

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.375

«ГИГАНТСКОЕ КР»
КАК СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

А. В. Баранов и Я. С. Бобович

Под «гигантским КР» в литературе понимается чрезвычайно резкое (вплоть до 10^6 раз) увеличение сигнала спонтанного КР от молекул, адсорбированных на разрыхленной поверхности металла (обычно серебра), по сравнению с аналогичным сигналом от молекул в растворе [1-5]. Существует ряд способов наблюдения этого эффекта. Из их числа, по-видимому, наиболее практичен способ введения вещества в гидрозоль металла [3-5]. Однако при этом гидрозоль, получаемые по обычным прописям из солей, например серебра, обычно содержат в качестве примесей побочные продукты реакций, которые могут дать вклад в спектр КР, с чем, вероятно, связана трудность интерпретации результатов [4].

Мы синтезировали устойчивый, свободный от побочных продуктов золь серебра восстановлением его окиси в водном растворе водородом. Избыток Ag_2O засыпался в колбу с дистиллированной водой и через нее при температуре $70 \div 80^\circ C$ пропускался в течение $2 \div 6$ ч водород. Конечный раствор был прозрачный и имел желтый цвет, чему соответствовала полоса поглощения с максимумом вблизи 410 нм и шириной ~ 80 нм. Оптическая плотность зольная зависела от времени приготовления и менялась от 1.8 до 3.5, что, однако, заметно не влияло на характер спектров «гигантского КР» в последующих экспериментах.

В некоторых случаях для усиления эффекта к гидрозоль с раствором исследуемого вещества добавлялось небольшое количество $NaCl$, что вызывало медленную коагуляцию частиц серебра, которая стабилизировалась по истечении $5 \div 10$ мин. Соответственно этому слегка менялось и спектральное поглощение раствора, что, однако, не влияло на характер получаемых спектров.

Исследовались трифенилметановые, ксантоновые (родамины и флуоресцин в кислой среде) и тиазиновые красители, а также *p*-нитрозодиметиланилин и перилен. Последний вводился в золь через раствор в пиридине. Концентрация веществ варьировалась в пределах $10^{-7} \div 10^{-9}$ М. В тех случаях, когда это было возможно, сравнение велось со спектрами КР, полученными обычными методами. Возбуждающими служили излучения кадмиевого и аргонового лазеров. Использовался двойной монохроматор ДФС-24. Рассеянный свет наблюдался под 90° .

На рис. 1 приведен спектр «гигантского КР» родамина 6Ж при его концентрации 10^{-8} М. Как видно, спектр содержит 11 линий большой и средней интенсивности, хорошо воспроизводимых от одной записи к другой, а также ряд слабых линий, отнесение которых к роданину не столь очевидно. Форсируя условия записи, удалось уверенно получить спектр КР раствора, разбавленного до 10^{-9} М, с отношением сигнала к шуму для линий средней интенсивности не менее 10. При этом линии КР накладываются на медленно меняющийся фон, присущий гидрозоль и имеющий сравнимую интенсивность. Дальнейшее увеличение чувствительности ограничено флуктуационными шумами фона, в основном обусловленными флуктуациями интенсивности возбуждающего излучения (в нашем случае $\sim 5\%$).

Приведенный выше пример иллюстрирует очень интересное явление — тушение люминесценции при адсорбции молекул на частицах серебра, идущее параллельно с развитием процесса усиления линий КР. В обычных условиях эксперимента люминесценция часто маскирует спектры КР. Это имеет место и в данном случае, что лишило нас возможности сопоставления двух типов

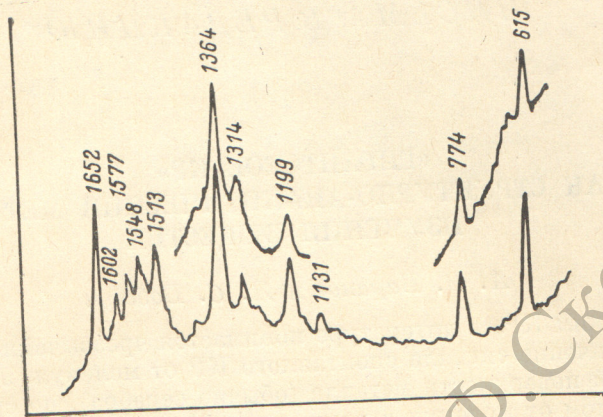


Рис. 1. Спектр КР адсорбированного на золях Ag родамина 6Ж при концентрации 10^{-8} М. Выше — участки спектра того же вещества при концентрации 10^{-9} М; $\lambda_{возб} = 514.5$ нм, $P = 100$ мВт, щели 6 см $^{-1}$. Указаны частоты в обратных сантиметрах.

спектров КР в этом веществе. Заметим также, что минимально обнаружимая концентрация молекул по их резонансному КР, как правило, составляет 10^{-5} М. Значит, применение золя серебра повышает пороговую чувствительность метода КР на четыре порядка.

Попытка получения «гигантского КР» от анионной формы флуоресцеина в щелочной среде оказалась безуспешной. Однако спектр удалось зарегистри-

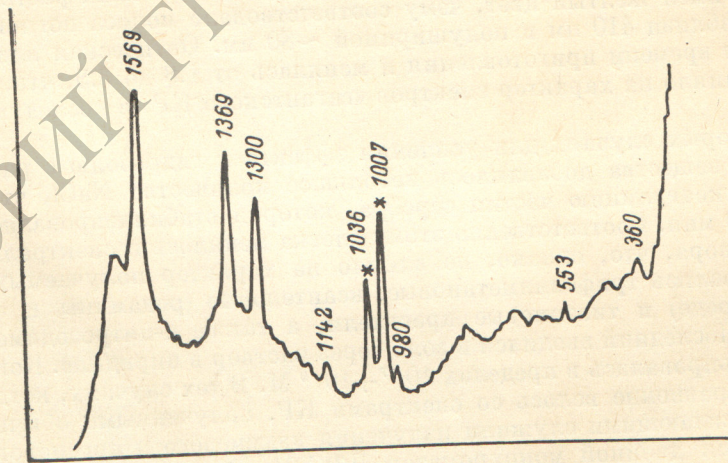


Рис. 2. Спектр КР адсорбированного на золях Ag перилена при концентрациях 10^{-8} М, введенного через раствор в пиридине (10^{-3} М).

$\lambda_{возб} = 514.5$ нм, $P = 100$ мВт, щели 6 см $^{-1}$. Звездочками отмечены линии пиридина.

ровать для этого красителя в катионной форме, в которую он переходит в кислой среде. Неудачными были также опыты с другим анионным красителем — метилоранжем. Отсюда, очевидно, следует, что в определенных ситуациях знак заряда на молекулах в состоянии влиять на процесс их адсорбции на частицах мелалла.

Последовательное сопоставление спектров резонансного КР и «гигантского КР» удалось провести в случае кристаллического фиолетового. При этом выяснилось, что частота линий сохраняется с точностью ± 3 см $^{-1}$, а при одинако-

вых условиях возбуждения ($\lambda = 514.5$ нм) наблюдаются те же наборы спектральных линий и распределение интенсивности между ними. Можно констатировать только некоторое уширение отдельных линий в спектре адсорбированных молекул. Вместе с тем пороговая чувствительность «гигантского КР» возрастает больше, чем на два порядка.

Нейтральные молекулы, по-видимому, являются подходящими объектами исследования. Это легко продемонстрировать на примерах п-нитрозодиметиланилина и перилена. Спектр последнего при концентрации 10^{-8} М приведен на рис. 2. В данном случае, как и выше, оба типа спектров КР обнаруживают идентичность по числу линий и очень близкое соответствие по частотам. Правда, обычное КР для этого вещества удается получить только при его возбуждении излучением с $\lambda = 632.8$ нм. Поскольку для перилена получен спектр Шпольского [6], то это открывает возможность оценить, какой из методов (Шпольского или «гигантского КР») чувствительнее. Оказывается, что во втором случае чувствительность по крайней мере на порядок выше.

В настоящей заметке мы намеренно не касались физической природы рассмотренного эффекта — весьма сложного вопроса, интенсивно изучаемого, судя по литературе, экспериментально и теоретически. Наша цель состояла в описании простого, легкодоступного и, по-видимому, надежного метода идентификации весьма малых количеств ряда веществ в жидких растворах. Что же касается перспектив количественного анализа, то эта проблема требует дальнейших исследований. На данном этапе работы мы можем утверждать, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения в диапазоне мощностей $2 \div 100$ мВт и концентрации вещества в диапазоне от минимально обнаружимой до концентрации, на один-полтора порядка большей.

Литература

- [1] F. W. King, R. P. Van Duyne, G. Schatz. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4472, 1978.
- [2] R. R. Smardzewski, R. J. Colton, J. C. Murday. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 53, 1979.
- [3] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, № 5, 790, 1979.
- [4] M. E. Lippitsch. *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 125, 1980.
- [5] H. Wetzel, H. Gerischer. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 460, 1980.
- [6] Э. В. Шпольский, Р. И. Персонов. *Опт. и спектр.*, **8**, 328, 1960.

Поступило в Редакцию 9 октября 1981 г

УДК 535.345.6+535.13

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВЫЙ ФИЛЬТР

А. Л. Гюламирян, А. В. Мамаев, Н. Ф. Пилипецкий и В. В. Шкунов

Известно, что процесс четырехволнового смешения в объеме нелинейных сред эффективен лишь при выполнении условий синхронизма [1-3]. Отклонение от оптимального условия синхронизма, например, изменением частоты одной из волн или же угла между взаимодействующими волнами, приводит к уменьшению коэффициента отражения сигнальной волны.

В данной работе экспериментально исследованы частотно-угловые характеристики нелинейного четырехволнового отражательного фильтра, основанного на почти вырожденном смещении двух встречных мощных опорных волн с волной сигнала в среде с быстрой кубичной нелинейностью нерезонансного типа [3, 4].

Пусть в нелинейной среде две опорные волны с волновыми векторами k_1 и k_2 и одинаковыми частотами $\nu_1 = c/\lambda_0$ распространяются навстречу друг другу под небольшим углом $\gamma = |k_1 + k_2|/k_0 \ll 1$. В этом случае отражение сигнальной