

## ОБНАРУЖЕНИЕ ГИГАНТСКОГО УСИЛЕНИЯ ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (ГКР) ОТ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЧАСТИЦАХ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА

А.В.Баранов, Я.С.Бобович

С помощью обычной техники зарегистрированы спектры ГКР от двух родаминов и кристаллического фиолетового, адсорбированных на серебре. Отмечается весьма большая интенсивность спектров, что, в частности, ставится в связь с одновременными резонансами для одно- и двухквантовых переходов. Обсуждаются разные механизмы процесса. Такие же эффекты наблюдаются на несмещенной частоте.

Процесс ГКР состоит в виртуальном суммировании двух фотонов падающего излучения с рассеянием фотона другой частоты. Следовательно, в отличие от обычного КР- это трехфотонный процесс, чем определяются своеобразие правил отбора и его крайне низкая эффективность. В ряде случаев в ГКР, в частности, обнаруживаются такие переходы, которые запрещены как в обычном КР, так и в ИК поглощении. Поэтому спектры ГКР несут новую информацию о веществе.

Одним из важных источников резкого повышения эффективности ГКР могут быть резонансные условия его возбуждения. При этом нельзя упускать из виду принципиальную возможность реализации двойных резонансов, когда в полосы собственного поглощения системы одновременно попадают квант накачки и квант с удвоенной частотой. Такая ситуация, по-видимому, имеет место в некоторых системах, образованных молекулами красителей, адсорбированных на частицах коллоидного серебра. В этом случае можно еще рассчитывать на дополнительное усиление излучения локальными плазмонами, присущими таким частицам.

Исследовались родамины и кристаллический фиолетовый, введенные в гидрозоль серебра, приготовленный по прописи в <sup>1</sup>. Типичные концентрации веществ  $10^6$  М. Накачкой служило излучение с длиной волны 1064 нм лазера на кристалле  $YAlG : Nd^{3+}$  (ЛТИ-502). Частота следования импульсов 10 кГц, пиковая мощность до 10 кВт. Спектры ГКР наблюдались вблизи линии 532 нм. Спектры сравнения (т.е. обычного КР) возбуждались излучением второй гармоники накачки, полученным с помощью кристалла йодата лития, помещенного внутрь резонатора. Остальные условия эксперимента такие же, как и в работах <sup>1, 2</sup>.

На рис.1 приведены участки спектров ГКР (а) и КР (б) родамина-6G. Сходная картина получена и для родамина-3B. Молекулы обоих веществ отличаются низкой симметрией, в связи с чем спектры „а” и „б” имеют ряд общих линий. Вместе с тем хорошо видны и их существенные различия, а именно: неодинаковое распределение интенсивностей, разный набор линий и небольшие смещения и уширение некоторых из них. Например, переход от спектра „а” к спектру „б” в обоих случаях сопровождается возбуждением двух новых интенсивных линий  $\sim 1670$  и  $\sim 770$   $см^{-1}$ .

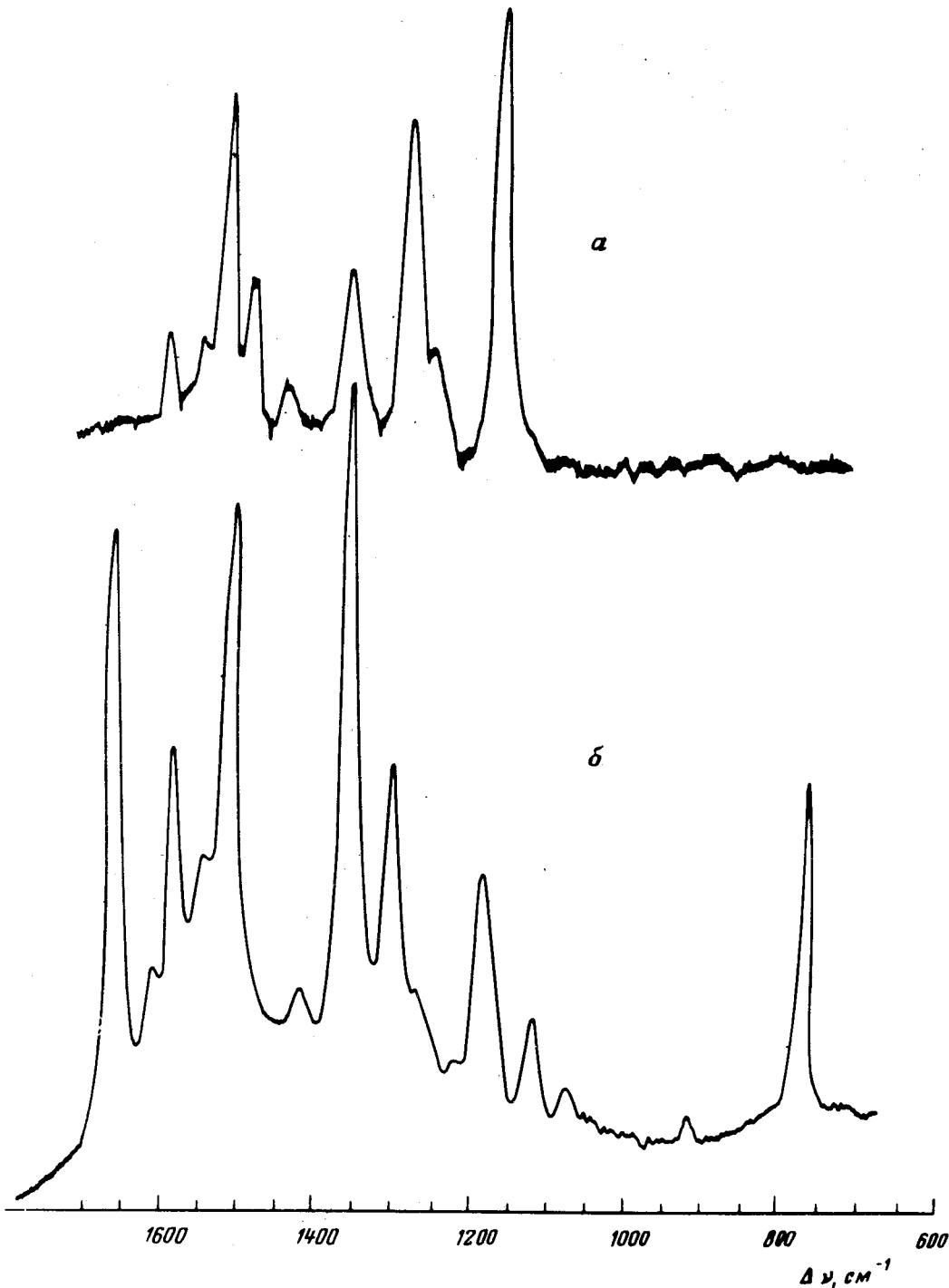


Рис.1. Спектры: *a* – ГКР и *б* – КР родамина-6G, адсорбированного на серебре. Соответственно возбуждение 1064 и 532 нм, средняя мощность 10 Вт и 100 мВт, концентрация  $10^{-6}$  М и  $10^{-7}$  М; щели  $6 \text{ см}^{-1}$ ;  $\tau = 2 \text{ с}$

Исследование кристаллического фиолетового представило специальный интерес потому, что его молекулам формально можно приписать довольно высокую симметрию ( $D_{3h}$ ), которая позволяет ожидать малого сходства его спектров ГКР и КР. Эксперимент, однако, показал обратное. Как видно из рис.2, оба спектра похожи один на другой еще в большей мере, чем в случае родаминов. Отсюда следует, что адсорбированные молекулы кристаллического фиолетового в действительности практически лишены каких-либо элементов симметрии, чему

сопоставить выход бензольных колец из общей плоскости, т.е. их поворот вокруг связей  $C \cdots C$  с участием центрального атома углерода.

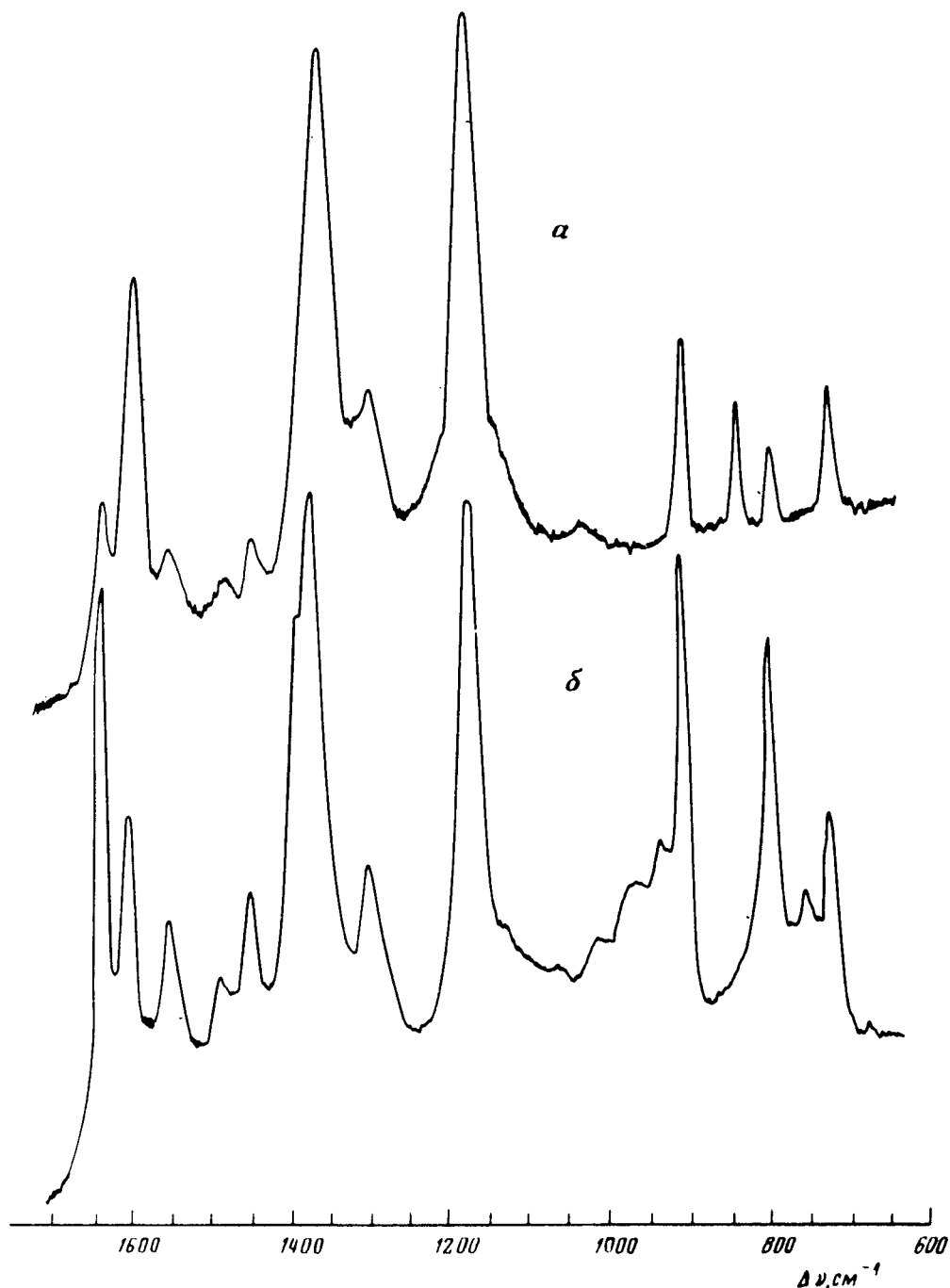


Рис.2. Спектры: *a* – ГКР и *б* – КР кристаллического фиолетового, адсорбированного на серебре. Условия получения как на рис.1

Таким образом, из сравнительного анализа данных по ГКР и КР адсорбированных молекул можно почерпнуть содержательную информацию об их истинной симметрии и особенностях структуры.

Нами установлено, что добавление к гидрозолью серебра даже весьма малого количества красителя в разной степени видоизменяет спектр поглощения раствора. Это особенно отчетливо проявляется в случае кристаллического фиолетового. На рис.3 видно появление допол-

нительного поглощения, простирающегося вплоть до длин волн около 1200 нм. Благодаря этому излучения накачки и ее второй гармоники оказываются одновременно в зоне поглощения, что и создает условия для двойного резонанса в акте ГКР. При этом сечение ГКР может увеличиться не менее чем в  $10^5$ – $10^6$  раз.

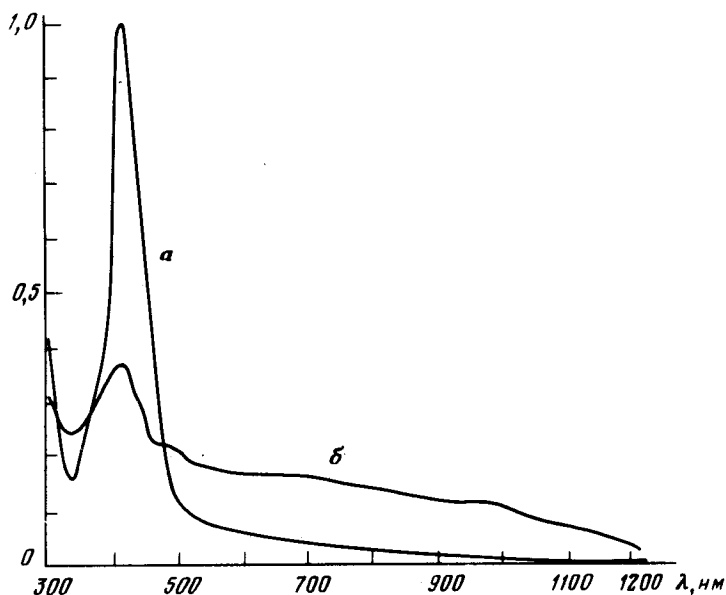


Рис. 3. Спектры поглощения: *a* – исходного золя серебра и *б* – золя с адсорбированным на нем кристаллическим фиолетовым.  $C = 10^{-6}$  М

По-видимому, с эффектом весьма резкого уширения полосы поглощения в системе „молекула – металл” также связано усиление излучений накачки, второй гармоники и самих линий ГКР локальными поверхностными плазмонами в частицах серебра. Рассмотрение таких процессов наряду с оценками их эффективности содержится в работах <sup>3, 4</sup>.

Что касается природы и механизмов уширения полос поглощения, то на этот счет можно высказать два предположения. В одном из них учитывается смешение возбужденных электронных состояний, свойственных изолированным молекулам, с поверхностными плазмонами металла при адсорбции на нем этих молекул – возможный процесс, носящий довольно универсальный характер <sup>5</sup>. Другое предположение основано на известном факте, что при добавлении в гидрозоль некоторых веществ происходит коагуляция частиц металла, влекущая за собой смещение поглощения раствора в сторону больших длин волн. Очевидно, что этот механизм уширения специфичен для лабильных жидких систем. На данном этапе работы мы не в состоянии отдать предпочтение какой-либо из рассмотренных точек зрения.

Помимо спектров ГКР нами исследовано поведение линии рассеяния на удвоенной частоте (532 нм) в ряду чистый гидрозоль и гидрозоль + различные красители. Установлено, что добавление родаминов В, полу-В и 110, не дающих спектров ГКР, приводит к усилению этой линии (по отношению к чистому гидрозолью) примерно в пять раз. До 100 раз увеличивается интенсивность линии в растворах родаминов-6G и 3В. Но наибольший эффект, доходящий до пяти порядков величины, наблюдается в экспериментах с кристаллическим фиолетовым. В последнем случае преобразованное излучение хорошо видно глазом. Параллелизм между ходом интенсивности ГКР и линии 532 нм нам не кажется удивительным, поскольку оба ответственных за них процесса одинаковым образом зависят от остроты двойных резонансов.

В заключение заметим, что круг объектов исследования может быть существенно расширен за счет применения для регистрации спектров более подходящей техники, например, основанной на многоканальных приемниках <sup>6, 7</sup>.

#### Литература

1. Баранов А.В., Бобович Я.С. Оптика и спектроскопия, 1982, 52, 585.

2. Баранов А.В., Бобович Я.С. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35,149.
3. Chen C.R., De Castro A.R.B., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett, 1981, 46 145.
4. Murphy D.V., Von Raben K.U., Chang R.K., Dorian P.B. Chem. Phys. Lett., 1981, 85, 43.
5. Philpott M.R. J. Chem. Phys., 1975, 62, 1812.
6. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б., Стерин Х.Е. ЖЭТФ, 1978, 75, 684.
7. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б., Стерин Х.Е. ФТТ, 1978, 20, 3485.

Государственный оптический институт  
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию  
28 апреля 1982 г.

---