

ФИЗИКА И ЕЁ ПРЕПОДАВАНИЕ

УДК 535.375

А. И. Ванин

К ТЕОРИИ ИНИЦИИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА НА МОЛЕКУЛЕ, АДСОРБИРОВАННОЙ НА СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЕ

В работе рассмотрен молекулярный механизм инициированного поверхностью комбинационного рассеяния (КР) света на молекуле, адсорбированной на сферической частице. Показана возможность усиления КР на два порядка в результате взаимодействия молекулы с поверхностными плазмонами.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, поверхностные плазмоны.

В последнее время возвращается интерес к исследованию влияния металлических наноразмерных частиц на свойства адсорбированных атомов и молекул, смещение и уширение электронных уровней, взаимодействие с поверхностными плазмонами, связанные состояния плазмон — фотон — атом в нанодисперсных системах [1]. Влияние поверхности на свойства молекулы наиболее рельефно проявляется в гигантском комбинационном рассеянии света (ГКР) (инициированное поверхностью рассеяние Рамана). Основные подходы сформировались давно: рассматриваются связанные состояния молекулы и твердого тела, модели индуцированного резонанса в [2], проводятся расчеты матрицы плотности системы молекула и сильно искривленная поверхность как в [3, 4].

Мы рассмотрим приближение молекулярного механизма усиления комбинационного рассеяния (КР) света [5] и несколько расширим его. В этом приближении вычисляются сдвиги и уширение электронных уровней энергии молекулы в результате взаимодействия с поверхностными плазмонами сферической частицы. Нас интересует размерная зависимость усиления комбинационного рассеяния света, в котором проявляются сдвиги и уширения уровней молекулы на поверхности. Мы используем метод причинной функции Грина длинноволнового излучения, который успешно использовался при вычислении энергии взаимодействия молекулы со сферической частицей [6, 7]. Использование причинной функции Грина позволяет рассматривать не только равновесные состояния частица-молекула, как в методе температурной функции Грина, но и стационарные состояния частица-молекула. Сдвиги и уширения уровней адсорбированной молекулы возникают в результате взаимодействия молекулы с поверхностными плазмонами частицы. Обычно используется теория возмущений по взаимодействию молекулы с поверхностными плазмонами, как и в [1, 2]. В нашем подходе поверхностные плазмоны — полюса функции Грина длинноволнового излучения и малым параметром теории является отношение расстояния между атомами вещества частицы к длине волны поверхностного

плазмона. Это позволяет рассматривать и случай сильного взаимодействия молекулы с поверхностными плазменными возбуждениями.

Энергию взаимодействия молекулы с частицей можно представить в виде:

$$\hat{V} = - \left\langle \hat{\mathbf{d}}_{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\alpha} \right\rangle_{sp}, \quad (1)$$

где $\langle \quad \rangle_{sp}$ — усреднение по стационарному состоянию сферической частицы, $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор электронного дипольного момента молекулы, $\hat{\mathbf{E}}$ — оператор напряженности флуктуационного длинноволнового электромагнитного излучения, причем $\left\langle \hat{\mathbf{E}}_{\alpha} \right\rangle_{sp} = 0$. Рассматриваем только взаимодействие с длинноволновым электромагнитным излучением, так как только оно может отвечать за размерную зависимость коэффициента усиления комбинационного рассеяния, которая наблюдается в эксперименте и интересует нас. Выделение длинноволновой части флуктуационного излучения производится стандартным образом. Производится обрезание Фурье-образа излучения на некотором k_0 таком, что $k_0 a \ll 1$ (a — межатомное расстояние в веществе сферической частицы). Параметр $k_0 a$ — второй малый параметр теории наряду с отношением радиуса корреляций в материале частиц к длине волны поверхностного плазмона сферической частицы.

Ограничимся рассмотрением двухуровневой молекулы на сферической частице. Уровни энергии и волновые функции состояний изолированной молекулы считаем известными. Вычислим матричные элементы энергии взаимодействия (1) по состояниям молекулы. Усреднение по состоянию сферической частицы проведем в технике причинной функции Грина. В низшем приближении по малому параметру $k_0 a$ отличны от нуля только диагональные матричные элементы

$\left\langle i \left| \hat{V} \right| j \right\rangle = \delta_{ij} V_i$ ($i, j = 0, 1$),

$$V_i = (\hbar/\pi) \int_0^{\infty} d\omega (\omega/c)^2 \Delta D_{\alpha\beta}(\omega) \Pi_{\alpha\beta}^{(i)}(\omega), \quad (2)$$

где $\Delta D_{\alpha\beta}(\omega)$ — разность причинной функции Грина при наличии частицы и причинной функции Грина излучения в вакууме [6], $\Pi_{\alpha\beta}^{(i)}(\omega)$ — диагональные матричные элементы причинного поляризаационного оператора молекулы в состоянии $i = 0, 1$ (0 — основное состояние, 1 — возбужденное состояние) на поверхности частицы

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(k)}(\omega) = - \frac{i \cdot d_{\alpha} d_{\beta}^*}{\hbar^2} \left[\frac{1}{\omega_k + \omega - i\delta} + \frac{1}{\omega_k - \omega - i\delta} \right],$$

где ω_0 — частота перехода в молекуле или атому в двухуровневом приближении, $\omega_1 = -\omega_0$, δ — частота затухания перехода, d — матричный элемент дипольного момента перехода в молекуле (в двухуровневом приближении). Мы не рассматриваем эффекты близкодействия и ограничиваемся поиском размерных эффектов. Интеграл в (2) берется поворотом контура интегрирования на $\pi/2$. При этом повороте необходимо учитывать обход полюсов поляризационного оператора $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega)$ в первой четверти комплексной плоскости ω . Сдвиг частоты перехода в молекуле с учетом ее взаимодействия со сферической частицей имеет вид:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega_0^2 I(i\omega)}{\omega_0^2 + \omega^2} - I(\omega_0 + i\delta), \quad (3)$$

где первое слагаемое в правой части — обычное выражение для вклада сил Ван-дер-Ваальса, второе слагаемое — вклад от обхода полюса поляризационного оператора $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega)$ и носит резонансный характер, где $E = \hbar\omega_0$ — энергия электронного перехода в изолированной молекуле в двухуровневом приближении. В формуле (3)

$$I(\omega) = \frac{k\alpha}{ir^2} \sum_{l,\mu,\lambda} (2l+1) A_l^{(\mu)}(\omega) \frac{j_l(kR) h_l^{\mu\lambda}(kr) h_l^{\mu\lambda}(kr)}{(l+1) h_l(kR)}, \quad (4)$$

где α — поляризуемость двухуровневой молекулы на нулевой частоте, r — положение молекулы, R — радиус частицы, $k = \frac{\omega}{c}$ (c — скорость света), $A_l^{(\mu)}(\omega)$ — магнитная ($\mu = 0$), электрическая ($\mu = 1$) l -мультипольные поляризуемости сферической частицы:

$$A_l^{(0)}(\omega) = -\frac{f_l(kR) - f_l(qR)}{\tilde{f}_l(kR) - f_l(qR)}, \quad A_l^{(1)}(\omega) = -\frac{\varepsilon(\omega) f_l(kR) - f_l(qR)}{\varepsilon(\omega) \tilde{f}_l(kR) - f_l(qR)},$$

где $q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)}$,

$$f_l(x) = \frac{\partial [x j_l(x)] / \partial x}{\sqrt{l(l+1)} j_l(x)}, \quad \tilde{f}_l(x) = \frac{\partial [x h_l(x)] / \partial x}{\sqrt{l(l+1)} h_l(x)},$$

где здесь и выше, $j_l(x)$, $h_l(x)$ — функции Бесселя и Ханкеля первого рода соответственно. В формуле (4) функции

$$h_l^{00}(x) = x h_l(x), \quad h_l^{0\pm 1}(x) = h_l^{10}(x) = 0, \quad h_l^{11}(x) = \frac{\partial [x h_l(x)]}{\partial x}, \quad h_l^{1-1}(x) = \sqrt{l(l+1)} h_l(x).$$

Мы ограничились рассмотрением симметричной адсорбированной молекулы $\alpha_{\gamma\beta} = \alpha \cdot \tilde{\delta}_{\gamma\beta}$. В случае малых сферических частиц, kR , $qR \ll 1$, сдвиг частоты перехода можно представить в виде:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\alpha}{2r^3} \sum_l (l+1)(2l+1) \left(\frac{R}{r}\right)^{2l+1} \left[g_l(\omega_0 + i\varepsilon) - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{g_l(i\omega_0 x)}{1+x^2} dx \right], \quad (5)$$

где $g_l(\omega)R^3 = \frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+\frac{l+1}{l}} \cdot R^3$ — l -я мультипольная поляризуемость малой сферической частицы.

При получении (5) использовались равномерные асимптотические разложения сферических функций Бесселя при kR , $|qR| \ll 1$ и при $l \gg 1$, таких, что и $l \gg kR$, $|qR|$. Формула (5) является хорошим приближением и в случае больших частиц, kR , $|qR| \gg 1$, так как основной вклад в формуле (5) дают $l \gg kR$, $|qR|$ и именно эти большие l дают основной вклад, доминируют. В формуле (5) E — энергия электронного перехода в изолированной молекуле (двухуровневое приближение), ΔE — сдвиг энергии электронного перехода молекулы в результате взаимодействия с поверхностными плазмонами частицы, фактически образования связанных состояний молекула — плазмон.

При выполнении условия $\frac{r-R}{R} \ll 1$ для малых частиц и в случае больших частиц kR , $|qR| > 1$ можно провести суммирование в (4) по l . Основной вклад в сумму вносят $l \gg kR$, $|qR|$, где можно воспользоваться равномерными асимптотическими разложениями функций Бесселя, предложенными В. А. Фоком. После замены суммирования интегрированием в (5) получим

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\alpha}{4(h)^3} \left[g_\infty(\omega_0 + i\delta) - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{g_\infty(i\omega_0 x)}{1+x^2} dx \right] + \frac{\alpha}{2r^3} \sum_{l=1}^L (l+1)(2l+1) \left(\frac{R}{r}\right)^{2l+1} g_l(\omega_0 + i\varepsilon), \quad (6)$$

где $h = r - R$, возвышение молекулы над поверхностью сферической частицы. В формуле (6) в первом слагаемом фактически нет размерных вкладов, доминирует ближкодействие [5]. Во втором слагаемом суммирование ведется до некоторого конечного L , но значительно большего единицы и $|qR|$. Это слагаемое содержит размерные вклады.

Если нет близости частоты перехода в изолированной молекуле к частотам поверхностных плазмонов частицы (например, первому $\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$), основной вклад в (5) дает первое слагаемое в (6). Если частота перехода в адсорбированной молекуле близка к частоте первого поверхностного плазмона частиц, которое в (6) соответствует $l=1$ в сумме по l , которое в этом случае может быть существенным и даже заметно превосходить первое слагаемое в (6), то

$$\frac{\Delta E}{E} = 3 \left(\frac{R}{r} \right)^3 g_1(\omega_0 + i\delta) \frac{\alpha}{r^3} + \left(g_\infty(\omega_0 + i\delta) - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{g_\infty(i\omega_0 x)}{1+x^2} dx \right) \frac{\alpha}{4h^3}. \quad (7)$$

Первое слагаемое в (7) содержит малый параметр $\frac{\alpha}{r^3}$, но резонанс в функции $g_1(\omega_0 + i\delta)$ может компенсировать малый параметр $\frac{\alpha}{r^3}$. Последующие вклады в сумме по l тоже могут быть существенными при близости частоты перехода в молекуле к частоте поверхностных плазмонов частицы $\omega_l = \omega_p / \sqrt{2l + \frac{1}{l}}$.

Рассмотрим металлические частицы, материал которых описывается диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \gamma(R)\omega_p)}$$

в гидродинамическом приближении с частотой плазменных колебаний ω_p и частотой столкновений электронов $\gamma(R)\omega_p \approx \gamma_b\omega_p + \frac{V_F}{R}$, где $\gamma_b\omega_p$ — частота столкновений в объеме, V_F — скорость на поверхности Ферми.

Резонансный вклад взаимодействия молекулы с первым поверхностным плазмоном $\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ в энергию перехода (7) можно представить в виде

$$\left. \frac{\Delta E}{E} \right|_{res} = \frac{\alpha}{r^3} \frac{3}{1 - 3\Omega_0^2 - i3\Omega_0(2\Gamma + \gamma(R))} \cdot \left(\frac{R}{r} \right)^3,$$

где $\Omega_0 = \omega_0/\omega_p$, $\Gamma = \delta/\omega_p$, $E = \hbar\omega_0$, напомним, что ω_0 — частота перехода в изолированной молекуле. При близости частоты перехода в изолированной молекуле к частоте первого поверхностного плазмона сферической частицы ω_1 возможны значительные сдвиги уровней молекулы. Например, максимальное уширение перехода порядка величины

$$\left. \frac{\Delta E}{E} \right|_{res} \approx \frac{\sqrt{3}\alpha}{\gamma(R)R^3}.$$

Численные оценки сдвига и уширения энергии перехода приведены на рисунках 1, 2 (поляризуемость молекулы на нулевой частоте $\alpha = 10^{-2}$ нм³, $h = 0,4$ нм, радиусы частицы 2 и 5 нм). При близости частоты перехода в изолированной молекуле к частоте поверхностных возбуждений частицы имеем значительные изменения ширины перехода, которые характеризуются реальной частью $\frac{\Delta E}{E_0}$ рис. 1) и значительное уширение перехода, соответствующее мнимой части $\frac{\Delta E}{E_0}$ рис. 2).

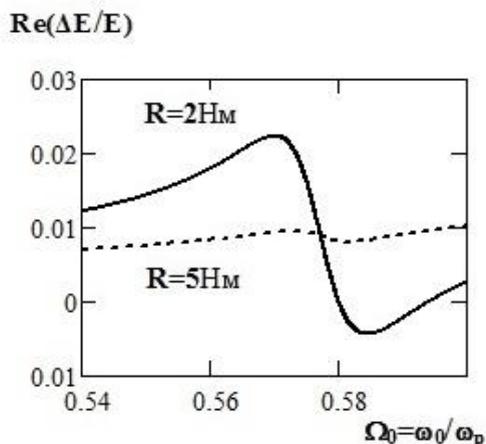


Рис. 1. Зависимость сдвига уровня адсорбированной молекулы от частоты перехода

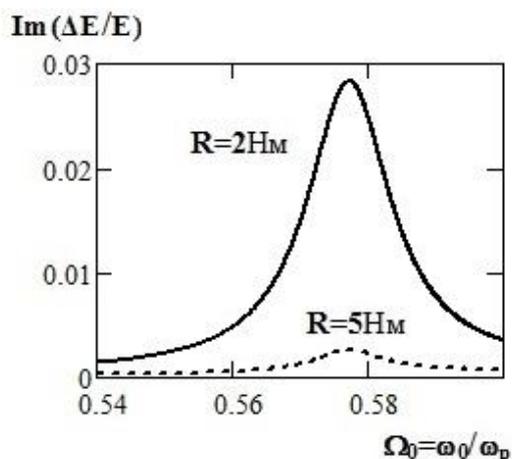


Рис. 2. Зависимость уширения уровня адсорбированной молекулы от частоты перехода $\Omega_0 = \omega_0/\omega_p$. Значительное уширение уровня наблюдается при близости частоты перехода к частоте первого поверхностного плазмона сферической частицы $\Omega_1 \approx 0,57$

Большие коэффициенты усиления комбинационного рассеяния света на молекулах могут быть связаны с тем, что КР, будучи нерезонансным для изолированных молекул, становится, в результате сдвигов уровней, резонансным для молекул, адсорбированных на частице (обычно следствие хемосорбции, у нас физическая адсорбция). В общем случае необходимо учитывать как сдвиги уровней (7), (5), так и усиление за счет изменения локального поля падающего и рассеянного излучения частицей.

Коэффициент усиления КР на молекуле, адсорбированной на частице, можно представить в виде

$$F(\omega_L, \omega_S) = \frac{\left| \left\langle f \left| \hat{\mathbf{E}}(\omega_S) \right| i \right\rangle_{adsorb} \right|^2}{\left| \left\langle f \left| \hat{\mathbf{E}}(\omega_S) \right| i \right\rangle_{free} \right|^2}, \quad (7)$$

где ω_L — частота лазерного воздействия, ω_S — частота рассеянного света, $\left\langle f \left| \hat{\mathbf{E}}(\omega_S) \right| i \right\rangle$ — напряженность рассеянного молекулой электрического поля (при переходе из начального состояния i в конечное состояние f). При переходе электронное состояние молекулы не меняется, меняется только колебательное состояние.

После усреднения по основному состоянию частицы (стационарному состоянию частица — молекула) имеем коэффициент усиления КР

$$F(\omega_L, \omega_S) = \frac{\left| \sum_{l,m,i,k=x,y,z} D_{lm}(\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_0, \omega_S) M_{mi}^p(\omega_S, \omega_L) D_{ik}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_L, \omega_L) j_k^{out}(\mathbf{r}_l, \omega_L) \right|^2}{\left| \sum_{l,m,i,k=x,y,z} D_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}_S - \mathbf{r}_0, \omega_S) M_{mi}^0(\omega_S, \omega_L) D_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_L, \omega_L) j_k^{out}(\mathbf{r}_l, \omega_L) \right|^2}, \quad (8)$$

где $D_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = D_{ik}^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + \Delta D_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ — причинная функция Грина длинноволнового излучения при наличии частицы [6], $D_{ik}^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ — причинная функция Грина длинноволнового излучения в вакууме, $j_k^{out}(\omega_L)$ — источник излучения, \mathbf{r}_L — его положение, \mathbf{r}_0 — положение молекулы на частице, \mathbf{r}_S — положение регистрирующей системы. В формуле (8) $M_{ik}^p(\omega_S, \omega_L)$ — матричный элемент электронного перехода в молекуле, усредненный по основному состоянию частицы, $M_{ik}^0(\omega_S, \omega_L)$ — матричный элемент перехода в изолированной молекуле:

$$M_{\alpha\beta}^k(\omega_L, \omega_S) = \sum_n \left[\frac{\left\langle f \left| \hat{\mathbf{d}}_\alpha \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \hat{\mathbf{d}}_\beta \right| i \right\rangle}{E_n^k - \hbar\omega_L} + \frac{\left\langle f \left| \hat{\mathbf{d}}_\beta \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \hat{\mathbf{d}}_\alpha \right| i \right\rangle}{E_n^k + \hbar\omega_S} \right],$$

где $k = 0, p$, E_n^p — энергии n -го виртуального уровня молекулы адсорбированной на сферической частице и E_n^0 — энергии n -того виртуального уровня изолирован-

ной молекулы, $\langle f | \hat{\mathbf{d}}_\alpha | i \rangle$ — матричные элементы дипольных переходов. Уровни энергии молекулы в присутствии частицы вычисляются, как и выше для молекулы в двухуровневом приближении. Сдвиги уровней даются формулой (5).

Для бесконечно удаленных источника и приемника излучения коэффициент усиления КР (8) молекулы на малой сферической частице ($kR, |qR| \ll 1$) принимает следующий вид:

$$F(\omega_S, \omega_L) = \left| 1 + 2 \left(\frac{R}{r} \right)^3 g_1(\omega_L) \right|^2 \left| 1 + 2 \left(\frac{R}{r} \right)^3 g_1(\omega_S) \right|^2 \left| \frac{E - \hbar\omega_L}{E + \Delta E - \hbar\omega_L} \right|^2. \quad (9)$$

Первые два множителя отвечают за чисто электромагнитный механизм усиления КР (усиление локального поля на частоте падающего и рассеянного излучения вблизи частицы). Третий множитель отвечает за молекулярный механизм усиления. На рисунке 3 приведена зависимость коэффициента усиления КР от частоты перехода в адсорбированном атоме. Наблюдается увеличение на два порядка коэффициента усиления КР, обусловленное изменением частоты перехода в молекуле при резонансном взаимодействии молекулы с первым поверхностным плазмоном частицы, относительно чисто электромагнитного механизма усиления. На рисунке 4 приведена зависимость коэффициента усиления КР от частоты вынуждающего излучения (поляризуемость атома на нулевой частоте $\alpha = 10^{-2} \text{ нм}^3$, $h = 0.4 \text{ нм}$, $\Omega_S = \Omega_L - 0,025$). Наблюдается значительный рост коэффициента усиления КР относительно электромагнитного усиления.

Если частица имеет поверхностный слой (не рассматриваемые молекулы), то в (7) и (9) необходимо заменить поляризуемость частицы без поверхностного слоя $R^3 g_1(\omega)$ на поляризуемость частицы с поверхностным слоем [6, 7]. Если частицы образуют группы, необходимо учесть изменение спектра поверхностных плазмонов, например, как [8]. Формулы (8), (9) объединяют молекулярный и чисто элек-

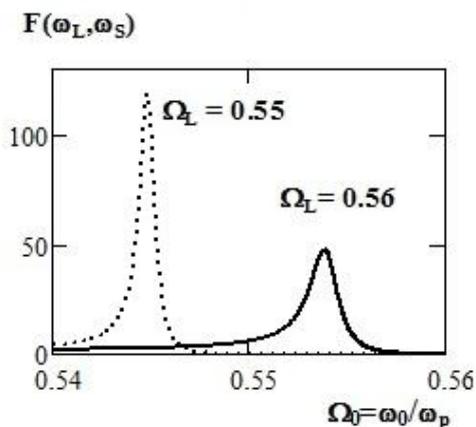


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления КР на адсорбированной молекуле от частоты перехода $\Omega_0 = \omega_0/\omega_p$ при двух значениях частоты падающего излучения $\Omega_L = \omega/\omega_p$

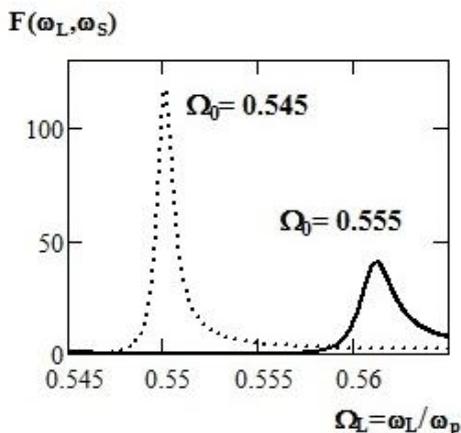


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления КР на адсорбированной молекуле от частоты падающего излучения Ω_L при двух значениях частоты перехода в адсорбированном атоме Ω_0

Литература

1. Zuev V. S., Zueva G. Ya. Very slow surface plasmons: theory and practice. arXiv: physics/0811.010503. 2008.
2. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака, М., Мир, 1984. 408 с.
3. Agarval G. S., Neil S. V. Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 487–493.
4. Prasad S., Glauber R. J. Phys. Rev. A. 1985. V. 31. 1583–1597.
5. Ванин А. И. Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 3. С. 390–391.
6. Ванин А. И., Тулуб А. В. Физика твердого тела. 1987. Т. 29. С. 1955–1958.
7. Ванин А. И., Тулуб А. В. Физика многочастичных систем. 1990. № 17. С. 87–103.
8. Ванин А. И. Журнал прикладной спектроскопии. 1997. Т. 64. № 2. С. 228–231.

**ON THE THEORY OF SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING
OF LIGHT BY A MOLECULE ADSORBED
ON A SPHERICAL PARTICLE**

The paper discusses the molecular mechanism of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) of light by a molecule adsorbed on a spherical particle. There exists the possibility of the Raman Scattering strengthening by two orders of magnitude as a result of interaction of the molecule with the surface plasmons.

Key words: *Surface Enhanced Raman Scattering, surface plasmons.*