

人的理论和实验研究,以便确定这些因素引起的频移数值。

3. 激光减速与囚禁: 为了克服上述方案都不能消除的二级多普勒频移,采用激光冷却气体或减速原子束的方法有一定吸引力。这种方法的实施办法有两种: 一是对吸收室气体和束中原子,可用频率处于多普勒增宽线低频侧的光束(对头碰)激励原子的共振吸收,因再发射的荧光是各向同性的,光子动量的损失靠原子减速来补偿^[16]; 二是对囚禁于电磁势阱中的离子,则可用频率与振动调制的低频吸收边带一致的激光激励共振,因离子全边带再发射而损失的能量靠降低离子动能来弥补^[17]。这种方法可使离子温度降到接近于 0K。

美国标准局的小组最早做了彭宁阱中镁离子激光冷却的实验^[18]。他们用 560nm 染料激光的二倍频紫外线激励 Mg^+ 的 $^2S_{1/2}-^2P_{3/2}$ ($M_I = \pm \frac{1}{2} - M_J = \pm \frac{3}{2}$),使镁离子温度降至 40K。Dehmelt^[19] 和西德小组在射频阱中用 493.4nm 激光对钡离子实现了激光冷却,得到离子温度 $< 36mK$,使离子几乎无限期地囚禁于阱中,拍摄到了近于静止的单个离子云的相片。但这类实验难度较大,目前还没有收到激光稳频的结果。

激光致冷还可以和激光囚禁相结合,使冷却的中性原子捕陷在比波长还小的区域。这是利用强激光驻波场的电场梯度对感生偶极子的作用力,将慢速原子推向驻波波腹或波节^[20]。

这种方法在实验上困难更大,但已引起一定注意。

参 考 文 献

- [1] G. Becker. *Metrologia*, **13**(1977), 99.
- [2] R. M. Garvey et al., *IEEE Trans*, **IM-27** (1978), 349.
- [3] 王义遒, *计量学报*, **2**(1981), 42.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, *Ann. de Phys.*, **7**(1963), 423.
- [5] L. L. Lewis et al., *J. de Phys.*, C8 Suppl. au No. 12, **42**(1981), 241.
- [6] W. M. Itano et al., *ibid.*, 283.
- [7] W. N. Hardy, M. Morrow, *ibid.*, 171. S. B. Crampton et al., *ibid.*, 181.
- [8] 董太乾, *物理学报*, **30**(1981), 1.
- [9] M. Jardino, Proc. 34th Ann. Symp. on Freq. Control, (1980), 353.
- [10] W. Becker et al., *J. de Phys.*, C8 Suppl. au No. 12, **42**(1981), 339.
- [11] V. P. Chebotayev, *ibid.*, 505.
- [12] J. L. Hall, Ch. J. Bordé, *Phys. Rev. Lett.*, **30** (1973), 1101.
- [13] S. N. Bagayev et al., *J. de Phys.*, C8 Suppl. au No. 12, **42**(1981), 21.
- [14] Ye. V. Baklanov et al., *Appl. Phys.*, **9**(1976), 171.
- [15] Ch. Salomon et al., *J. de Phys.*, C8 Suppl. au No. 12, **42**(1981), 3.
- [16] T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, *Opt. Comm.*, **13**(1978), 68.
- [17] H. G. Dehmelt, *Nature*, **262**(1976), 777; 2nd Symposium on Freq. Stand. & Metrology, (1976), 357.
- [18] D. J. Wineland et al., *Phys. Rev. Lett.*, **40** (1978), 1639.
- [19] W. Neuhauser, H. G. Dehmelt et al., *Phys. Rev. A*, **22**(1980), 1137.
- [20] V. S. Letokhov et al., *Opt. Comm.*, **19**(1976), 72.

表面增强效应简介

俞 祖 和

(中国科学院物理研究所)

一、表面增强现象

1974年英国 Southampton 大学的 M. Fle-

物理

ishmann 等人,将银电极用电化学方法弄粗糙,并将吡啶分子在溶液中吸附到银电极上,观察到了吡啶分子的喇曼线^[1]。1976年美国西北大学的 R. P. Van Duyne 和 D. L. Jeanmaire 也

观察到了这现象,并且测得吡啶的 1005cm^{-1} 这条谱线的有效喇曼散射截面比在溶液中大 10^6 倍^[2]. 因为这个现象太奇怪了,不少人不相信他们的结果,因而他们的文章被推迟了一年多才在杂志上发表^[3]. 在这以后,世界上很多研究组参与了这方面的研究,他们采用了各种不同的方法,观察到了吡啶、氰离子、苯、一氧化碳等几十种有机和无机分子有类似的增强效应. 这种增强效应对银衬底最为明显,但也观察到了这些分子吸附在其它金属如铜、金、铂上的表面增强效应. 这方面的文章已经发表了几百篇,很多有关固体、光散射、量子电子学方面的国际会议也把表面增强效应作为会议的一个方面. 因为这方面的研究具有广阔的实用前景而越来越受到人们的关注和重视.

尽管不同的研究者采用了不同的实验装置和实验方法,但有一点是相同的,即:为了获得表面增强,衬底表面须要有相当程度的粗糙度. 为了解释这种表面增强效应,提出了不同的机理. 有些人认为,这是由于分子和金属间的化学作用^[4,5]. 有些人认为,这来源于局域场的增强,即分子和金属间的电磁作用^[6,7]. 不是所有的分子都有表面增强效应,这表明化学作用确实是引起增强的原因之一. 但实验上发现,与分子的水溶液相比,吸附分子的喇曼振动模的频率没有明显的改变(只移动了几个波数),这说明分子和金属间的化学作用并不是引起 10^6 增强的主要原因.

为了把电磁作用和化学作用分开,沈元壤教授等人提出并进行了粗糙金属表面二次谐波的实验和其它表面非线性光学的实验^[8]. 其基本想法是,喇曼散射是一个双光子非线性光学过程,所以,如果喇曼散射的表面增强效应是由于局域电场的增强而引起的,那么,其它的非线性光学过程也应该有同样的表面增强. 最简单的非线性光学过程当然是二次谐波的产生. 另一方面,在金属表面上吸附有分子时,很难把电磁作用和化学作用分开. 但对二次谐波的产生来说,它不需要有吸附的分子. 金属表面本身就能产生二次谐波. 所以只需观察金属表面产

生二次谐波的情况就可以了. 理论估计表明,由于局域场的增强,金属表面产生的二次谐波应有四个数量级的增强.

二、二次谐波实验

沈元壤教授等观察粗糙金属表面产生二次谐波的实验装置如图 1 所示. Q 开关 Nd:YAG 激光器的重复频率为每秒 10 次. 脉宽为 10ns 的脉冲的能量限制在 7mJ 以内,以免损坏样品表面. 样品上光斑直径约为 5mm. 实验中主要比较两种样品产生的二次谐波信号. 一种样品是厚度约为 1000Å 光滑的蒸发银膜,另一种是先进行机械抛光,然后用电化学方法来粗糙其表面的银块. 电解过程是在 0.1mol 浓度的 KCl 溶液中进行的. 将样品从电解液中取出后,用蒸馏水漂洗干净.

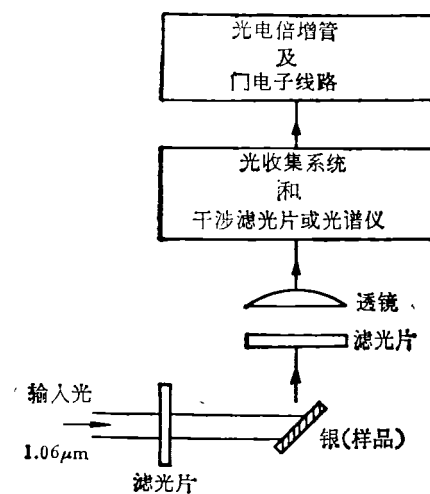


图 1 二次谐波反射测量的实验框图

测量从样品反射的二次谐波信号,并进行滤光片探试,即将适当的滤光片放在样品前及样品后,观察信号的变化,以确定二次谐波信号确实是来自样品的. 从粗糙的银块表面产生的二次谐波是漫射光. 用透镜组收集并将它对 2π 立体角积分. 其波形如图 2 所示^[8]. 从图可见,在二次谐波频率处有一高峰,其强度同激光功率呈平方关系. 它比从光滑表面来的信号大

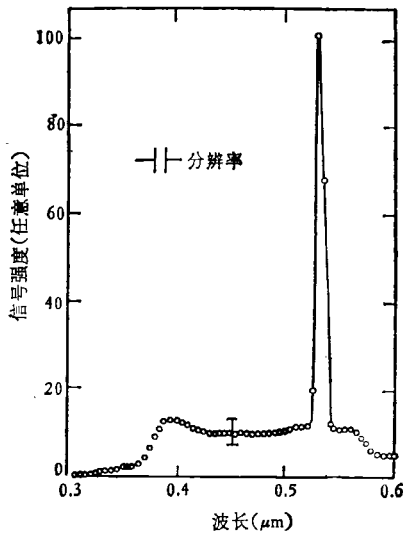


图2 粗糙银表面的非线性信号光谱分布

10^4 倍。这证明了至少对二次谐波的增强来说，局域场增强是主要的原因。

如果减弱电化学反应，二次谐波信号也减弱，这表明表面粗糙度对二次谐波的增强是有决定作用的。

三、局域场解释

现在，大多数研究者认为表面增强效应主要是由于在粗糙金属表面上大的局域场。造成大的局域场有两个原因：(1) 金属表面的粗糙结构的线度比波长小很多，可以作为静电问题来考虑，它又具有小的曲率半径，因而电场强度大；(2) 金属表面粗糙结构的表面等离子体激元的共振激发使局域电场增大。

我们把局域场写成

$$E_L(\omega) = L(\omega)E(\omega),$$

其中 $E(\omega)$ 是入射光场， $L(\omega)$ 是局域场改正因子。

如果假定金属表面的粗糙结构呈球形，且其直径比波长小很多，可以证明^[9]

$$L(\omega) \propto \frac{[\epsilon_m(\omega) - \epsilon(\omega)]}{[\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon(\omega)]}, \quad (1)$$

其中 $\epsilon_m(\omega)$ 和 $\epsilon(\omega)$ 为金属和周围介质的介电常数。在表面等离子体激元共振时，

$$\text{Re}[\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon(\omega)] = 0,$$

$$L(\omega) \propto \text{Im}[\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon(\omega)]^{-1},$$

因而被共振增强。这对金属来说是可能的，因为在低于体等离子体激元共振频率时，

$$\text{Re}[\epsilon_m(\omega)] < 0.$$

例如当波长从 3500 \AA 变化到 7000 \AA 时，银的介电系数的实部从 -2 变化为 -20 ，而其虚部很小 (≈ 0.3)^[10]，因而能得到较大的局域场增强。金、铜等金属的介电系数有较大的虚部^[11]，因而 $L(\omega)$ 较银为小。

非线性光学过程由非线性极化强度 $P^{(n)}(\omega)$ 的大小决定^[12]：

$$P^{(n)}(\omega) = \chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) E_1 E_2 \dots E_n, \quad (2)$$

其中

$$\chi^{(n)} = L(\omega)L(\omega_1)L(\omega_2)\dots L(\omega_n)N\alpha^{(n)},$$

而 $\alpha^{(n)}$ 是单个分子第 n 阶的极化率， N 是分子密度， $\chi^{(n)}$ 是第 n 阶的宏观分子极化率。因而，各种非线性过程(二次谐波、喇曼散射、三次谐波、四波混频、相干反斯托克斯喇曼散射、多光子荧光等)均因表面等离子体激元共振而得到增强。

电子显微照片表明^[13]，由电学方法得到的粗糙银表面是由线度为 500 \AA 的银颗粒组成，彼此间隔为 $1500-3000 \text{ \AA}$ ，因此有效的作用面积只是实际面积的 5% 左右。所以银表面的粗糙结构产生的二次谐波局域场增强应为

$$\begin{aligned} \eta(2\omega) &= |L^2(\omega)L(2\omega)|^2 \\ &= 10^4/0.05 = 2 \times 10^5. \end{aligned}$$

由于表面等离子体激元的共振频率为 ω ，所以可以认为 $L(2\omega) \approx 1$ 。由此得到

$$L(\omega) \approx 20^{[8]}.$$

对喇曼散射来说，有效喇曼散射截面^[14]

$$\sigma_{\text{eff}} \propto \chi^{(3)}(\omega_s = \omega_1 - \omega_1 + \omega_s),$$

所以

$$\sigma_{\text{eff}} = L^2(\omega_1)L^2(\omega_s)\sigma,$$

其中 ω_1 与 ω_s 分别为入射激光和斯托克斯喇曼散射频率。因为 ω_1 与 ω_s 相差不是太大，可以认为

$$L(\omega_1) = L(\omega_s) = 20.$$

由此得出，喇曼散射截面的局域场增强为 $1.6 \times$

10⁵. 分子和金属间的化学作用将使这增强因子进一步加大。

四、应用前景

我们可以这样来理解前面的(2)式:粗糙金属表面上的表面等离子体共振使与入射光相应的局域场增强了 $L(\omega_1)L(\omega_2)\cdots L(\omega_n)$ 倍,这个被增强了的局域场将极化分子,而分子在频率 ω 的辐射又再一次被共振增强 $L(\omega)$ 倍。如果(2)式中的各 L 因子全部被共振增强,那么非线性极化以及相应的非线性光学效应也将被大大地增强。例如,如果 $L(\omega) = 20$, 那么对三次谐波产生,增强因子将是 6.4×10^7 ; 对相干反斯托克斯喇曼散射,增强因子为 2.6×10^{10} , 信号得到极大的增强。因此,即使在表面上只吸附有单层原子或分子,它们的非线性光学效应仍可能被观察到^[14]。最简单的方法当然还是二次谐波的产生。我们知道,如果物质有中心对称,由它产生的二次谐波几乎为零。但即便是这样的分子吸附在物质表面,由于表面层分子两边的边界条件不同,它也不再具有中心对称了。分子与表面的相互作用进一步破坏了中心对称。所以只要吸附分子的非线性系数大于被吸附衬底的非线性系数,我们就可由二次谐波的产生来探测吸附的单层分子。C. K. Chen 等人已用光学二次谐波产生这种方法探测了氯化银单分子层以及吸附在银表面的吡啶和吡嗪的单分子层^[15,16]。

由于利用表面增强效应的非线性光学方法

(上接第 691 页)

光学模型解释 $d\tau_{sc}/d\Omega$ 也是十分成功的。它能给出由于弹散角分布随角度改变而出现的极大和极小交替的衍射花纹的特征。

光学模型从五十年代初建立以来,在核物理领域中取得了很大的成就。它是分析实验数据和计算截面的有效工具之一,今天不仅成功地应用于低能核反应,也应用于重离子核反应和高能核反应中,但它本身还在不断发展和完

具有分辨率高、灵敏度高的优点,同时它可以实时、实地地观测表面发生的动力学过程,了解吸附在表面的分子动态,因而可以相信,随着实验数据的进一步积累和对表面增强效应机理的进一步认识,表面增强非线性光学效应将成为研究表面物理、表面化学以及催化、腐蚀等发生在表面上的过程的有力工具。

参 考 文 献

- [1] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**(1974), 163.
- [2] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**(1977), 1.
- [3] *Physics Today*, **33**(1980), 18.
- [4] A. Otto, J. Timper, J. Billman and I. Pockrand, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 46.
- [5] E. Burstein et al., *Solid State Comm.*, **29**(1979), 567.
- [6] D. A. Weitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 355.
- [7] M. Moskovitz, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 4159.
- [8] C. K. Chen, A. R. B. de Castro and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981), 145.
- [9] J. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980), 3203.
- [10] P. F. Liao et al., *Chemical Physics Lett.*, **82** (1981), 355.
- [11] P. B. Johnson and R. W. Christy *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 4370.
- [12] N. Blombergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, (1964).
- [13] J. E. Rowe et al., *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1770.
- [14] Y. R. Shen et al., *VICOLS*, June. 29—July. 3, 1981, Aiberta, Canada.
- [15] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 1010.
- [16] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen, *Chemical Physics Lett.*, **83**(1981), 180.

善。

(未完,待续)

参 考 文 献

- [1] V. F. Weisskopf, *Rev. Mod. Phys.*, **29** (1957), 174.
- [2] 夏蓉,原子核理论讲义,人民教育出版社,(1961), 263—266.
- [3] H. Feshbach et al., *Phys. Rev.*, **96** (1954), 448.