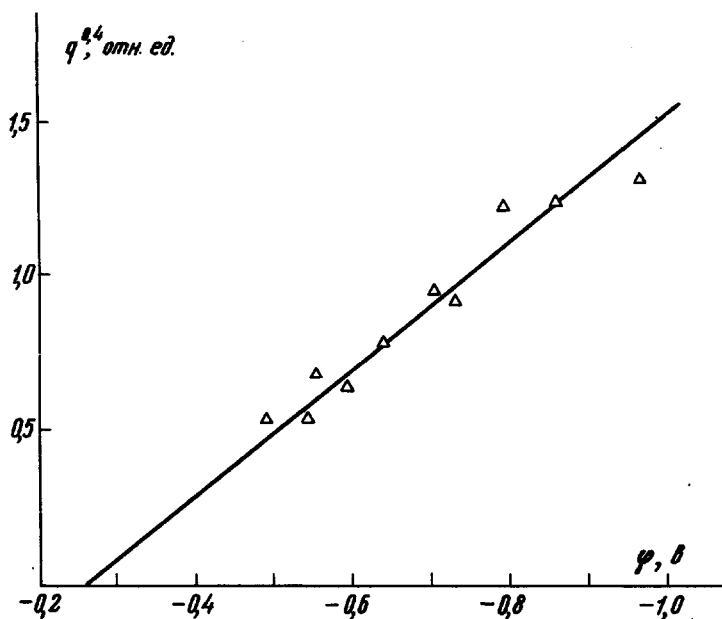
В нашей предыдущей работе путем измерения однофотонного фотоэффекта для работы выхода из ртути в водный раствор была получена величина $3,3 \pm 0,15$ эВ при потенциале нулевого заряда металла [3]. В настоящей работе впервые обнаружена многофотонная эмиссия из ртути в раствор. Для устранения обратного тока эмиттированных светом электронов (из раствора в электрод) в раствор вводятся эффективные акцепторы электронов, например, протоны. Все эксперименты в работе проведены в 0,1 н (нормальной) хлорной кислоте. При этом обратный ток практически отсутствует, и величина эмиттированного заряда равна фототоку, подчиняющемуся [1], умноженному на длительность освещения.

Для исследования многофотонного фотоэффекта были использованы лазеры рубиновый ($\hbar\omega = 1,785$ эВ) и неодимовый ($\hbar\omega = 1,18$ эВ). Для рубинового лазера $2\hbar\omega = 3,57$ эВ, т.е. двухфотонная эмиссия электронов в раствор должна начинаться с $\phi = 0,2$ в относительно точки нулевого заряда (т.н.з.).* Для неодимового лазера $2\hbar\omega = 2,36$ эВ; $3\hbar\omega = 3,54$ эВ, т.е. двухфотонная эмиссия должна начинаться с $\phi = -1$ в, а трехфотонная эмиссия — с $\phi = 0,2$ в.

Рубиновый лазер имел энергию вспышки около 1 дж, а неодимовый — около 2 дж при длительностях вспышки 100 мксек. Луч лазера с помощью длиннофокусной линзы ($F = 94$ мм) фокусировался на поверхность

ртутной капли. Сигнал, пропорциональный интегралу фототока, регистрировался осциллографом С1-17 с измерительного сопротивления, включенного последовательно с ячейкой [2].

Исследовалась зависимость фототока от интенсивности излучения лазера и потенциала электрода. Для рубинового лазера $I \sim L^2$, а потенциальная зависимость фототока спрямлялась в координатах $I^{0,4}$, ϕ



Вольтамперная характеристика двухфотонной эмиссии децинормального HClO_4 . ϕ — потенциал насыщенного каломельного электрода

аналогично однофотонным процессам [2,3] (рисунок). Рассчитанная работа выхода $h\omega_0$ близка к 3,3 эв величине, полученной для однофотонных процессов. Для неодимового лазера зависимость фототока от интенсивности излучения соответствует $I \sim L^{2,7+3}$ вплоть до $\phi = -0,5 \text{ в}$ (при более отрицательных потенциалах начинается выделение водорода на ртути). Для рубинового лазера заряд, эмиттированный из электрода в т.н.э., равен $3 \cdot 10^{-8} \text{ кул/см}^2$ и возрастает до $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ кул/см}^2$ при $\phi = -0,3 \text{ в}$. Для неодимового лазера заряд, эмиттированный при $\phi = -0,3 \text{ в}$, составляет $8 \cdot 10^{-9} \text{ кул/см}^2$.

По теории фотоэффекта из металлов [4] для двух- и трехфотонных процессов $I_2 \sim 10^{-21} E^4 \text{ а/см}^2$, $I_3 \sim 10^{-44} E^6 \text{ а/см}^2$, где E — напряженность поля излучения лазера в в/см . ($I = q/\Delta t$, где q — эмиттированный заряд, Δt — длительность импульса).

Поскольку оценка пиковых интенсивностей осложнена пичковостью импульсов лазеров, они были определены с точностью до порядка. С ука-

занной точностью полученные численные коэффициенты совпадают с теорией.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику Н.Г.Басову, Н.Б.Делоне и А.З.Грасюку за помощь при создании лазерной установки, на которой были выполнены описанные здесь эксперименты.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
9 октября 1967 г.

Литература

- [1] Gy. Farkas, Zs. Naray, P.Varga. Preprint Hungarian Academy of Science, Inst. for Physics, KFKI 16/1966.
- [2] Л.И.Коршунов, Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский. Электрохимия, ЖЭТФ, 54, № 1, 1968 (в печати).
- [3] А.М.Бродский, Ю.Л.Гуревич. Электрохимия, 3, № 11, 1967.
- [4] Ф.В.Бункин, М.В.Федоров. ЖЭТФ, 48, 1341, 1965.

* Все потенциалы, приведенные выше, отнесены к т.н.э.