

**МЕХАНИЗМ ФОТОАКТИВАЦИИ И ЗАКОН БУНЗЕНА – РОСКО  
В ГИГАНТСКОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ  
И ГИГАНТСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКЕ**

*O.A.Акципетров, Е.Д.Мишина<sup>1)</sup>,*

*T.B.Мурзина, A.B.Петухов, A.L.Петухова*

Экспериментально установлен механизм явления фотоактивации гигантских нелинейно-оптических процессов на шероховатой поверхности серебра. Показано, что фотоактивация гигантской второй гармоники подчиняется закону Бунзена – Роско.

---

<sup>1)</sup> Московский институт радиотехники, электроники и автоматики.

Интенсивность гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) и гигантской второй гармоники (ВГ) может быть увеличена более чем на порядок освещением поверхности металла во время нанесения шероховатости электрохимическим (анодным) травлением. Это явление, названное фотоактивацией (ФА), впервые наблюдалось для ГКР в работе <sup>1</sup>, а для гигантской ВГ было обнаружено в работе <sup>2</sup>. Для понимания природы явления ФА необходимо обратиться к механизмам усиления на поверхности нелинейно-оптических процессов <sup>3</sup>. Основным в усилении ГКР считается дальнейшее действие электромагнитный механизм возрастаия поля накачки  $E(\omega)$  при возбуждении в гранулах шероховатости локализованных поверхностных плазмонов, обеспечивающий увеличение интенсивности КР для адсорбированных молекул на четыре порядка. Кроме того существует близкодействующий молекулярно-химический механизм, связанный с изменением КР-поляризуемости молекул при их адсорбции и обеспечивающий дополнительное усиление  $\text{ГКР} \sim 10 \div 10^2$ . Этот механизм заключается в образовании на поверхности при ее электрохимическом травлении металлогорганических комплексов типа адсорбированная молекула / адатом металла, имеющих в электронном спектре в видимом диапазоне полосу переноса заряда. Однако на вопрос о том, на какой из этих механизмов влияет подсветка, однозначного ответа нет. Фотоактивация ГКР объясняется либо изменением шероховатости (электромагнитный механизм ФА) <sup>4</sup>, либо изменением поверхности плотности комплексов с переносом заряда (КПЗ)  $N_{\text{КПЗ}}$  при освещении (молекулярно-химический механизм ФА) <sup>5</sup>. Дело в том, что, исследуя фотоактивацию ГКР (а именно этому посвящены все работы по ФА), трудно разделить эти механизмы, так как в интенсивность гигантского КР

$$I_{\text{КР}} \sim N_{\text{КПЗ}} \alpha_{\text{эфф}}^2 L^4(\omega) E^2(\omega)$$

всегда входит комбинация  $N_{\text{КПЗ}}$ , эффективной КР-поляризуемости комплексов  $\alpha_{\text{эфф}}$ , учитывающей появление полосы переноса заряда, и фактора локального поля  $L(\omega)$ , учитывающего возбуждение поверхностных плазмонов.

Иначе обстоит дело с гигантской ВГ. Поляризация приповерхностного слоя на частоте ВГ имеет вид:

$$P(2\omega) \sim (\chi_M^{(2)} + N_{\text{КПЗ}} \gamma_{\text{эфф}}^{(2)}) L(2\omega) L^2(\omega) E^2(\omega),$$

где  $\chi_M^{(2)}$  – нелинейная восприимчивость металла;  $\gamma_{\text{эфф}}^{(2)}$  – эффективная гиперполяризуемость молекул адсорбата с учетом полосы переноса заряда. Поляризация  $P(2\omega)$ , а значит и интенсивность ВГ, не обращаются в нуль при  $N_{\text{КПЗ}} = 0$ . Именно это позволяет разделить влияние подсветки на электромагнитный и молекулярно-химический механизмы.

Механизм ФА исследовался нами на чистом (0,9999) поликристаллическом серебре, помещенном в электрохимическую ячейку с водным раствором KCl в концентрации 0,1 моль/л, к которому мог добавляться пирдин ( $C_5H_5N$ ) в концентрации 0,05 моль/л. Гигантская ВГ возбуждалась излучением импульсного YAG : Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны  $\lambda_L = 1064$  нм, гигантское КР возбуждалось излучением аргонового лазера с  $\lambda_L = 514,5$  нм. Область возбуждения ВГ и ГКР на поверхности серебра подсвечивалась во время анодного травления излучением Ar<sup>+/Kr<sup>+</sup>-лазера с различной плотностью мощности  $W_\Pi$  и длиной волны  $\lambda_\Pi$ .</sup>

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов фотоактивации гигантской ВГ  $K_{2\omega}^\Phi = I_{2\omega}(W_\Pi)/I_{2\omega}^0$  и гигантского КР  $K_{\text{КР}}^\Phi = I_{\text{КР}}(W_\Pi)/I_{\text{КР}}^0$  от параметров подсветки  $W_\Pi$  и  $\lambda_\Pi$ , где  $I_{2\omega}(W_\Pi), I_{\text{КР}}(W_\Pi)$  – фотоактивированные и  $I_{2\omega}^0, I_{\text{КР}}^0$  – темновые интенсивности ВГ и ГКР. В целом можно говорить о количественном сходстве этих зависимостей, что свидетельствует об единой природе фотоактивации ГКР и гигантской ВГ.

В наших экспериментах можно было в широких пределах менять величину  $N_{\text{КПЗ}}$ . Поверхностная плотность адатомов максимальна во время травления для  $\varphi = +0,15$  В, она существенно убывает при выходе из анодного цикла для  $\varphi \gtrsim 0$  В и спадает практически до нуля для  $\varphi \sim -0,7$  В. Добавляя пирдин в электролит при различных  $\varphi$ , можно менять  $N_{\text{КПЗ}}$

вплоть до полного исключения молекулярно-химического механизма. На рис. 2 приведены зависимости  $K_{2\omega}^\Phi(\varphi)$  при добавлении пиридина до (кривая 1) и после (кривая 2) анодного травления. Уменьшение коэффициента ФА в 8÷10 раз при добавлении пиридина после травления, когда плотность адатомов, а следовательно и  $N_{\text{КПЗ}}$ , мала, указывает на важность процесса комплексообразования для явления фотоактивации.

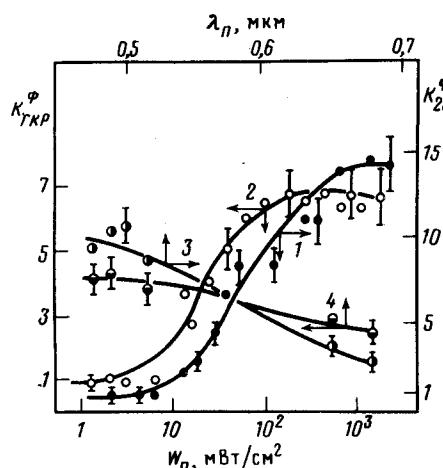


Рис. 1. Зависимости коэффициентов фотоактивации гигантской ВГ и ГКР от плотности мощности (1, 2) и длины волны (3, 4) подсветки. Для 1, 2  $\lambda_\Pi = 488,0$  нм, для 3, 4  $W_\Pi \sim 150$  мВт/см<sup>2</sup>

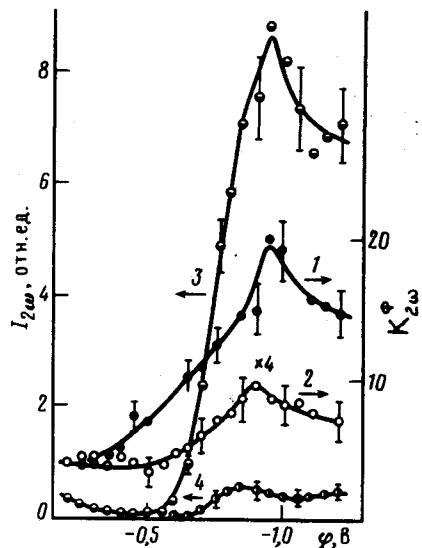


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости коэффициента фотоактивации гигантской ВГ от потенциала, измеренного относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Пиридин добавлен до травления (1) и после травления при  $\varphi = -0,2$  В (2) (масштаб 2 увеличен в четыре раза). Кривая 1 получена как отношение интенсивности ВГ для фотоактивированного (3) и темнового (4) анодных циклов

В следующем эксперименте фотоактивированный и темновой циклы проводились в чистом растворе KCl без добавления пиридина. В этом случае  $N_{\text{КПЗ}} \cong 0$  и подсветка может влиять в основном на шероховатость. Измеренное значение  $K_{2\omega}^\Phi = (1 \pm 0,2)$ , т.е. фотоактивация отсутствует. Для устранения всех адсорбционных эффектов на границе раздела серебро / жидкость и выделения вклада ФА в изменение шероховатости, серебро после проведения анодного цикла (фотоактивированного и темнового) вынималось из электрохимической ячейки. После длительной промывки поверхности гигантская ВГ исследовалась на воздухе. И в этом случае  $K_{2\omega}^\Phi = (1 \pm 0,2)$ , что исключает влияние подсветки на процесс нанесения шероховатости. Подчеркнем, что два последних эксперимента, в которых органический адсорбат на поверхности отсутствовал, невозможны в ГКР.

Суммируя результаты, можно сделать вывод о молекулярно-химическом механизме явления ФА: подсветка поверхности при анодном цикле увеличивает поверхностную плотность КПЗ.

Было показано, что фотоактивация гигантской ВГ в некотором диапазоне  $W_\Pi$  подчиняется закону Бунзена – Роско. Для значений  $W_\Pi$ , взятых на участке возрастания зависимости  $I$  (рис. 1), коэффициент  $K_{2\omega}^\Phi$  пропорционален экспозиции  $H = W_\Pi \cdot t$ , причем  $W_\Pi$  и время облучения  $t$  входят взаимозаменимо (ранее в работе<sup>2</sup> закон Бунзена – Роско был установлен для фотоактивации ГКР). Оказалось, что в насыщении, где  $K_{2\omega}^\Phi$  не зависит от  $W_\Pi$ , наблюдается линейный рост коэффициента ФА от времени облучения, что может быть связано с диффузионными процессами в приповерхностной области электролита и требует дальнейших исследований.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша за помощь в организации исследований и полезные обсуждения результатов.

## Литература

1. Wetzel H., Pettinger B., Wenning U. Chem. Phys. Lett., 1980, 75, 173.
2. Акципетров О.А., Мишина Е.Д. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 442.
3. Гигантское комбинационное рассеяние (пер. с англ. под ред. В.М.Аграновича) М.: Мир, 1984.
4. Macomber S.H., Furtak T.E., Devine T.M. Chem. Phys. Lett., 1982, 90, 439.
5. Barz F., Gordon J.G., Philpott M.R., Weaver M.J. Chem. Phys. Lett., 1982, 91, 291.

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
20 марта 1987 г.