

## Лекція 4

### Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія. Електромагнітна теорія.

(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. The Electromagnetic Theory of SERS.)

#### **Збільшення поля хвилі поблизу металевих неоднорідностей.**

Вперше явище SERS спостерігав Флайшмен в 1974 році. Було помічене значне збільшення інтенсивності раманівського сигналу в дослідах з піридином на шорсткій поверхні срібла. Спочатку цей ефект пояснювали збільшенням площі розрихленої поверхні. Проте пізніше з'ясувалось, що зростання інтенсивності є значно більшим, ніж можна було б очікувати, врахувавши збільшення площі поверхні. В 1978 році Московіц запропонував інший механізм підсилення розсіяння, згідно якого електромагнітне поле збуджувало в металі поверхневі плазмони. І саме цей механізм став загально визнаним, оскільки характерні прояви явища SERS були пояснені плазмонним механізмом. До таких проявів можна віднести наступні.

(1) Значне збільшення раманівського розсіяння (тобто, непружного розсіяння світла) молекулами, що знаходяться на поверхні наноструктур чи на неоднорідних поверхнях провідників.

(2) Існує залежність ефекту від довжини хвилі, поляризації, напрямку поширення розсіяного світла відносно орієнтації наноструктури, що опромінювалась.

(3) Інтенсивність вихідного випромінювання залежить від декременту затухання поверхневих хвиль (поверхневих плазмонів).

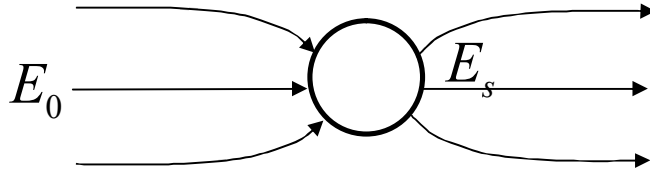
Далі ми детальніше ознайомимось з особливостями плазмонного механізму.

Поверхневі плазмони – це колективні осциляції електронів провідності відносно іонних остовів. Коли розміри наночастинок (чи характерні неоднорідності поверхні) малі у порівнянні з довжиною падаючої хвилі, то, як правило, усіма типами збуджень, крім дипольних, можна знехтувати. Чим менша дисипація дрейфової швидкості “вільних” електронів металу, тим гострішими є плазмонні резонанси. На рис. 1 схематично показано орієнтацію електричної компоненти електромагнітної хвилі поблизу сферичної металевої частинки.

Випромінювання від однієї частинки є когерентним. Стаціонарний стан встановлюється дуже швидко - через декілька фемтосекунд після початку опромінювання. Поле біля частинки значно більше, ніж його величина далеко за її межами:

$$E_s = gE_0, \quad (1)$$

де  $g$  - коефіцієнт підсилення (див. рис. 1). Якщо молекула адсорбована на



**Рис. 1.** Лінії зі стрілками вказують на орієнтацію електричного поля хвилі.

поверхні частинки, то на неї діє поле  $E_s$ , а поле, розсіяне в результаті взаємодії з молекулами, буде дорівнювати

$$E_R \sim \alpha_R E_s \sim \alpha_R g E_0, \quad (2)$$

де коефіцієнт  $\alpha_R$  виражає ефективність раманівського процесу. Тут ми для простоти не враховуємо поляризацію хвиль.

Розсіяне поле, що має дещо іншу частоту, ніж падаюче, може підсилюватись частинкою таким же чином, як і те, що падає. Якщо ці частоти мало відрізняються одна від одної, то коефіцієнт підсилення вихідного випромінювання також можна покласти рівним  $g$ . Отже для вихідного випромінювання можна вважати, що

$$E_{SERS} \sim \alpha_R g^2 E_0. \quad (3)$$

Інтенсивність такого двічі підсиленого випромінювання має вигляд

$$I_{SERS} \sim |\alpha_R|^2 |g|^4 I_0, \quad (4)$$

де  $I_0$  - інтенсивність вхідного випромінювання. Отже

$$E_{SERS}^2 \sim |g|^4. \quad (5)$$

З виразів (3) і (4) видно, що описане явище є лінійним оптичним ефектом. Проте за певних умов він може переходити і в нелінійний режим. Лінійне підсилення є пропорціональним четвертій степені  $|g|$ , що пояснює надзвичайно велике збільшення інтенсивності раманівського випромінювання. Для оцінки можна використати значення  $|g|=30$ , яке одержане для срібла, коли довжина хвилі  $\lambda$  дорівнює  $400nm$ . Тоді підсилення раманівського випромінювання  $G$  досягає значення  $8 \cdot 10^5$ . Оскільки в цьому випадку поле дуже швидко змінюється біля частинки, то в мультипольному розкладі поля стають істотними квадрупольні члени, що може стати причиною появи ліній, заборонених у дипольному наближенні.

Усі частинки, в яких є вільні носії струму, можуть проявляти властивості SERS. Це може бути напівпровідник  $Si$ , який широко використовується в різних приладах, чи перехідні метали. SERS є одним з небагатьох справжніх наноефектів, які досі спостерігались. Основною умовою існування SERS - це використання малих за розмірами частинок (чи малих характерних розмірів

неоднорідностей поверхні) у порівнянні з довжиною хвилі. Якщо мова йде про видиме світло, то це розміри  $\sim 5-100\text{nm}$ . Нижня межа - це розмір молекули, що досліджується. Верхня - по порядку величини досягає довжини хвилі. Остання вимога пов'язана з тим, що у великих частинках поле є знакозмінним і на нього менше впливає обмеженість її розмірів. З іншого боку, коли розміри частинки дуже малі, то слід врахувати, що внесок у дисипативну частину провідності дають процеси поверхневого розсіяння носіїв струму. Для дуже малих частинок часто втрачається сенс такого поняття як об'ємна провідність, яка є важливим параметром теорії. До того ж у деяких випадках потрібно враховувати квантовий розмірний ефект (розмірне квантування електронного спектра), щоб правильно описати динаміку та статистичні властивості електронів.

Проста (rudimentary) модель пояснює фізичну суть явища SERS. Як ми вже переконались на попередній лекції, властивості металу можна досліджувати, використовуючи в рівняннях Максвелла замість електропровідності діелектричну функцію  $\varepsilon(\omega)$ . Знаючи цю функцію, можна виразити через неї поляризованість  $\alpha(\omega)$  сфери радіусом  $R$ , що знаходиться у вакуумі. У нашій задачі поляризованість є коефіцієнтом пропорційності між дипольним моментом сфери і електричним полем, що його породжує:  $\vec{d} = \alpha \vec{E}$ . Значення  $\alpha$  дорівнює:

$$\alpha = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (6)$$

Цей вираз ми одержимо в Додатку, а зараз проаналізуємо залежність поляризованості від частоти випромінювання. Для цього потрібно використати явну залежність  $\varepsilon$  від частоти  $\omega$ . У наближенні Друде, яке ми використовували раніше, діелектрична функція дорівнює

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_{\text{Друде}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\nu}. \quad (7)$$

В реальних системах до цього значення потрібно додати внесок від міжзонних переходів  $\varepsilon_M$ . Як правило, - це поляризаційна, тобто недисипативна частина  $\varepsilon_M$ . Тоді повне значення  $\varepsilon(\omega)$  дорівнює

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{Друде}}(\omega) + \varepsilon_M = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\nu} + \varepsilon_M. \quad (8)$$

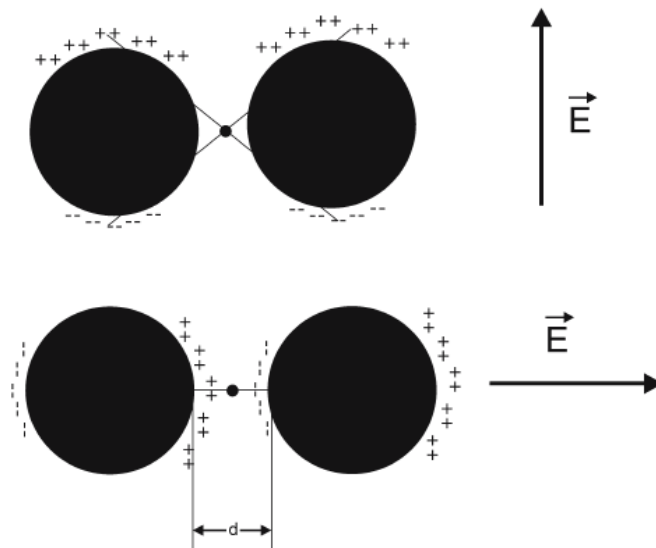
Підставляючи (8) в (6), одержимо

$$\alpha = R^3 \frac{(\varepsilon_M \omega^2 - \omega_p^2) - i\omega\nu\varepsilon_M}{(\varepsilon_M + 3)\omega^2 - \omega_p^2 - i\omega\nu(\varepsilon_M + 3)}. \quad (9)$$

Частота зіткнень  $\nu$  в металах значно менша, ніж плазмова ( $\omega_p \geq 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\nu \sim 10^{13} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ). Тоді з виразу (9) можна побачити, що поляризованість різко зростає (приблизно, в  $\omega_p / \nu$  раз), коли

$$\omega = \omega_p / \sqrt{\epsilon_M + 3} . \quad (10)$$

Як бачимо, висота відповідного піка залежить від частоти зіткнень  $\nu$ , яка є причиною затухання плазмонних коливань. Для плазмонних коливань, частоти яких знаходяться в області піка, декременти затухання близькі до значення  $\nu / 2$ , тобто поле  $E \sim e^{-\nu t / 2}$ . На великих відстанях від кулі її



**Рис. 2**

На Рис. 2 схематично показані дві сферичні частинки, що знаходяться в полі дії електромагнітного поля. Електричне поле по-різному орієнтоване відносно їх розташування. Якщо молекули, які досліджуються, знаходяться між кулями, як показано на верхній схемі, то дія поля на них мінімальна. В той же час в конфігурації, показаній внизу, ефективність взаємодії поля з молекулами найбільша.

випромінювання можна вважати випромінюванням диполя, величина якого резонансним чином залежить від частоти. Саме це є фізичною основою явища SERS.

Явище SERS знайшло широке використання для прикладних цілей та для наукових досліджень. Зокрема, використовуючи SERS, були детектовані окремі молекули на поверхні. Неоднорідності поверхні можна сформувати, розміщуючи на ній агрегати наночастинок, або ж роблячи поверхню шорсткою. Популярність методу SERS постійно зростає, збільшується кількість відповідних публікацій.

**Додаток.**

**Дипольний момент сферичної частинки, індукований однорідним електричним полем.**

Якщо розмір частинки значно менший довжини хвилі випромінювання  $\lambda$ , то поле, в якому вона знаходиться, можна вважати однорідним. На Рис. 1 схематично показані силові лінії поля. У цьому випадку можна знехтувати поперечною складовою електромагнітного поля (див. задачу) і врахувати лише поздовжню складову

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi. \quad (11)$$

Скалярний потенціал задовольняє рівняння Пуассона

$$\Delta\varphi = 0. \quad (12)$$

Оператор Лапласа у сферичній системі координат має вигляд

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \partial_\phi^2,$$

де  $r, \theta, \phi$  - стандартні позначення для сферичної системи координат, початок якої знаходиться в центрі сфери.

Використовуючи аксіальну симетрію задачі, запишемо значення поля у вакуумі в такому вигляді:

$$\varphi_V = -\vec{E} \cdot \vec{r} + A\vec{E} \cdot \vec{r} / r^3. \quad (13)$$

Ця функція задовольняє рівняння (12) і для великих значень  $r$ , коли вплив сфери неістотний, поле стає однорідним і дорівнює своєму незбуреному значенню. Всередині частинки потенціал можна покласти рівним

$$\varphi_M = -B\vec{E} \cdot \vec{r}. \quad (14)$$

При такому виборі  $\varphi_M$  задовольняється рівняння (12) і виконується очевидна умова скінченності потенціалу в точці  $r = 0$ . З (14) видно, що всередині сфери поле  $\vec{E}_M$  є постійним і дорівнює  $B\vec{E}$ .

Розв'язки (13) і (14) "зшиваються" на поверхні сфери, тобто при  $r = R$ :

$$-\vec{E} \cdot \vec{r} + A\vec{E} \cdot \vec{r} / r^3 = -B\vec{E} \cdot \vec{r} \Big|_{r=R}. \quad (15)$$

Звідси одержуємо значення  $B$ , що дорівнює

$$B = 1 - A / R^3. \quad (16)$$

Отже, поле всередині кулі дорівнює

$$\vec{E}_M = (1 - A / R^3) \vec{E}, \quad (17)$$

а ззовні

$$\vec{E}_V = -\vec{\nabla}\varphi_V = -\vec{\nabla}(-\vec{E} \cdot \vec{r} + A\vec{E} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3}) = \vec{E} \left( 1 - \frac{A}{r^3} + 3A\vec{r} \cdot \frac{\vec{r}}{r^5} \right). \quad (18)$$

Постійна  $A$  знаходиться з умови “зшивання” нормальних до поверхні значень векторів індукції:  $\vec{D}_M \cdot \vec{n} = \vec{D}_V \cdot \vec{n} |_{r=R}$ :

$$\varepsilon \left( 1 - \frac{A}{R^3} \right) = 1 - \frac{A}{R^3} + 3 \frac{A}{R^3}, \quad (19)$$

або  $(\varepsilon - 1)(1 - A/R^3) = 3A/R^3$ .

З останнього виразу знаходимо

$$A = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (20)$$

Величина потенціалу диполя  $\vec{d}$ , що знаходиться в точці  $r = 0$ , дорівнює  $\vec{r}\vec{d}/r^3$ . У нашому випадку таким диполем є сфера і, як видно з (13), її внесок у потенціал дорівнює  $A\vec{E}\vec{r}/r^3$ . Порівнюючи ці два вирази, приходимо до висновку, що дипольний момент сфери дорівнює

$$\vec{d} = A\vec{E} = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \vec{E}. \quad (21)$$

Отже, її поляризованість  $\alpha$  дорівнює

$$\alpha = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (22)$$

що й було використано у формулі (6).

### Задача

Показати, що в нерелятивістському наближенні можна знехтувати впливом поперечної складової електромагнітного поля на рух вільних електронів в металевій кулі малого діаметру.

### Розв’язок.

Електричне і магнітне поле хвилі можна задати через скалярний ( $\varphi$ ) та векторний ( $\vec{A}$ ) потенціали:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t), \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (13)$$

Гамільтоніан електрона в полі хвилі задається виразом

$$H = \frac{(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + e\varphi, \quad (23)$$

де  $\vec{p}$  - імпульс електрона. Якщо довжина хвилі значно більша розміру частинки, то, використовуючи рівняння (13), для чисельної оцінки можна покласти  $A \sim R \cdot H$ ,  $\varphi \sim R \cdot E$ . Оскільки для плоскої хвилі  $E = H$ , то

оцінка відношення лінійного по  $A$  члена в гамільтоніані (23) і останнього, тобто  $e\varphi$ , має вигляд:

$$\left| \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} / e\varphi \right| \sim \frac{v}{c} \frac{H}{R} \frac{R}{E} = \frac{v}{c}, \quad (33)$$

де враховано, що швидкість електрона  $v$  дорівнює  $p/m$ . Відносний внесок квадратичного по  $A$  члена ще менший. Отже, в нерелятивістському випадку ( $v \ll c$ ) можна не враховувати в гамільтоніані (23) члена з векторним потенціалом  $\vec{A}$ .

### **Література:**

Katrin Kneipp, Martin Moskovits, Harald Kneipp “**Surface-Enhanced Raman Scattering**”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)

Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, “**Электродинамика сплошных сред**”, Москва, “Наука”, 1982.