

ФОТОАКТИВАЦИЯ ГИГАНТСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ И ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

О.А.Акцияетров, Е.Д.Мишина

Обнаружено явление фотоактивации гигантской второй гармоники. Для фотоактивации гигантского комбинационного рассеяния света установлен закон взаимозаменяемости.

Генерация гигантской второй гармоники (ВГ) и гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР) – поверхностные нелинейно-оптические явления, заключающиеся в значительном (на 4 – 6 порядков) возрастании на шероховатой поверхности металла интенсивности излучения отраженной ВГ и сечения КР света для адсорбированных молекул^{1, 2}. Такое усиление нелинейно-оптических процессов имеет, по-видимому, общую природу и связано с возрастанием на поверхности локального поля накачки вследствие возбуждения в металле поверхностных плазмонов¹.

Для молекул пиридина (C_5H_5N), адсорбированных на серебре, наблюдалось явление фотоактивации ГКР^{3, 4}. Интенсивность линий ГКР возрастала в 3 – 6 раз после освещения поверхности серебра во время цикла анодного травления, проведение которого необходимо для нанесения шероховатости. Если механизмы усиления гигантской ВГ и ГКР имеют общую природу, связанную с резонансным возрастанием локального поля, то подобное явление должно наблюдаться и при генерации гигантской ВГ.

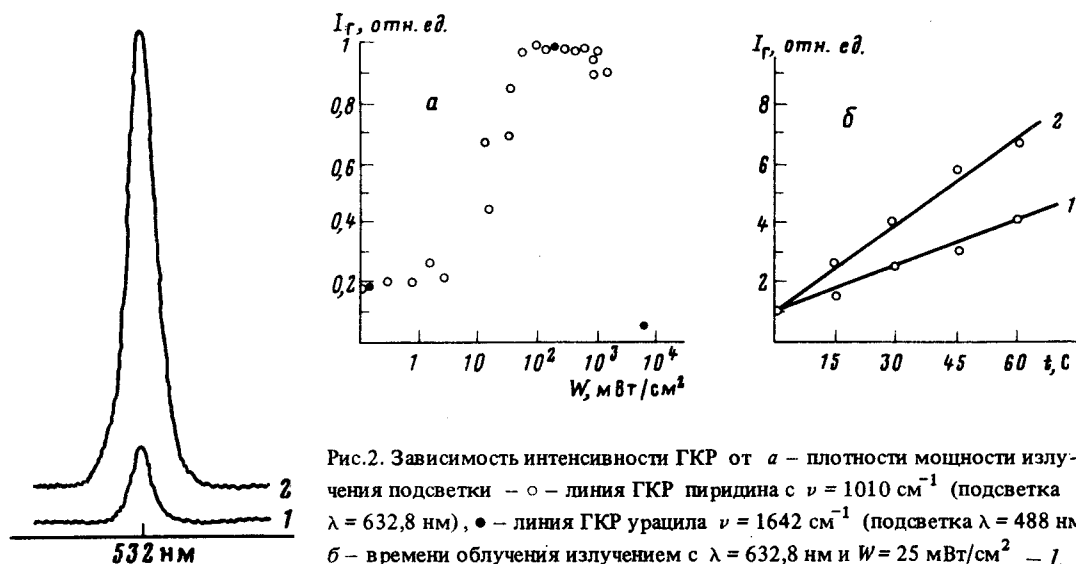


Рис.2. Зависимость интенсивности ГКР от а – плотности мощности излучения подсветки — о — линия ГКР пиридина с $\nu = 1010$ cm^{-1} (подсветка $\lambda = 632,8$ нм), • — линия ГКР урацила $\nu = 1642$ cm^{-1} (подсветка $\lambda = 488$ нм); б — времени облучения излучением с $\lambda = 632,8$ нм и $W = 25$ мВт/см² — 1, $W = 50$ мВт/см² — 2 для линии ГКР пиридина с $\nu = 1010$ cm^{-1}

Рис.1. Зависимость интенсивности гигантской ВГ от освещения поверхности при анодном травлении. Сигнал гигантской ВГ при темновом нанесении шероховатости — 1, при освещении серебра излучением с $\lambda = 632,8$ нм, $W = 100$ мВт/см² — 2

Нами исследовалась фотоактивация гигантской ВГ при генерации на поверхности серебра в растворе электролита KCl с концентрацией 0,1 моль/л при добавлении 0,05 моль/л пири-

дина. Для нанесения шероховатости проводился цикл анодного травления с плотностью заряда $q = 100 \text{ мКл/см}^2$, во время которого поверхность металла освещалась непрерывным лазерным излучением с плотностью мощности $W \sim 50 - 100 \text{ мВт/см}^2$ в диапазоне длин волн λ от 441,6 нм до 632,8 нм. Генерация гигантской ВГ наблюдалась при отражении излучения с $\lambda = 1060 \text{ нм}$ одномодового YAG : Nd³⁺-лазера с модулированной добротностью при плотности мощности $\sim 0,1 \text{ МВт/см}^2$. Система регистрации излучения гигантской ВГ с $\lambda = 530 \text{ нм}$ подобна ⁵.

На рис.1 приведены спектрограммы сигнала гигантской ВГ для двух условий нанесения шероховатости. В одном случае анодное травление проводилось в темноте (кривая 1), в другом — при лазерной подсветке (кривая 2). Из сравнения интенсивностей ВГ $I_{2\omega}$ следует, что коэффициент поверхностного усиления ВГ вследствие фотоактивации возрастает в 5 — 7 раз по сравнению с коэффициентом усиления при темновом цикле. Облучение поверхности металла при анодном травлении приводит к возрастанию $I_{2\omega}$ для подсветки во всем указанном выше диапазоне λ .

Фотоактивация ГКР исследовалась в тех же условиях, что и фотоактивация гигантской ВГ. Спектр ГКР пиридина возбуждался излучением He — Ne-лазера с $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ и мощностью 40 МВт. Система регистрации сигнала комбинационного рассеяния I_{Γ} состояла из двойного монохроматора ДФС-24, охлаждаемого ФЭУ-79 и системы счета фотонов.

Зависимость $I_{\Gamma}(W)$ интенсивности линии ГКР колебания $\nu = 1010 \text{ см}^{-1}$ молекулы пиридина от плотности мощности излучения подсветки во время нанесения шероховатости приведена на рис.2, а. Эта зависимость имеет пороговый характер: фотоактивация наступает при $W \gtrsim 10 \text{ мВт/см}^2$, затем идет участок линейного роста коэффициента усиления ГКР и участок насыщения. При $W \gtrsim 5 \cdot 10^3 \text{ мВт/см}^2$ наблюдается деактивация ГКР — интенсивность рассеяния падает ниже уровня сигнала при темновом нанесении шероховатости. Частотная зависимость фотоактивации ГКР аналогична зависимости для активации гигантской ВГ. Освещение поверхности ИК излучением с $\lambda = 1060 \text{ нм}$ не приводит к фотоактивации ГКР.

Для двух значений плотности мощности подсветки на линейном участке кривой $I_{\Gamma}(W)$ были получены зависимости I_{Γ} от времени освещения поверхности при анодном травлении (рис.2, б). Линейный характер зависимости $I_{\Gamma}(t)$ и связь наклона прямых с плотностью мощности подсветки показывает, что фотоактивация ГКР определяется величиной экспозиции $H = Wt$, причем W и t входят равноправно, т.е. справедлив закон взаимозаменяемости.

Фотоактивация ГКР не селективна по адсорбированным молекулам и наблюдалась не только для пиридина, но и для ГКР на молекулах уридина и урацила.

Исследование поверхности серебра на растровом электронном микроскопе не показало заметных изменений в морфологии поверхности (с масштабом шероховатости 500 — 1000 Å), фотоактивированной при $W \sim 50 \text{ мВт/см}^2$, по сравнению с морфологией поверхности при темновом нанесении шероховатости. Такие изменения наблюдались в ⁶ при значениях W на три порядка больших, чем линейный участок кривой фотоактивации (рис.2, а). Влияние подсветки на крупномасштабную ($\sim 1000 \text{ Å}$) неоднородность вызывает, по-видимому, деактивирующий эффект, а фотоактивация связана с субмикроскопической ($< 100 \text{ Å}$) структурой поверхности самих эллипсоидов шероховатости. Такой структурой может определяться время жизни локальных поверхностных плазмонов, а значит и острота резонанса локального поля.

Таким образом, нами впервые наблюдалось явление фотоактивации гигантской ВГ. Для фотоактивации ГКР установлен закон взаимозаменяемости, а также двусторонний пороговый характер эффекта для малых и больших значений интенсивности подсветки.

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

Литература

1. *Chen C.K., de Castro A.R.B., Shen Y.R.* Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 145.
2. *Birke R.L., Lombardi J.R., Gersten J.I.* Phys. Rev. Lett., 1979, 43, 71.
3. *Macomber S.H., Furtak T.E., Divine T.M.* Chem. Phys. Lett., 1982, 90, 439.
4. *Акципетров О.А., Бартенев В.Я., Мишина Е.Д., Петухов А.В.* Квантовая электроника, 1983, 10, 1113.
5. *Акципетров О.А., Мишина Е.Д., Петухов А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 592.
6. *Chen T.T. et al.* Chem. Phys. Lett., 1982, 91, 494.

Московский

государственный университет

им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию

15 сентября 1983 г.
