

УДК 535.375.5

**О СООТНОШЕНИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДИСКРЕТНЫХ И НЕПРЕРЫВНЫХ КОМПОНЕНТ ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ, АДсорБИРОВАННЫХ НА ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА ПРИ ОДНО- И ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИЯХ***Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И.*

Изучалось соотношение интегральных интенсивностей между резонансными спектрами КР и неупругого трехфотонного рассеяния в родамине 6Ж и сопутствующим им непрерывным фоном в условиях усиления на частицах коллоидного серебра. Показано, что тушение люминесценции молекул красителя при адсорбции может быть обусловлено не только возникновением канала безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения частицам металла, но и изменением других констант релаксации. При двухфотонном возбуждении такая передача энергии приводит к возникновению широкополосного фона, преобладающего в спектре вторичного свечения и обусловленного свечением частиц металла с квантовым выходом  $10^{-2}$ . Различие между интегральными интенсивностями дискретных и непрерывных компонент спектров при одно- и двухфотонном возбуждениях интерпретируется как результат различия релаксационных характеристик актуальных в КР и трехфотонном рассеянии промежуточных состояний.

Адсорбция молекул на шероховатой поверхности металлов, как известно, приводит к изменению эффективности протекания оптических процессов преобразования энергии [1-8]. Наиболее ярко это проявляется в гигантском усилении спектров комбинационного рассеяния (КР) [1, 2]. Однако адсорбция влияет и на неупругое трехфотонное (гиперкомбинационное) рассеяние (НТФР) [6], генерацию второй гармоники [7, 8] и т. д.

В данной работе исследованы соотношения между интегральными интенсивностями резонансного КР (РКР) и люминесценции молекул родамина 6Ж, адсорбированных на частицах коллоидного серебра, и подобные соотношения между резонансным НТФР (РНТФР) и широкополосным свечением в той же системе, возникающими при мощном возбуждении. Проведенные ранее эксперименты [9, 10] показали, что близкий контакт молекул разных красителей, в том числе и родамина 6Ж, с частицами коллоидного серебра не сопровождается существенными изменениями свойств молекул. Это свидетельствует о преимущественно электромагнитном механизме усиления спектров РКР и РНТФР. Совместное усиление сигналов за счет действия локального поля и собственных молекулярных резонансов позволило регистрировать спектры обоого типа при концентрациях вещества всего  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  М.

Гидрозоль серебра готовился восстановлением серебра из  $Ag_2O$  водородом [3]. Диаметр полученных частиц равнялся 30 нм. Возбуждение спектров РКР осуществлялось излучениями аргонового лазера ЛГН-503 и второй гармоники лазера на кристалле  $YAG-Nd^{3+}$  (ЛТИ-502). Спектры РНТФР возбуждались излучением лазера ЛТИ-502. Спектральный прибор — ДФС-24.

Рассмотрим сначала основные закономерности, наблюдаемые нами в спектрах РКР и люминесценции. Панорамный спектр РКР и профиль возбуждения РКР родамина 6Ж приведены на рис. 1. Видно, что спектр (рис. 1, а) наряду с линиями РКР содержит малоинтенсивный широкополосный фон, который в отличие от зарегистрированного в [11] не может быть полностью приписан люминесценции красителя, так как его спектральная ширина превышает типичные значения для молекулярных полос.

Профиль возбуждения РКР (рис. 1, б), отражающий влияние металла на электронную подсистему, слегка сдвинут в длинноволновую сторону по отношению к полосе поглощения молекул в растворе. Поскольку электронная подсистема весьма чувствительна к молекулярному взаимодействию, то этот факт указывает на сохранение адсорбированными молекулами родамина 6Ж в условиях нашего эксперимента своей структуры. Полученные нами и литературные результаты измерений по интегральным интенсивностям РКР и фона люминесценции сведены в таблице.

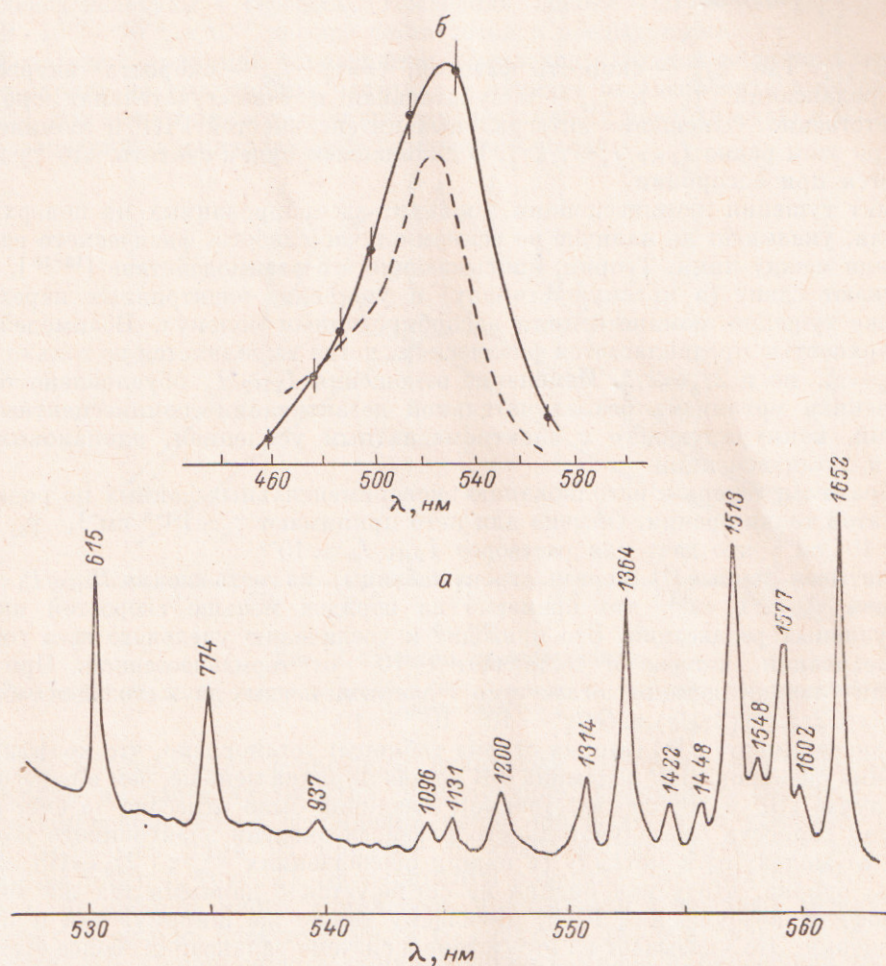


Рис. 1. Спектр вторичного свечения родамина 6Ж, адсорбированного на коллоидном серебре (а),  $C=10^{-8}$  М и профиль возбуждения линии РКР  $\nu=1652$  см $^{-1}$  (б).

Штриховая линия — полоса поглощения родамина 6Ж в воде.

Табулированные данные показывают, что усиление люминесценции красителей на металлах либо существенно меньше, чем усиление РКР, либо люминесценция даже тушится по сравнению с раствором. Видно также, что при практически одинаковом усилении спектров РКР измеренные соотношения между интегральными интенсивностями РКР и люминесценции в экспериментах различных авторов расходятся примерно на четыре порядка. Усиление люминесценции также варьирует в пределах четырех порядков (от сравнительно небольших величин  $\sim 10$  вплоть до тушения по крайней мере на три порядка). В [5] измерялся и профиль возбуждения РКР, который совпал со спектром поглощения родамина 6Ж в растворе.

Для анализа результатов привлечем необходимые теоретические сведения. В модели, описывающей уширение электронных переходов с помощью констант энергетической и фазовой релаксации [12], интенсивность люминесценции

$I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{л}}^a$	$I_{\text{РКР}}^b/I_{\text{РКР}} = G$	$I_{\text{л}}^a/I_{\text{л}}$	$I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{л}}$	
$10^{-3}$	$10^3$	10	—	[4]
1	$10^5 (10^3)$	$10^{-2}$	—	[5]
10	$10^3$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	Наша работа

Примечание. Индекс а относится к адсорбированным молекулам.

$I_{\text{л}} \sim 2\gamma_{\text{ф}}/\gamma$ , где  $2\gamma_{\text{ф}}$  — скорость фазовой,  $\gamma = \gamma_{\text{н}} + \gamma_{\text{бн}}$  — скорость энергетической релаксации,  $\gamma_{\text{н}}$  и  $\gamma_{\text{бн}}$  — излучательная и безызлучательная скорости соответственно. Отношение интегральных интенсивностей РКР и люминесценции при этом равно  $I_{\text{РКР}}/I_{\text{л}} = \gamma/2\gamma_{\text{ф}}$ . В дальнейшем будем считать, что  $\gamma_{\text{н}}$  не изменяется при адсорбции.

Факт тушения люминесценции молекул, адсорбированных на поверхности металла, указывает на наличие во всяком случае слабого, физического взаимодействия между ними. Теории, описывающие это взаимодействие [13-16], предсказывают сдвиг (в красную сторону) и уширение электронных переходов, а также тушение люминесценции адсорбированных молекул. Взаимодействие с поверхностью предполагается физическим, когда выполняется не только условие  $\gamma_{\text{н}} = \gamma_{\text{н}}^a$ , но и  $2\gamma_{\text{ф}} = 2\gamma_{\text{ф}}^a$ . Изменение отношения  $I_{\text{РКР}}/I_{\text{л}}$  обусловлено только включением механизма безызлучательной дезактивации люминесцентных состояний, конкурирующего с электромагнитным усилением, одинаковым для РКР и люминесценции.

Обратимся теперь к истолкованию экспериментальных данных по родамину 6Ж с этой точки зрения. Обычно для него принимают  $\gamma_{\text{н}} \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{бн}} < \gamma_{\text{н}}$ ,  $2\gamma_{\text{ф}} \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ , что дает для растворов  $I_{\text{РКР}}/I_{\text{л}} \approx 10^{-5}$ .

Учитывая данные [4] (первая строка таблицы), из соотношения  $I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{л}}^a \approx 10^{-3}$  получаем  $\gamma_{\text{бн}}^a \approx 1 \text{ см}^{-1}$ , что примерно на порядок меньше скоростей внутри-молекулярных релаксаций. Это приводит к увеличению удельного веса горячей люминесценции, которая и составляет  $\sim 10^{-1}$  от термализованной. При этом усиление люминесценции согласуется с данными первых двух столбцов таблицы:  $I_{\text{л}}^a/I_{\text{л}} = (G2\gamma_{\text{ф}}^a/\gamma^a)/(2\gamma_{\text{ф}}/\gamma) \approx G\gamma/\gamma^a = 10^3 \cdot 10^{-2} = 10$ .

В экспериментах [5] (вторая строка таблицы) установлено, что коэффициент усиления спектров РКР родамина 6Ж на два порядка меньше, чем в нерезонансном случае ( $10^3$  и  $10^5$  соответственно). Различие было отнесено за счет очень большой скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекулы к металлу (в наших обозначениях  $\gamma_{\text{бн}}^a/\gamma + 2\gamma_{\text{ф}} = 10$ ). Легко видеть, однако, что такая оценка не согласуется с данными тех же авторов по профилю возбуждения РКР, имеющему такую же ширину, как и полоса поглощения. Это указывает на отсутствие в системе релаксаций, более быстрых, чем  $10^3 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, в [5] коэффициент электромагнитного усиления равнялся  $10^3$ , а большее (на два порядка) усиление в случае адсорбции прозрачного в видимой области вещества — паранитробензойной кислоты, исследованной авторами [5], — связано с дополнительным химическим усилением по одному из механизмов, рассмотренных в [14].

Проведем теперь анализ наших результатов (третья строка таблицы). Усиление РКР ( $\sim 10^3$ ) было нами реализовано при добавлении в гидрозолю анионов (как правило,  $\text{Cl}^-$ ), вызывающих частичную коагуляцию частиц серебра в компактные кластеры, содержащие до 100 таких частиц. Сходные результаты описаны в [17, 18], где показано, что сближение частиц или шероховатостей на поверхности приводит к существенному увеличению электромагнитного усиления. Оценка  $I_{\text{л}}^a/I_{\text{л}} = 10^{-3}$  была сделана при сопоставлении интенсивности свечения раствора известной концентрации и амплитуды фона, сопровождающего спектры РКР.

Измеренная нами величина отношения  $I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{л}} = 10^{-2}$  хорошо согласуется с ее оценкой, полученной с учетом независимо измеренного коэффициента усиления  $G$ , поскольку  $I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{л}} = G\gamma/2\gamma_{\text{ф}} = 10^3 \cdot 10^{-5} = 10^{-2}$ . Оставшиеся два из-

мерения приводят к следующим результатам. Из  $I_{\text{РКР}}^a/I_{\text{Л}} = \gamma^a/2\gamma_{\text{Ф}}^a \geq 10$  следует, что при  $2\gamma_{\text{Ф}}^a = 2\gamma_{\text{Ф}}$  полная ширина уровня должна быть не менее  $\gamma^a \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина противоречит нашим экспериментальным данным по ширине профиля возбуждения, дающим  $\gamma^a + 2\gamma_{\text{Ф}}^a \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Совместное выполнение обоих экспериментальных результатов возможно только при  $\gamma^a \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $2\gamma_{\text{Ф}}^a \leq 10^2 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует не просто о падении квантового выхода люминесценции за счет безызлучательного механизма, но и об изменении (уменьшении на порядок) скорости фазовой релаксации. Это указывает на образование комплекса молекулы с серебром. Последняя оценка  $I_{\text{Л}}^a/I_{\text{Л}} = (G2\gamma_{\text{Ф}}^a/\gamma^a)/(2\gamma_{\text{Ф}}/\gamma) = 10^3 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-5} = 10^{-3}$  хорошо согласуется с предыдущими.

Возможной причиной образования комплекса является наличие электрического заряда на коллоидных частицах в отличие от адсорбента в экспериментах [4]. Это может приводить к его переносу между поверхностью и молекулой и образованию дополнительной химической связи.

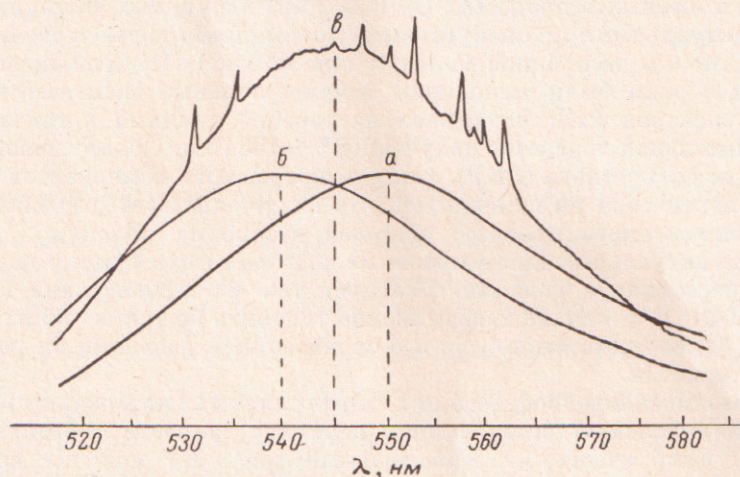


Рис. 2. Спектры люминесценции.

*a* — родамин 6Ж в воде, *б* — комплекс родамин 6Ж+ $J_2$  в воде, *a* — комплекс, адсорбированный на коллоидном серебре.

Если в красителях с высоким квантовым выходом люминесценция при адсорбции на частицах металла, как правило, эффективно тушится, то для слаболюминесцирующих соединений часто наблюдается ее усиление [6]. Это было проверено нами на примере со слаболюминесцирующим комплексом родамина 6Ж с  $J_2$  (рис. 2). Эксперименты показали, что спектры РКР свободного и адсорбированного комплексов практически совпадают между собой, будучи совершенно идентичными, и со спектром адсорбированного на серебре родамина 6Ж. Однако полоса люминесценции комплекса, смещенная в коротковолновую сторону относительно таковой для родамина 6Ж в растворе, при адсорбции смещается, наоборот, к большим длинам волн, занимая промежуточное положение между ними и усиливаясь по интенсивности примерно в 50 раз. Эти результаты легко объяснить, исходя из упомянутых теоретических моделей [13-15].

Рассмотрим теперь случай двухфотонного возбуждения спектров. Ранее нами обращалось внимание на то, что спектры вторичного свечения гидрозоля серебра с адсорбированными молекулами красителей (родамины, эозин и некоторые другие) при возбуждении мощным излучением  $\lambda=1064 \text{ нм}$  паряду с линиями РНТФ содержат довольно интенсивный широкополосный фон, простирающийся от  $\sim 550$  до  $650 \text{ нм}$  с максимумом в области  $620 \text{ нм}$  [19]. Его положение и форма не зависели от того, какой из красителей адсорбировался. Из отмечавшегося ранее близкого сходства полос поглощения свободных и профилей возбуждения РКР адсорбированных молекул следовало бы ожидать, что и их спектры люминесценции будут также близкими. Существенное отличие фона от полос люминесценции свободных молекул позволило приписать его не адсорбату, а самим частицам металла [7, 20]. В отсутствие адсорбата люми-

несценция частиц при возбуждении  $\lambda=1064$  нм не наблюдалась и была очень слабой при возбуждении лазерами видимого диапазона. По теории рассеяния Ми [21] это связано наряду с собственными механизмами потерь с весьма малым вкладом поглощающего компонента в спектр ослабления гидрозолей серебра, образованных частицами достаточно больших размеров (30 нм), поэтому роль адсорбированных молекул была сведена нами к двухфотонному поглощению (ДФП) падающей радиации и быстрой безызлучательной передаче энергии частицам металла (сенсбилизации люминесценции).

Такая интерпретация должна быть согласована с фактом очень малой интенсивности фона при однофотонном возбуждении молекул адсорбата. Действительно, так как сечения однофотонного поглощения (ОФП) на много порядков превышают сечения ДФП, следовало бы ожидать также весьма интенсивной люминесценции металла, сопровождающей спектры РКР, возбуждаемые в области 400—500 нм. Ее отсутствие может быть связано либо с различными свойствами конечных в процессах ОФП и ДФП вибронных состояний, которые являются актуальными промежуточными состояниями соответственно для РКР и РНТФР, либо с десорбцией молекул при мощном ИК возбуждении.

В связи с этим были выполнены вспомогательные эксперименты по возбуждению спектров РКР родаминов на серебре линиями аргонового лазера при дополнительной подсветке излучением  $\lambda=1064$  нм. Обнаружено, что интенсивности как дискретного (РКР), так и непрерывного компонентов вторичного свечения практически не изменились, что свидетельствует о незначительности вклада предложенного процесса световой десорбции молекул.

Различие актуальных промежуточных состояний для одно- и двухфотонных процессов рассеяния в родаминах следует уже из несовпадения их спектров РКР и РНТФР [22], однако теперь можно говорить не только об их симметрии ( $B_2$  ( $y$ ) и  $A_1$  ( $z$ ) соответственно), но и о значительном различии их релаксационных характеристик.

Из приводившихся соотношений интегральных интенсивностей РКР и люминесценции следует весьма малая величина скорости дефазировки  $2\gamma_{\Phi}^a \leq \leq 10^2$  см<sup>-1</sup>. Если учесть, что наблюдаемый фон в КР может и не быть полностью связан с люминесценцией красителя, истинная величина этой константы будет еще меньше. Вместе с тем интенсивность люминесценции пропорциональна именно величине  $2\gamma_{\Phi}$ . Физически это связано с тем, что при  $2\gamma_{\Phi}=0$  система может только рассеивать (но не поглощать) падающее резонансное монохроматическое излучение [23], поэтому отсутствие интенсивного широкополосного фона в РКР означает, что не только частицы металла, но и молекулы адсорбата практически не поглощают падающее излучение.

Наличие широкополосного фона и отсутствие заметной люминесценции при возбуждении системы родамин 6Ж—серебро излучением  $\lambda=1064$  нм свидетельствует об эффективном процессе ДФП молекулами и быстром канале передачи энергии металлу. Рассмотрим теперь, какие параметры молекулы и металла могут быть ответственны за наблюдаемый фон, интегральная интенсивность которого  $I_{\Phi}$ .

Проведем оценку необходимых параметров. Как показано в [24], спектр ДФП родамина 6Ж в растворе состоит из узких (шириной  $\sim 10^2$  см<sup>-1</sup>) вибронных резонансов, поэтому  $I_{\text{РНТФР}}/I_{\text{л}} = \gamma/2\gamma_{\Phi} = 10^{-4}$ . Для адсорбированных молекул сам спектр ДФП или спектр возбуждения РНТФР неизвестны, поэтому можно сделать только довольно грубую оценку ширины актуальной вибронной полосы. Воспользуемся тем, что спектр РНТФР близкого по строению родамина 110 имеет интенсивность примерно на три порядка меньшую, что у родамина 6Ж, хотя его полоса поглощения сдвинута в коротковолновую область всего на  $\sim 800$  см<sup>-1</sup>. Такая потеря сигнала возможна лишь в случае актуального резонанса с шириной, не превышающей  $10^2$  см<sup>-1</sup> (легко показать, что при ширине  $10^3$  см<sup>-1</sup> ожидаемая потеря сигнала составит всего 2÷3 раза). Таким образом, можно считать, что полная ширина вибронных резонансов при адсорбции изменяется мало и остается равной  $\sim 10^2$  см<sup>-1</sup>.

Коэффициент усиления  $G$  спектров РНТФР оказался равным  $10^4$ . Из наблюдаемого спектра следует  $I_{\text{РНТФР}}^a/I_{\Phi}^a \simeq 10^{-2}$ , а из других измерений  $I_{\Phi}^a/I_{\text{л}} \simeq 10^2$ . Так как собственно молекулярная люминесценция в спектре практически

не видна, то  $I_{\text{ф}}^{\text{а}}/I_{\text{л}}^{\text{а}} \geq 10$ . Эти соотношения существенно отличаются от аналогичных в случае возбуждения спектров в видимой области. Из последних соотношений следует  $I_{\text{л}}^{\text{а}}/I_{\text{г}} \leq 10$ , что на три порядка меньше усиления РНТФР; поэтому квантовый выход люминесценции не должен превышать  $10^{-3}$ . Это возможно при скорости передачи возбуждения на металл выше  $10 \text{ см}^{-1}$ . Энергия электронного возбуждения, передаваемая в металл, частично теряется безызлучательно, частично излучается им. Из приведенных оценок следует, что отношение скоростей излучательных и безызлучательных процессов в металле равно  $10^{-2}$ .

Различное взаимодействие промежуточных для РКР и РНТФР вибронных состояний с поверхностью металла качественно понятно. При малой степени покрытия актуальные в РКР вибронные состояния симметрии  $B_2$ , имеющие большой дипольный момент, параллельный поверхности [25], сильнее взаимодействуют с ней, чем актуальные в РНТФР полностью симметричные состояния. Для тех красителей, спектры РКР и РНТФР которых практически совпадают (т. е. совпадают и промежуточные состояния), непрерывный фон отсутствует в спектрах обоих типов.

### Литература

- [1] Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. М., 1984, 408 с.
- [2] Кособукин В. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, № 12, с. 5—21.
- [3] Баранов А. В., Бобович Я. С. — Опт. и спектр., 1982, т. 52, в. 3, с. 385—387.
- [4] Ritchie G., Burstein E. — Phys. Rev. B, v. 24, N 8, p. 4843—4846.
- [5] Weitz D. A., Garoff S., Gersten J. I., Nitzan A. — J. Chem. Phys., 1983, v. 78, N 9, p. 5324—5338.
- [6] Баранов А. В., Бобович Я. С. — Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 36, в. 8, с. 277—281.
- [7] Chen C. R., de Castro A. R. V., Shen J. R. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, N 2, p. 145—148.
- [8] Акипетров О. И., Бартецев В. Я., Мишина Е. Д., Петухов А. В. — Квант. электрон., 1983, т. 10, в. 6, с. 1113—1121.
- [9] Баранов А. В., Бобович Я. С. — Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 35, в. 4, с. 149—150.
- [10] Hildebrandt P., Stockburger M. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, N 24, p. 5935—5944.
- [11] Pettinger B. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 110, N 6, p. 576—581.
- [12] Мазуренко Ю. Т. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 4, с. 653—658.
- [13] Ли Т. К., Бирман Дж. Л. — В кн.: Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. М., 1984, с. 61—74.
- [14] Кожушнер М. А. — В кн.: Теоретические проблемы химической физики. М., 1982, с. 238—258.
- [15] Ford G. W., Weber W. H. — Phys. Repor., 1984, v. 113, N 4, p. 195—287.
- [16] Efrima S. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, N 13, p. 2843—2849.
- [17] Kerker M., Siiman O., Wang D. S. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, N 15, p. 3168—3170.
- [18] Arunkumar K. A., Bradley E. V. — J. Chem. Phys., 1983, v. 78, N 6, part 1, p. 2882—2888.
- [19] Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 1, с. 3—5.
- [20] Girlando A., Knoll W. — Sol. St. Commun., 1981, v. 38, N 10, p. 895—898.
- [21] Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961. 536 с.
- [22] Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И. — ЖЭТФ, 1985, т. 88, в. 3, с. 741—753.
- [23] Новак Ф., Фридман Дж., Хохштрассер Р. — В кн.: Лазерная и когерентная спектроскопия / Под ред. Дж. Стейнфелда. М., 1982, с. 547—620.
- [24] Смирнова Т. Н., Тихонов Б. А., Шпак М. Т. — Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, в. 8, с. 453—457.
- [25] Гецко О. М., Спитко О. В., Юрченко И. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1985, № 7, с. 51—55.

Поступило в Редакцию 21 апреля 1986 г.