



Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS) – одно из самых ярких оптических явлений из открытых за последние 40 лет. В основе SERS лежит плазмонный резонанс – сильное увеличение электрического поля вблизи металлических наногранул при определенных условиях. Чтобы определить эти условия и понять, как работает SERS, необходимо научиться описывать свойства металла, помещенного в переменное электромагнитное поле.

Напомним, что свойства вещества в электрическом поле подчиняются следующим соотношениям:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

где $\vec{E}$ и $\vec{D}$ — напряженность и индукция электрического поля соответственно, ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества, $\vec{P}$ — вектор поляризации (дипольный момент единицы объема), $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — электрическая постоянная.

На границе раздела двух сред в отсутствии свободных зарядов непрерывны касательная компонента вектора напряженности и нормальная компонента вектора индукции электрического поля.

В случае переменного электрического поля диэлектрическая проницаемость вещества (в том числе металлов) зависит от частоты электромагнитного поля.

Часть А. Газ свободных электронов (1.4 балла)

Рассмотрим бесконечное пространство, заполненное металлом: положительно заряженные ионы образуют регулярную кристаллическую решетку, в пространстве между ними движутся свободные электроны, концентрации зарядов обоих знаков одинаковы и равны n .

Внутри металла создано однородное переменное электрическое поле $\vec{E} \sin \omega t$. Ионы бесконечно тяжелые и неподвижные, а эффективные массы электронов равны m . В рамках простейшей модели можно считать, что действующее на отдельный электрон поле совпадает с $\vec{E} \sin \omega t$. Все остальные силы (в том числе диссипативные) малы.

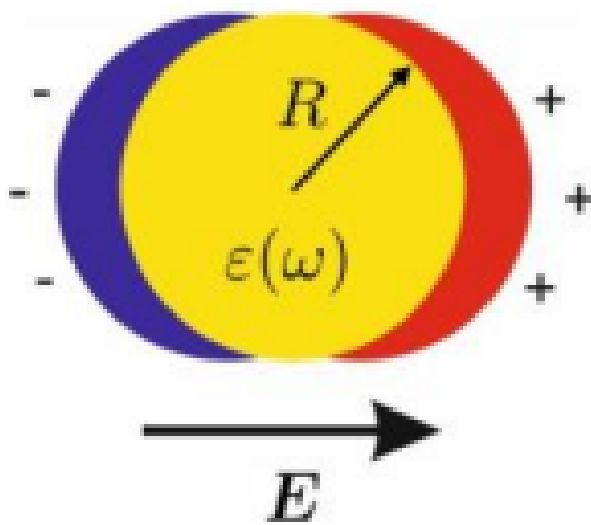
A1^{1.10} Электрическое поле приводит к согласованному смещению $\vec{r}(t)$ электронов в направлении поля. Определите зависимость $\vec{r}(t)$ и вектор поляризации среды $\vec{P}(t)$ в установившемся режиме.

A2^{0.30} Вычислите диэлектрическую проницаемость металла $\epsilon(\omega)$ и постройте график этой зависимости.

Часть В. Плазмонный резонанс (7.9 балла)

Рассмотрим диэлектрический шар с проницаемостью ϵ в однородном стационарном электрическом поле $\vec{E}$.

В однородном поле подвижные заряды внутри шара смещаются, и поле в системе может быть представлено как суперпозиция внешнего поля $\vec{E}$ и поля от двух разнесенных на малое расстояние вдоль вектора $\vec{E}$ разноименно заряженных шаров (см. рис.1).



B1^{2.60} Определите поле $\vec{E}_{in}$ внутри шара и его дипольный момент $\vec{d}_0$.

Изучим поведение металлического шара радиуса R в поле плоской волны с частотой ω и амплитудой $\vec{E}_0$. Оказывается, если длина волны и глубина проникновения поля в металл намного превосходят размер шара, то его поведение аналогично поведению диэлектрического шара в постоянном электрическом поле, только в качестве диэлектрической проницаемости нужно брать величину $\epsilon(\omega)$, аналогичную вычисленной в предыдущем пункте. По мере прохождения волны амплитуда внешнего поля в месте нахождения шара изменяется $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$, а дипольный момент также изменяется $\vec{d} = \vec{d}_0 \cos \omega t$.

B2^{0.70} Нарисуйте картину силовых линий электрического поля в системе (внутри, вблизи и вдали от шара), считая $\epsilon(\omega) = -3$.

B3^{0.20} При некотором значении $\epsilon(\omega_{res}) = \epsilon_{res}$ амплитуда электрического поля внутри шара $|\vec{E}_{in}|$ начинает неограниченно возрастать. Определите значение ϵ_{res} .

Значительное возрастание амплитуды электрического поля внутри и снаружи шара при частоте ω_{res} называется плазмонным резонансом. Мы получили бесконечный ответ, поскольку не учитывали диссипацию энергии. Теперь учтем диссипацию и будем считать, что основные потери в системе связаны с дипольным излучением.

B4^{0.60} Осциллирующий диполь излучает энергию. Оцените мощность I этих потерь, используя анализ размерностей и тот факт, что интенсивность дипольного излучения зависит только от амплитуды дипольного момента $|\vec{d}_0|$, частоты его колебаний ω_{res} , скорости распространения волн c и электрической постоянной ϵ_0 .

B5^{3.80} Оцените среднюю энергию, вкачиваемую в систему за счет внешнего поля в условиях плазмонного резонанса при $\omega = \omega_{res}$. Из условия баланса энергии оцените амплитуду поля внутри шара в резонансе.

Часть С. Рамановская спектроскопия (1.3 балла)

Перейдем ко второй части задачи и рассмотрим рамановское рассеяние, которое также лежит в основе SERS. Разговор начнем с обсуждения устройства молекул. Будем представлять молекулу как множество грузиков (атомов), соединенных друг с другом пружинками (химическими связями). Для простоты мы в дальнейшем рассматриваем молекулу, состоящую всего из двух атомов.

C1^{0.70} Рассмотрим два грузика с массами m_1 и m_2 , соединенные между собой пружиной с жесткостью k . Определите частоту ω_0 малых колебаний в системе.

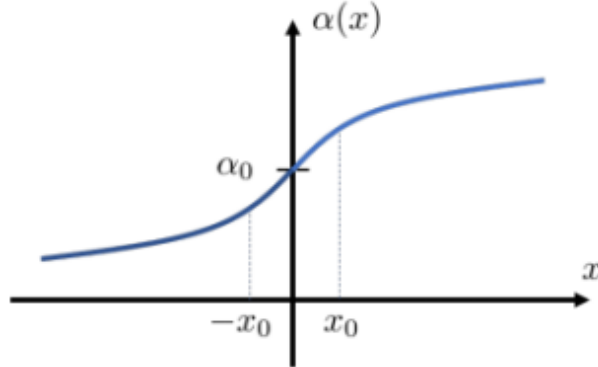
Сложная молекула будет характеризоваться не одной частотой ω_0 , а целым спектром собственных частот. Знание этого спектра позволяет однозначно идентифицировать вещество, с которым мы имеем дело. В этом и заключается основная идея SERS.

Изучим поведение молекулы во внешнем электрическом поле $\vec{E}_0 \cos \omega t$. Для простоты будем считать, что атомы не заряжены, т.е. в отсутствие внешнего поля молекула не обладает дипольным моментом. Однако во внешнем поле, подобно металлическому шарiku, молекула поляризуется, т.е. приобретает дипольный момент

$$\vec{d} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_0 \cos \omega t$$

где α – поляризуемость молекулы. Здесь мы считаем, что направление индуцированного дипольного момента $\vec{d}$ совпадает с направлением внешнего поля

Механические колебания, изученные в предыдущем пункте, никогда не прекращаются, атомы в молекуле все время дрожат. Это означает, что величина отклонения расстояния между атомами от положения равновесия x изменяется со временем, $x = x_0 \cos \omega_0 t$. В свою очередь, способность молекулы поляризоваться зависит от взаимного расположения атомов, то есть $\alpha = \alpha(x)$ (см. рис.2).



C2^{0.20} Считая малой амплитуду механических колебаний около положения равновесия, напишите явное выражение для $\alpha(x)$ в линейном приближении, если $\alpha(0) = \alpha_0$ и $\left. \frac{d\alpha}{dx} \right|_{x=0} = \beta_0$.

C3^{0.20} Вычислите дипольный момент двухатомной молекулы во внешнем поле $\vec{E}_0 \cos \omega t$. Ответ представьте в виде:

$$\vec{d} = \sum_i \vec{d}_i \cos \omega_i t$$

C4^{0.20} Детектор регистрирует дипольное излучение молекулы. Выражению из предыдущего пункта будут соответствовать несколько пиков на частотах ω_i . Высота каждого пика равна интенсивности излучения отдельного диполя $\vec{d}_i$. Для каждого пика определите его частоту и высоту. Выразите ответ через ε_0 , α_0 , β_0 , x_0 , ω , ω_0 и $\vec{E}_0$.

Наличие пиков на частотах отличных от ω называется рамановским рассеянием. Чтобы на детектор поступил хороший сигнал, необходимо поместить молекулу в сильное электрическое поле. Это сильное поле можно создать с помощью плазмонного резонанса. В этом и состоит основное отличие идеи SERS от обычной рамановской спектроскопии.

Часть D. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (3.4 балла)

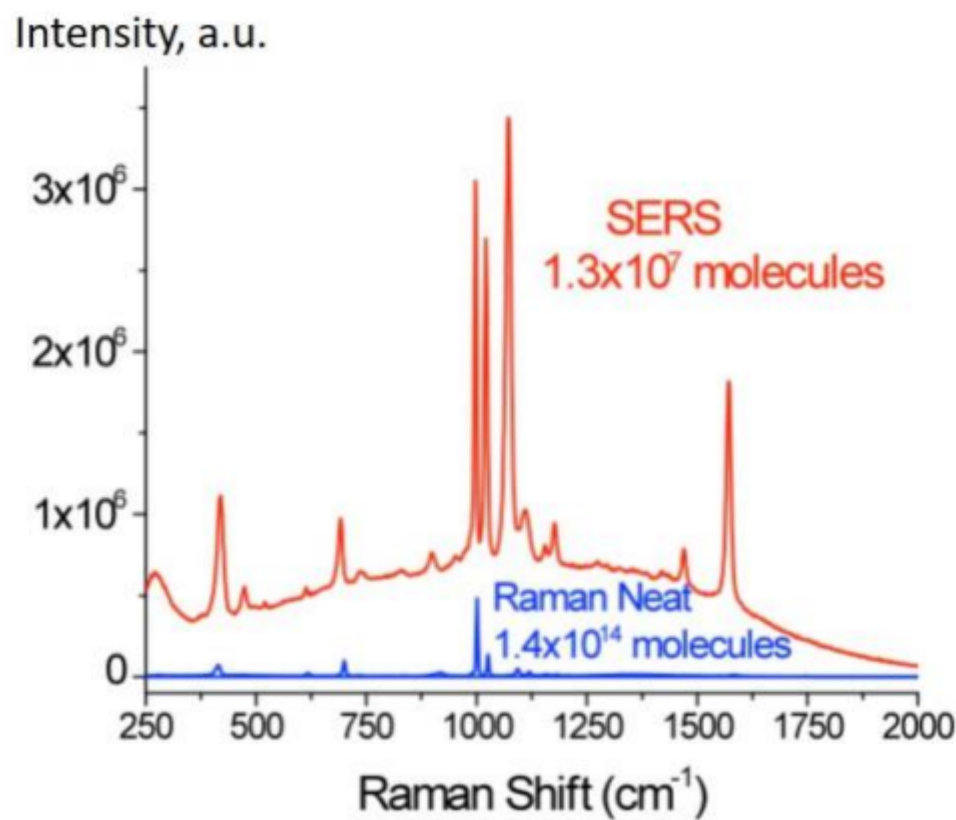
Рассмотрим шар с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ в однородном переменном поле амплитуды $|\vec{E}_0|$ в условиях плазмонного резонанса.

D1^{1.20} В какую точку пространства нужно поместить молекулу исследуемого вещества, чтобы она находилась в электрическом поле максимальной напряженности?

D2^{0.30} Вычислите фактор усиления $g(\omega)$ электрического поля в этой точке, $g(\omega) = \max_{\vec{r}} \frac{|\vec{E}(\vec{r})|}{|\vec{E}_0|}$. Ответ выразите через диэлектрическую проницаемость металла $\varepsilon(\omega)$.

Металлическая частица усиливает не только исходное излучение с амплитудой $|\vec{E}_0|$, но также и дипольное излучение, которое генерирует молекула. Этот процесс также можно охарактеризовать фактором усиления $g'(\omega, \omega_0)$. Если частота ω внешнего поля велика по сравнению с частотой ω_0 собственных колебаний молекулы, можно считать $g' \approx g$. Тогда интенсивность сигнала в эксперименте SERS возрастает по сравнению с обычной рамановской спектроскопией в g^4 раз.

В реальных экспериментах для усиления сигнала обычно исследуют не одну молекулу, а сразу большое их количество. Излучения различных молекул в таких экспериментах не когерентны, поэтому суммарная интенсивность излучения от N молекул равна NI_0 , где I_0 — интенсивность излучения от одной молекулы. Пример результатов таких измерений изображен на рис. 3.



Спектр рамановского сигнала. Верхняя кривая отвечает эксперименту SERS, нижняя — обычной рамановской спектроскопии. По горизонтальной оси отложена величина рамановского сдвига, $k_0 = \omega_0/c$, по вертикальной – интенсивность излучения в произвольных единицах. Обратим внимание, что в этих двух экспериментах в формировании сигнала участвовало разное число молекул, см. подписи на графике.

D3^{1.40} Из экспериментальных данных, приведенных на рисунке выше, оцените фактор усиления g электрического поля вследствие плазмонного резонанса (рассмотрите пик при рамановском сдвиге $\omega_0/c = 1000 \text{ см}^{-1}$). Считайте, что условие $\omega_0 \ll \omega$ выполнено.

D4^{0.50} Пользуясь результатами второй части задачи, оцените размер R металлических частиц, использовавшихся в эксперименте, если длина волны падающего излучения $\lambda = 785 \text{ нм}$.