

# 银膜及其表面吸附吡啶分子的 二次谐波产生

李 乐 陈 湛 俞公达\* 郑家骠 章志鸣  
(复旦大学物理系)

## 提 要

利用调 Q YAG 激光器的  $1.06\ \mu\text{m}$  激光在银膜表面获得非表面等离子体激元增强效应的二次谐波产生。研究了银膜表面由于吸附吡啶分子而引起的表面二次谐波信号变化。应用表面二次谐波产生的方法首次验证了在常温常压下一定厚度的银膜对吡啶分子仍具有一定的吸附能力。

关键词：吡啶，二次谐波产生，表面增强喇曼散射。

## 一、引 言

由非线性光学理论已知，在中心对称的固体内不可能产生来自电偶极跃迁的倍频光信号。然而在固体表面，由于表面结构的非对称性，因此能产生较强的表面二次谐波。而这种表面二次谐波的产生仅仅是那些位于固体表面附近一极薄层内的原子或分子的贡献，所以表面二次谐波信号能非常灵敏地反映固体的表面特性，尤其是当固体表面吸附有某种分子时。

1965年，Brown 等人<sup>[1]</sup>首次观察到银表面的反射二次谐波产生。之后，Bloembergen 等人<sup>[2]</sup>发展了关于在中心对称的非线性介质表面上可以在反射方向产生表面二次谐波的一般理论。目前，人们已发展这一技术，即应用表面二次谐波以研究各类介质表面或界面的特性以及在表面上发生的各种物理或化学的变化及其动力学过程<sup>[3]</sup>。也可以利用激发表面等离子体激元的方法在银膜表面获得二次谐波产生，并利用它研究银膜表面吸附脂肪酸分子的非线性特性<sup>[4]</sup>。但本文报道直接将调 Q YAG 的  $1.06\ \mu\text{m}$  激光入射到银膜表面，并不利用等离子体激元的增强效应，而观察到银膜表面在反射方向上产生的表面二次谐波信号，并以此研究了处于固-气相状态的银膜表面在常温常压下因吸附吡啶所引起的表面二次谐波信号的变化。

## 二、实 验

实验装置如图 1 所示，调 Q YAG 激光器(重复率为 10 次/秒)输出的  $1.06\ \mu\text{m}$  激光束经过偏振器后以入射角  $\theta$  及偏振方位角  $\varphi$  入射到固体样品(银膜)表面。在光束的反射方向

收稿日期：1986年8月21日；收到修改稿日期：1986年10月31日

\* 苏州大学物理系。

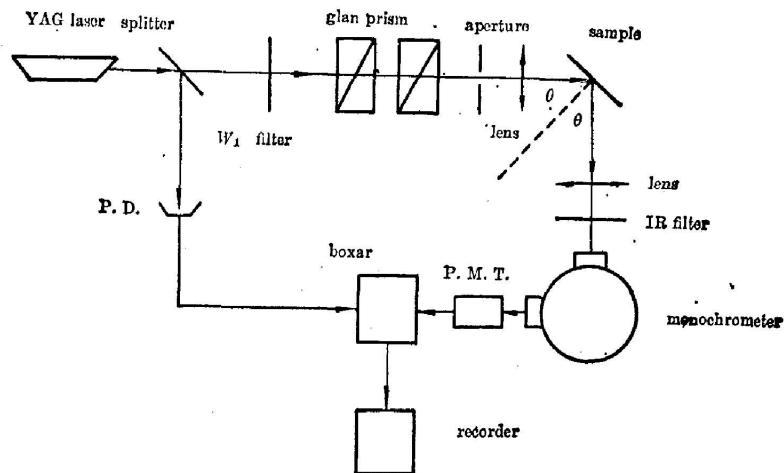


Fig. 1 Experimental setup for detecting surface second harmonic generation from a silver film

收集 532 nm 的表面倍频光信号。为了减少杂散光的影响，在光路中放置了一块隔离可见光、透  $1.06 \mu\text{m}$  辐射的滤光片 ( $W_1$ )，并且使整个测量系统置于暗室里。由于表面二次谐波信号的强度与基频入射光强度的平方成正比，利用一块会聚透镜将  $1.06 \mu\text{m}$  基频光聚焦在样品表面，以获得足够高的基频光强度。另一方面，由于银膜样品所能承受的  $1.06 \mu\text{m}$  激光功率密度不太高，所以入射光的强度不能太大，免使样品表面遭受光损伤。单色仪前的透镜将样品成像于单色仪的入射狭缝上，以提高信号光的收集效率。因为银膜具有较高的反射系数，经银膜反射后的基频光仍具有较高强度，为了防止它对信号接收系统可能产生的损伤，在单色仪前加了一块  $1.06 \mu\text{m}$  的衰减片。将单色仪调在 532 nm 的输出位置，用光电倍增管 (EMI9558-QB) 接收倍频光信号，然后送入 Boxcar 积分器，最后将结果在记录仪上显示并在打印机上打印出来。

所用的样品是在  $10^{-6}$  Torr 真空条件下蒸镀的银膜，其厚度根据不同的要求而确定。实验时，将  $p$ -偏振的  $1.06 \mu\text{m}$  基频光以  $45^\circ$  角入射到银膜表面。光束经透镜聚焦后，在样品表面的光斑直径约 1 mm。这时，若基频光能量为 1 mJ 左右 (脉宽为  $\sim 10$  ns)，则可观察到在银膜表面产生足够检测的二次谐波信号。

产生的表面二次谐波必定是单色的，并产生在银膜表面的反射方向上。信号大小与基频光偏振态有关，当偏振态在入射面内时，产生的二次谐波有极大值。这些都为实验所证实。另外，用  $1.06 \mu\text{m}$  衰减片以检验所观察到 532 nm 的二次谐波信号确实来源于银表面，而其它光学元件表面的二次谐波信号均在检测的噪声本底水平以下。

### 三、结 果

在图 1 所示实验装置上，对厚度为  $500 \text{ \AA}$  的银膜分别测量了清洁表面以及表面吸附有吡啶分子的二次谐波信号。首先对清洁银膜表面的二次谐波信号进行测量，然后将样品从光路中的架品架上取下，装在转速为 1600 rpm 的电动离心器上，滴上吡啶的乙醇溶液 (吡

啶和无水乙醇的体积比为 1:50)。利用电动离心机,在银膜表面获得均匀吸附的吡啶分子层。然后再将表面吸附有吡啶分子的银膜样品按原光路置于测量系统中,再测其表面二次谐波信号。将前后测量结果进行比较,即可研究银膜表面吸附吡啶分子对表面二次谐波产生的贡献。值得指出,测量过程中保持测量系统乃至光源的相对稳定是重要的。

关于吡啶分子能否在常规条件下在固体表面产生吸附作用,曾有过较细致的实验研究。Pockrand 等人<sup>[5]</sup>和 Eesley<sup>[6]</sup>先后利用表面增强喇曼散射研究了银表面吸附吡啶分子的温度特性。他们得出两种截然相反的结论。Pockrand 等人<sup>[5]</sup>认为,直接吸附在银膜表面的吡啶分子可以一直存在到较  $\sim 220\text{K}$  更高的温度,仍对表面增强喇曼散射产生贡献。然而, Eesley<sup>[6]</sup>则认为,当银表面温度达  $\sim 220\text{K}$  时,吸附在银表面的吡啶分子将同时产生热脱附,表现在喇曼位移峰强度下降以及在质谱仪上观察到一个吸附吡啶分子的脱附峰。

为了判定银膜在室温下对吡啶分子究竟有无吸附作用,我们用表面二次谐波产生的方法研究了银膜表面在大气室温条件下对吡啶分子的吸附。如前所述,分别测量了  $500\text{\AA}$  厚的裸银膜及其表面吸附有均匀吡啶分子层时的表面二次谐波信号。

为了评价吸附在银膜表面的吡啶分子对表面二次谐波信号的贡献,引进如下变量  $Q$

$$Q = (s_2 - s_1) / s_1 = \Delta s / s_1 \quad (1)$$

这里,  $s_1$  表示清洁银膜表面产生的二次谐波信号的平均值,  $s_2$  为银膜吸附了吡啶分子后二次谐波信号的平均值,两者的单位可用统一的任意量表示。例如,可用数字电压表的电压读数 (V) 表示。公式 (1) 的物理意义很明显,它表示银表面在吸附吡啶分子前后二次谐波信号平均值的相对变化。当  $Q > 0$  时,表明信号因吸附吡啶分子而增长;反之,则表示减少。

当在清洁银表面采用前述方法制备了均匀吸附的吡啶分子层后,测量所得信号平均值的相对变化为  $Q = +75\%$ 。即银表面在吸附了吡啶分子后信号增长了  $75\%$ 。下面再来分析实验误差对测量结果的影响。由公式 (1),不难看出总的实验误差  $\Delta Q$  可表示成二部分之和,即

$$|\Delta Q| = |\Delta Q_1| + |\Delta Q_2| \quad (2)$$

其中,  $|\Delta Q_1|$  表示测量  $n$  次 ( $n \geq 10$ ) 数据的平均误差,而  $|\Delta Q_2|$  则表示在银表面制备吡啶分子层过程中因装卸样品而引入的实验误差。在我们实验条件下,  $|\Delta Q_1|$  约为  $10\%$ ,  $|\Delta Q_2|$  约为  $16\%$ ,那么总的误差为  $26\%$  左右。由于信号的增长幅度 ( $75\%$ ) 大于总的实验误差 ( $26\%$ ),所以,实验测得的信号增长是可信的。另外,可以确信这一信号变化确实来自在银表面吸附的吡啶分子的贡献,而非乙醇分子的贡献。为此,曾在实验中用同样方法在银表面吸附纯乙醇分子,并用同样方法监测这时表面二次谐波信号的变化。结果发现该变化在实验误差范围内。以上结果表明,处于空气中的银膜在室温下对吡啶分子仍具有一定的吸附作用。这一结论支持了 Pockrand 等人的结论。

以往,有关固体表面吸附吡啶分子的表面二次谐波实验不是在低温条件下就是电极在吡啶的电解质溶液中通过氧化-还原过程而进行的。这次,我们第一次在空气、室温环境下用表面二次谐波产生的方法探测到银膜表面对吡啶分子的吸附。此外,还粗略观察了吡啶分子在银膜上吸附的稳定性。在两分钟时间内,监视吸附有吡啶分子的银膜的表面二次谐波信号随时间的变化,测得信号在此时间内的变化为  $10\%$ ,在实验误差范围内。换言之,在两分钟时间间隔内没有观察到银表面上吸附的吡啶分子数的显著变化,

## 四、结 论

利用调 QYAG 激光器的  $1.06\ \mu\text{m}$  输出作为基频泵浦光研究了银膜表面的二次谐波产生。首次用表面二次谐波产生的方法研究了银膜在大气、室温条件下对吡啶分子的吸附作用。观察到即使在这种条件下,银膜对吡啶分子仍具较稳定的吸附能力。为了进一步研究固体表面与原子、分子的相互作用(包括吸附、脱附以及其它一些表面物理、化学现象),不久将再报道在超高真空条件下利用表面二次谐波对固体表面所进行的更深入的研究。

在本论文准备过程中复旦大学光学镀膜组为我们提供了银膜样品。复旦大学表面光学组的王恭明、陈刚以及姜杏梅等同志曾给予极大帮助,在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] F. Brown *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**, No. 19 (Nov), 1029.
- [2] N. Bloembergen *et al.*; *Phys. Rev.*, 1968, **174**, No. 3 (Oct), 813.
- [3] H. Hsiang *et al.*; «XIV International Conference on Quantum Electronics», 1986.
- [4] Z. Chen *et al.*; *Opt. Commun.*, 1985, **54**, No. 5 (Jul), 305.
- [5] I. Pockrand *et al.*; *Solid State Commun.*, 1980, **35**, No. 11 (Sep), 861.
- [6] G. L. Esley; *Phys. Lett.*, 1981, **81A**, No. 2~3 (Jan).

## Surface second harmonic generation from bare and pyridine-adsorbed Ag film surfaces

LI LE, CHEN ZHAN, YU GONGDA\*, ZHENG JIABIAO AND ZHANG ZHIMING  
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 21 August 1986; revised 31 October 1986)

### Abstract

Without using SP enhancement technique, the surface second harmonic generation (SHG) from Ag film was obtained by employing the  $1.06\ \mu\text{m}$  output from a Q-switched YAG laser. The changes in the SH signal due to adsorption of pyridine molecules on the Ag film were investigated. It is confirmed for the first time that pyridine could be adsorbed on Ag film surface even at atmospheric pressure and room-temperature.

**Key Words:** pyridine; second harmonic generation; surface enhanced Raman scattering.

\* The permanent address: Department of Physics, Shuzhou University, Shuzhou.