

І.Ю. ГОЛІНЕЙ, Є.В. ОНИКІЄНКО

Інститут ядерних досліджень, НАН України
(47, Просп. Науки, Київ 03680; e-mail: igoliney@kinr.kiev.ua)**РЕЗОНАНСНЕ ПІДСИЛЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ
ЗБУДЖЕННЯ МОЛЕКУЛИ В СПЕКТРІ НЕПРУЖНОГО
РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ ЗАВДЯКИ ВЗАЄМОДІЇ
З ПЛАЗМОНАМИ МЕТАЛЕВОЇ НАНООБОЛОНКИ**

УДК 538.97, 537.533.35

У роботі побудовано квантово-механічну модель розрахунку спектра енергетичних втрат швидких електронів на системі, що складається з наноболонки та розміщеної неподалік молекули. Показано, що у випадку резонансу між збудженням молекули та плазмонними модами наноболонки перетин непружного розсіяння електронів на енергії збудження молекули значно зростає внаслідок позичання молекулярним переходом сили осцилятора від плазмона. Вибір співвідношення внутрішнього та зовнішнього радіусів наноболонки створює можливість забезпечення резонансу. Завдяки підсиленню перетину непружного розсіяння електрона на молекулі, створюється можливість спостерігати її перехід в електронному мікроскопі. Побудовано й проаналізовано залежності спектрів енергетичних втрат швидких електронів від взаємного розташування молекули й металевої наноболонки, відношення внутрішнього та зовнішнього радіусів наноболонки, кута розсіювання.

Ключові слова: непружне розсіяння електронів (EELS), плазмонний резонанс, плазмон, наночастинка, підсилення збудження молекули.

1. Вступ

Останніми роками інтенсивно розвивається відносно нова область досліджень, яка отримала назву плазмоніка [1], що використовує здатність колективних електронних коливань у металах до гігантського підсилення електричних полів [2], для дослідження різноманітних фізичних систем та розробки нових методів досліджень в науці [3], техніці [4], медицині [5].

Для вивчення плазмонного резонансу використовують методи, в основу яких закладено взаємодію плазмонів зі світлом, електронами чи атомами. Одним із таких методів є спектроскопія енергетичних втрат електронів (EELS). Висока роздільна здатність електронного мікроскопа (до 1 ангстрема) дозволяє спостерігати ефект плазмонного резонансу на нанорозмірних об'єктах з кращою просторовою здатністю, ніж за допомогою інших методів спектроскопії. За допомогою EELS в останні роки проводилися дослідження наночастинок різної форми [6], взаємодії між наночастинками [7], тонких плівок [8], композитних наноматеріалів [9].

Автори роботи [10] вивчали плазмонні збудження в наностержнях срібла і показали, що плазмонні збудження квантуються на резонансні моди, максимумами інтенсивності яких змінюється вздовж наностержня, при цьому довжина хвилі плазмона стає найменшою на кінцях наностержня. З використанням електронної томографії в статті [11] розроблено метод зображення локалізованих плазмонних мод на прикладі нанорозмірного куба в трьох вимірах (3D) та показано можливість відділення кожної моди з загального вихідного сигналу з урахуванням підкладки для нанорозмірного об'єкта та його форми.

Мета цієї роботи – дослідження можливості спостереження в спектрах енергетичних втрат електронів збуджень органічної молекули завдяки їхній резонансній взаємодії з локалізованими плазмонами наночастинки або наноболонки. Сила осцилятора збудженого стану молекули може значно зростати при його резонансному змішуванні з плазмонними збудженнями наночастинки через великий дипольний момент локалізованих плазмонів. Це підсилення особливо яскраво проявляється в поверхневому підсиленні раманівських спектрів [12], а також, дещо менше, в спектрах флуоресцен-

© І.Ю. ГОЛІНЕЙ, Є.В. ОНИКІЄНКО, 2014

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 9

925

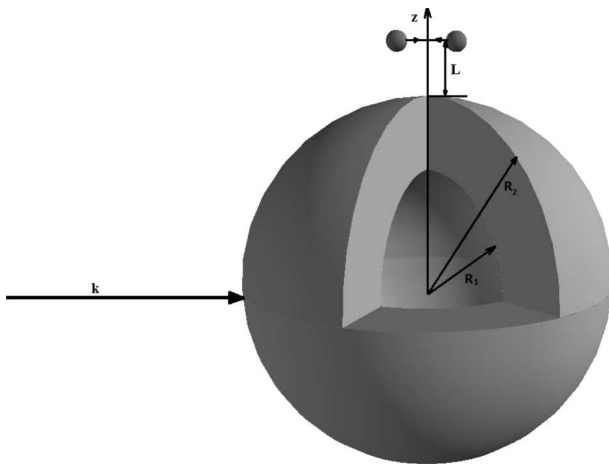


Рис. 1. Розсіяння електрона на системі, що складається з сферичної нанооболонки з внутрішнім радіусом R_1 , зовнішнім R_2 та молекули-диполя на відстані L

ції [13]. Аналогічного ефекту можна сподіватися й для спектрів енергетичних втрат електронів, що створює перспективу бачити в електронному мікроскопі окремі молекули, адсорбовані на поверхні наночастинки.

Для теоретичного розрахунку спектрів енергетичних втрат електронів використано квантово-механічний підхід, розроблений у роботах [14, 15]. Ця процедура включає розрахунок класичного спектра плазмонів металевій наночастинки, квантування нормальних мод, обчислення спектра композитної системи з врахуванням взаємодії плазмонів та збуджень молекули, а також розрахунок перерізів непружного розсіяння електронів зі збудженням отриманих станів.

Змішування станів локалізованих плазмонів та молекули має резонансний характер, однак властивості локалізованих плазмонів залежать від форми [16, 17] та розмірів наночастинок [18], і це дає змогу підлаштуватися під ефективну взаємодію плазмона з молекулою вибором відповідної форми наночастинки. Непружне розсіяння електронів на сферичній наночастинці було розглянуто в [19], а в цій роботі розглядається складніший випадок сферичної нанооболонки.

2. Модель системи

У роботі вивчається система, що складається з молекули поряд із сферичною металевією нанооболонкою (рис. 1). Спектр збуджень молекули мо-

делюється як дворівнева система з моментом переходу \mathbf{d} . Відстань між молекулою та поверхнею наночастинки позначено L . Зовнішній радіус нанооболонки R_2 , внутрішній R_1 . Вважається, що радіус нанооболонки малий порівняно з довжиною електромагнітної хвилі, частота якої відповідає частоті плазмонів $R_2 \ll c/\omega_p$, де c – швидкість світла, ω_p – плазмова частота. Орієнтація молекули відносно наночастинки та напрямку падіння швидких електронів може бути довільною.

Вважатимемо, що на дану систему падає потік електронів з хвильовим вектором \mathbf{k} , а розсіюється у стан із хвильовим вектором \mathbf{k}' .

Спектр плазмонних коливань нанооболонки має дві моди, що, приблизно, відповідають коливанням на зовнішній та внутрішній поверхні. Тому першою задачею є знаходження частот цих мод у залежності від співвідношення внутрішнього та зовнішнього радіусів. Як буде показано, за допомогою вибору цього співвідношення можна досягти резонансу між енергіями збудження молекули та локалізованим плазмоном.

Наступний крок у процедурі розрахунку – квантування плазмонних коливань та визначення спектра змішаних мод, який враховує взаємодію між молекулою, представленою дворівневою системою, та локалізованими плазмонами. Ймовірність розсіяння електронів зі збудженням цих змішаних мод розраховано в борнівському наближенні.

3. Поверхневі плаزمони на сферичній металевій нанооболонці

Будемо розглядати нанооболонку в квазістатичному наближенні, тобто вважатимемо радіус кульки значно меншим за довжину хвилі $R < c/\omega$, де ω – характерна частота поля і c – швидкість світла. Це наближення дозволяє характеризувати електромагнітне поле електростатичним потенціалом ϕ .

Для знаходження спектра локалізованих плазмонів нанооболонки необхідно розглянути електромагнітне поле в трьох областях: діелектричному ядрі, металевій оболонці та зовні. Поле в металевій оболонці взаємодіє з вільними електронами. Розглядатимемо електронну підсистему металу, використовуючи модель Друде. Поляризація електронної підсистеми в електростатичному потенціалі, як наслідок рівняння Ньютона для вільних електронів $m\ddot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} = e\nabla\phi$, визначатимемо

ться рівнянням:

$$\ddot{\mathbf{P}} = -en\dot{\mathbf{i}} = -\frac{ne^2}{m}\nabla\phi, \quad (1)$$

де m – маса електрона, e – заряд електрона, n – концентрація електронів.

Це рівняння потрібно розв'язати разом із рівнянням Максвелла для електричного поля:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \varepsilon_0 \nabla^2 \phi + 4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (2)$$

де ε_0 – внесок у діелектричну проникність всіх факторів, крім вільних електронів.

Зручно шукати поляризацію у вигляді $4\pi\mathbf{P} = -\nabla\psi$, де $\nabla^2\psi = 0$. Тоді рівняння для поля (2) наберуть вигляду

$$\nabla^2\phi = 0, \quad (3)$$

а рівняння (1) перетворюється в:

$$\ddot{\psi} = \omega_p^2\phi, \quad (4)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}}$ – плазмова частота.

Отримані рівняння (3) та (4) потрібно розв'язати разом із умовами неперервності потенціалу ϕ та нормальної складової вектора електричної індукції

$$\mathbf{D}_n = -\varepsilon_0 \nabla\phi - \nabla\psi. \quad (5)$$

Поля в трьох областях: діелектричному ядрі наноболонки, металічному шарі та зовнішньому середовищі, шукатимемо у загальному вигляді:

$$\phi^{(1)} = \sum_{lm} a_{lm}^{(1)} r^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6)$$

$$\begin{cases} \phi^{(2)} = \sum_{lm} (a_{lm}^{(2)} r^l + b_{lm}^{(2)} r^{-l-1}) Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ \psi^{(2)} = \sum_{lm} (c_{lm}^{(2)} r^l + d_{lm}^{(2)} r^{-l-1}) Y_{lm}(\theta, \varphi), \end{cases} \quad (7)$$

$$\phi^{(3)} = \sum_{lm} a_l^{(3)} r^{-l-1} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8)$$

Застосовуючи умови неперервності потенціалу та нормальної складової вектора електричної індукції, отримуємо систему рівнянь на коефіцієнти

a_{lm}, b_{lm}, c_{lm} і d_{lm} :

$$\begin{cases} a_{lm}^{(1)} = a_{lm}^{(2)} + b_{lm}^{(2)} R_1^{-2l-1}, \\ a_{lm}^{(2)} + b_{lm}^{(2)} R_2^{-2l-1} = b_{lm}^{(3)} R_2^{-2l-1}, \\ -\varepsilon^{(1)} l a_{lm}^{(1)} = \mathbf{D}_n^{(2)}, \\ -\varepsilon^{(3)} \frac{l+1}{R_2^{2l+1}} b_{lm}^{(3)} = \mathbf{D}_n^{(2)}, \end{cases} \quad (9)$$

де $\mathbf{D}_n^{(2)} = \varepsilon_0 \frac{l+1}{R_1^{2l+1}} b_{lm}^{(2)} - \varepsilon_0 l a_{lm}^{(2)} + \frac{l+1}{R_1^{2l+1}} d_{lm}^{(2)} - l c_{lm}^{(2)}$ – нормальна складова вектора електричної індукції в металічному шарі.

Розв'язання цієї системи дозволяє зв'язати всі невідомі з коефіцієнтами $c_{lm}^{(2)}$ та $d_{lm}^{(2)}$, що виражають електромагнітне поле в металевому шарі. Підставляючи ці розв'язки в рівняння (4), отримуємо систему рівнянь для визначення мод плазмонів:

$$\begin{cases} \ddot{c}_{lm}^{(2)} - \omega_p^2 A_{lm}^{11} c_{lm}^{(2)} - \omega_p^2 A_{lm}^{12} d_{lm}^{(2)} = 0, \\ \ddot{d}_{lm}^{(2)} - \omega_p^2 A_{lm}^{21} c_{lm}^{(2)} - \omega_p^2 A_{lm}^{22} d_{lm}^{(2)} = 0. \end{cases} \quad (10)$$

Значення A_{lm} визначені в додатку.

Система (10) є системою рівнянь зв'язаних осциляторів. Відповідні рівняння для двох нормальних мод для кожного l та m мають вигляд

$$\ddot{q}_{lm}^{\pm} + (\omega_l^{\pm})^2 q_{lm}^{\pm} = 0. \quad (11)$$

Частоти нормальних мод визначаються як:

$$\begin{aligned} (\omega_l^{\pm}/\omega_p)^2 &= -\frac{A_{lm}^{11} + A_{lm}^{22}}{2} \pm \\ &\pm \sqrt{\frac{(A_{lm}^{11} - A_{lm}^{22})^2}{4} + A_{lm}^{21} A_{lm}^{12}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Відповідно, коефіцієнти $c_{lm}^{(2)}$ і $d_{lm}^{(2)}$ в рівняннях (10) виражаються через коефіцієнти q_{lm}^{\pm} :

$$c_{lm}^{(2)} = q_{lm}^+ + q_{lm}^-, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} d_{lm}^{(2)} &= -\frac{(\omega_l^+)^2 + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_{lm}^{12}} q_{lm}^+ - \\ &- \frac{(\omega_l^-)^2 + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_{lm}^{12}} q_{lm}^-. \end{aligned} \quad (14)$$

На рис. 2 показана залежність частот двох мод дипольних коливань ($l = 1$) залежно від співвідношення зовнішнього та внутрішнього радіусів наноболонки. У випадку великої товщини металевого

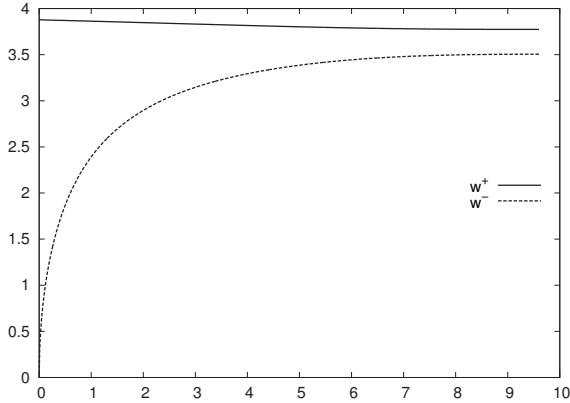


Рис. 2. Залежність енергії плазмових коливань від товщини металічного шару срібної нанооболонки. Зовнішній радіус має значення 10 нм, а внутрішній змінювався від 0,5 нм до 9,5 нм

шару цієї моди можна вважати плазмонами, локалізованими на внутрішній та зовнішній поверхні оболонки, і їхні частоти дорівнюють частотам локалізованих плазмонів суцільної наночастинки та пори в металі, відповідно. Зі зменшенням товщини металевому шару взаємодія між коливаннями на двох поверхнях стає сильнішою, що призводить до значних змін у спектрі. Особливо це стосується нижньої моди, яка відповідає зовнішній поверхні. Для срібної нанооболонки вибір співвідношення радіусів дозволяє зменшити частоту плазмона з ультрафіолетової області до видимої і навіть інфрачервоної у разі дуже тонкого металевому шару. Це надає можливість підбору нанооболонки, плазмонні коливання в яких будуть резонансні по відношенню до частоти переходу в молекулі.

3.1. Квантування поля нанооболонки

Для визначення інтенсивності взаємодії плазмонних коливань нанооболонки з іншими частинками: атомами, молекулами чи швидкими електронами використовувався підхід квантування електромагнітного поля плазмонів, розроблений та застосований у роботах [14, 15, 20, 21]. Квантування розпочинається з визначення дії, варіацією змінних якої можна отримати рівняння руху. У випадку нанооболонки з дії повинні виводитися рівняння для електромагнітного поля, рівняння руху для електронної поляризації в металевому шарі та граничні умови на внутрішній та зовнішній поверхні.

Така дія має вигляд

$$S = \int_0^t (\mathcal{L}_{\text{core}} + \mathcal{L}_{\text{metal}} + \mathcal{L}_{\text{outer}}) dt, \quad (15)$$

де

$$\mathcal{L}_{\text{core}} = \frac{1}{4\pi} \int_{V_{\text{core}}} \frac{\varepsilon^{(1)}}{2} (\nabla\phi)^2 dV, \quad (16)$$

$$\mathcal{L}_{\text{metal}} = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} \left[\frac{\varepsilon_0}{2} (\nabla\phi)^2 - 4\pi \mathbf{P} \nabla\phi + \left(\frac{4\pi}{\omega_p} \right)^2 \frac{1}{2} \dot{\mathbf{P}}^2 \right] dV, \quad (17)$$

$$\mathcal{L}_{\text{outer}} = \frac{1}{4\pi} \int_{V_{\text{core}}} \frac{\varepsilon^{(3)}}{2} (\nabla\phi)^2 dV. \quad (18)$$

Підставляючи в цю дію вирази для полів, визначені рівняннями (6)–(8), і виконуючи громіздке інтегрування, густина функції Лагранжа зводиться до класичного осциляторного вигляду:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{lm} \left\{ \left[\left(\dot{Q}_{lm}^+ \right)^2 - \left(\omega_l^+ \right)^2 \left(Q_{lm}^+ \right)^2 \right] + \left[\left(\dot{Q}_{lm}^- \right)^2 - \left(\omega_l^+ \right)^2 \left(Q_{lm}^- \right)^2 \right] \right\}, \quad (19)$$

де змінні Q_{lm}^- і Q_{lm}^+ пропорційні, введеним раніше змінним: $Q_{lm}^\pm = \sqrt{B_{lm}^\pm} q_{lm}^\pm$ (значення B_l наведено в Додатку).

Перехід до квантових операторів здійснюється за канонічною схемою квантування змінних осцилятора та прирівнювання енергії кванта величини $\hbar\omega_l^\pm$. Результатом квантування є можливість записати електричний потенціал плазмових коливань через оператори народження і знищення плазмонів $\hat{Q}_{lm}^{\mu\dagger}$ та \hat{Q}_{lm}^μ :

$$\phi^{(1)} = \sum_{lm\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^\mu B_l^\mu}} N_l^\mu r^l (\hat{Q}_{lm}^{\mu\dagger} + \hat{Q}_{lm}^\mu) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (20)$$

$$\phi^{(2)} = \sum_{lm\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^\mu B_l^\mu}} \left(F_l^\mu \frac{1}{r^{l+1}} + \left(\frac{\omega_l^\mu}{\omega_p} \right)^2 r^l \right) \times (\hat{Q}_{lm}^{\mu\dagger} + \hat{Q}_{lm}^\mu) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (21)$$

$$\phi^{(3)} = \sum_{lm\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^\mu B_l^\mu}} K_l^\mu \times \frac{1}{r^{l+1}} (\hat{Q}_{lm}^{\mu\dagger} + \hat{Q}_{lm}^\mu) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (22)$$

де індекс μ набуває значення “+” та “-”, а формули для N_l , F_l і K_l наведені в Додатку. Надалі будемо брати лише перший член ряду при підсумовуванні по l , оскільки старші члени даватимуть несуттєвий внесок у вираз для поля, тобто маємо дипольне наближення ($l = 1$).

3.2. Змішаний спектр збуджень молекули та нанооболонки

Взаємодія між електронами молекули та електронною підсистемою наночастинки призводить до змішування квантових станів обох підсистем системи. Це змішування особливо значне тоді, коли воно має резонансний характер, тобто тоді, коли енергія збудженого стану молекули близька до енергії плазмона наночастинки. Ми розглядаємо молекулу як дворівневу систему з дипольним моментом \mathbf{d} (рис. 1) та операторами народження й знищення збудження \hat{c}^\dagger та \hat{c} , відповідно.

Спільний гамільтоніан системи “молекула + наночастинка”, що враховує взаємодію між ними в дипольному наближенні, матиме вигляд

$$H = \sum_{1m\mu} (\hbar\omega_1^\mu \hat{Q}_{1m}^{\mu\dagger} \hat{Q}_{1m}^\mu) + E_0 \hat{c}^\dagger \hat{c} - \mathbf{d} \nabla \phi(\mathbf{r}) (\hat{c}^\dagger + \hat{c}). \quad (23)$$

За взаємодію між молекулою та нанооболонкою відповідає останній член в гамільтоніані, в якому оператор електростатичного потенціалу наночастинки береться в точці розташування молекули \mathbf{r} .

Діагоналізація гамільтоніана (23) визначає спектр та хвильові функції системи.

Зручно перейти від операторів $\hat{Q}_{lm}^{\mu\dagger}$ та \hat{Q}_{lm}^μ до операторів Q_p^μ і $Q_p^{\mu\dagger}$, де індекс p пробігає значення x, y, z , через співвідношення:

$$\hat{Q}_x^{\mu\dagger} = (\hat{Q}_{1-1}^{\mu\dagger} - \hat{Q}_{11}^{\mu\dagger})/\sqrt{2},$$

$$\hat{Q}_y^{\mu\dagger} = i(\hat{Q}_{1-1}^{\mu\dagger} + \hat{Q}_{11}^{\mu\dagger})/\sqrt{2},$$

$$\hat{Q}_z^{\mu\dagger} = \hat{Q}_{10}^{\mu\dagger}.$$

Власні значення гамільтоніана, яких усього 7, дають енергетичний спектр системи. Якщо спектр

плазмонів нанооболонки трикратно вироджений по магнітному квантовому числу m , то присутність молекули приводить до часткового зняття цього виродження. Отриманий спектр містить по два вироджених рівні поверхневих плазмонів з енергіями $\hbar\omega_1^+$ і $\hbar\omega_1^-$. Третій рівень зміщується внаслідок взаємодії з молекулою. Зміщується також рівень енергії збудження молекули. Величина розщеплення рівнів поверхневих плазмонів та зміщення енергії збудження молекули залежать від відстані між диполем і частинкою та від орієнтації дипольного моменту переходу молекули.

Оператори народження змішаних станів визначаються через власні вектори сукупної системи і задаються співвідношеннями:

$$\hat{\psi}_j^\dagger = \sum_{p=1}^3 S_{jp} \hat{Q}_p^{\dagger\dagger} + \sum_{p=4}^6 S_{jp} \hat{Q}_p^{-\dagger} + S_{j7} \hat{c}^\dagger, \quad (24)$$

де S_{jp} – унітарна матриця, визначена при діагоналізації гамільтоніана, яка для подальших розрахунків проводилася чисельно. Відповідно, зважаючи, що S_{jp} – дійсна матриця, оператори народження $\hat{Q}_p^{\mu\dagger}$, необхідні для подальших розрахунків, можна виразити через нові оператори змішаних збуджень $\hat{\psi}_j^\dagger$:

$$\hat{Q}_p^{\dagger\dagger} = \sum_{j=1}^7 S_{pj} \hat{\psi}_j^\dagger, \quad \hat{Q}_s^{-\dagger} = \sum_{j=1}^7 S_{sj} \hat{\psi}_j^\dagger, \quad (25)$$

де $p = \{1, 2, 3\}$, $s = \{4, 5, 6\}$. Для оператора народження \hat{c}^\dagger збудження молекули маємо

$$\hat{c}^\dagger = \sum_{j=1}^7 S_{7j} \hat{\psi}_j^\dagger. \quad (26)$$

Аналогічні вирази отримуємо для операторів знищення \hat{Q}_p^+ , \hat{Q}_s^- і \hat{c} .

4. Розрахунок спектрів розсіяння електронів

Розглядатимемо розсіяння електрона на системі молекула–нанооболонка як квантової частинки з початковою енергією E . Хвильова функція електрона, що налітає на систему, є плоскою хвилею з хвильовим вектором \mathbf{k} , вважатимемо, що детектором реєструються електрони з хвильовим вектором \mathbf{k}' . Загальна схема розсіяння проілюстрована на рис. 3.

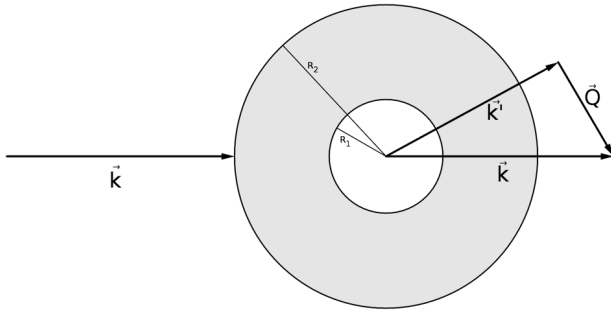


Рис. 3. Розсіяння електрона на сферичній нанооболонці з внутрішнім радіусом R_1 і зовнішнім R_2

У загальному вигляді гамільтоніан електрона, що взаємодіє з досліджуваною системою, записується як:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_e} + \hat{H}_S + \hat{H}_{int}, \quad (27)$$

де перший член – оператор кінетичної енергії електрона, \hat{H}_S – гамільтоніан системи, \hat{H}_{int} – оператор взаємодії між електроном та системою.

Гамільтоніан системи \hat{H}_S можна подати у вигляді розкладу по нормальних модах коливань у системі, тоді оператор взаємодії системи з зовнішнім електроном $\hat{H}_S = -e\Phi(\mathbf{r})$ буде містити члени, пропорційні операторам народження й анігіляції нормальних мод. Інтенсивність взаємодії обчислюється як електростатичний потенціал збудження в точці, де знаходиться електрон.

Розрахунок ефективного перерізу розсіяння електронів, віднесеного до одиниці тілесного кута, можна знайти із загального співвідношення [22]:

$$d\sigma = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 d\Omega, \quad (28)$$

де $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ – амплітуда розсіяння електрона. Будемо вважати електрони достатньо швидкими, щоб розглядати поле Φ , в якому розсіюється електрон, як збурення. За таких умов матимемо формулу для амплітуди розсіяння в наближенні Борна–Опшенгеймера:

$$f(k, k') = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} V_{\mathbf{Q}n} = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) d^3r, \quad (29)$$

де $V_{\mathbf{Q}n}$ – матричний елемент переходу електрона із стану k в k' зі збудженням n -ї моди в системі, $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ – переданий імпульс, як показано на рис. 3.

930

Для обчислення подвійного диференціального перерізу розсіяння, що визначається виразом:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} V_{\mathbf{Q}n}^2 \delta(\Delta E - E_l), \quad (30)$$

де $\Delta E = (k^2 - k'^2)/2m$ – енергія, втрачена електроном, E_l – резонансні енергії, потрібно знайти матричний елемент переходу $V_{\mathbf{Q}n}$. В наступних розділах ми розглянемо окремо розсіяння на нанооболонці, молекулі та системі з нанооболонкою та молекулою.

4.1. Непружне розсіяння електрона на нанооболонці

Для електрона, що розсіюється на провідній нанооболонці гамільтоніан взаємодії матиме вигляд:

$$H_{int} = -e\phi(\mathbf{r}), \quad (31)$$

де $\phi(\mathbf{r})$ – поле, визначене формулами (20), (21) і (22) для трьох областей: ядра, металічного шару й зовні, відповідно. В дипольному наближенні будуть збуджуватися тільки три моди з $l = 1$ та $m = 0, \pm 1$. Обчислення матричного елемента зручно виконувати в системі координат, в якій вісь аплікат направлена вздовж вектора \mathbf{Q} , вибравши ту ж систему координат для нормальних мод. В цій системі координат буде збуджуватися тільки мода з $m = 0$.

Для матричного елемента переходу електрона в сферичній системі координат:

$$V_{\mathbf{Q},1,0}^{(shell)} = -e \iiint \sin\theta r^2 e^{iQr \cos\theta} \phi(r) dr d\theta d\varphi. \quad (32)$$

Зручно скористатися формулою

$$e^{iQr \cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(Qr) P_l(\cos\theta). \quad (33)$$

Залишається інтегрування лише по радіальній змінній, що розбивається на три області: ядро нанооболонки, металевий шар і область поза нанооболонкою. Отримані інтеграли з точністю до коефіцієнтів зводяться до інтегралів вигляду: $I_1 = \int_0^R \chi^3 j_1(\alpha\chi) d\chi$, $I_2 = \int_R^1 \chi^3 j_1(\alpha\chi) d\chi$, $I_3 = \int_R^1 j_1(\alpha\chi) \times d\chi$ та $I_4 = \int_1^{\infty} j_1(\alpha\chi) d\chi$ з безрозмірними змінними $\chi = r/R_2$, $\alpha = QR_2$, $R = R_1/R_2$. Матричні

елементи $V_{Q,1,0}^{(\text{shell})}$ можуть бути обчислені за допомогою формули:

$$V_{Q,1,0}^{(\text{shell})} = i\sqrt{\frac{27\pi\hbar e^2}{2\omega_1^\mu B_1^\mu}} \left\{ R_2^4 N_1^\mu I_1 + R_2^4 \left(\frac{\omega_1^\mu}{\omega_p}\right)^2 I_3 + R_2 F_1^\mu I_2 + R_2 K_1^\mu I_4 \right\}, \quad (34)$$

де, як вже зазначалось, μ набуває значення “+” та “-”, тому для зручності використання формул у подальшому введемо розбиття для отриманого виразу $V_{Q,1,0}^{(\text{shell})}$ на $V_{Q,1,0}^{+(\text{shell})}$ та $V_{Q,1,0}^{-(\text{shell})}$, відповідно. Розрахунки інтегралів I_n проводились чисельно.

4.2. Непружне розсіювання електрона зі збудженням молекули

При розсіянні електрона на молекулі гамільтоніан взаємодії матиме вигляд:

$$H_{\text{int}} = -eW(\mathbf{r})(c^\dagger + c) = -e\frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r^3}(c^\dagger + c), \quad (35)$$

де c^\dagger і c – оператори народження та знищення, що переводять молекулу із незбудженого стану в збуджений і навпаки. Враховуючи вираз для амплітуди розсіювання (29), будемо шукати матричні елементи системи у вигляді:

$$W_Q^{(\text{dip})} = -e \int W(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3r. \quad (36)$$

Як і у випадку з нанооболонкою, вибираємо напрямки осі аплікат вздовж вектора переданого імпульсу \mathbf{Q} . Перейшовши до сферичної системи координат та враховуючи розклад експоненти (33), можна провести інтегрування по куту ϕ та θ . Оскільки \mathbf{d} направлений вздовж \mathbf{Q} , то компоненту d_z можна виразити через ці два вектори, які незалежні від радіальної змінної r . Після виконання вказаних операцій, маємо для матричного елемента $W_Q^{(\text{dip})}$ вираз

$$W_Q^{(\text{dip})} = 4\pi e i \frac{\mathbf{d}\mathbf{Q}}{Q} \int_0^\infty j_l(Qr) dr = 4\pi e i \frac{\mathbf{d}\mathbf{Q}}{Q^2}. \quad (37)$$

Резонансна енергія, що має бути використана для пошуку подвійного диференціального перерізу (30) – енергія дипольного переходу між рівнями молекули E_0 .

4.3. Непружне розсіювання електрона на системі, що складається з молекули та нанооболонки

Оператор взаємодії електрона з системою, що складається з нанооболонки та молекули можна записати як:

$$H_{\text{int}} = \sum_m (V_m^\mu \hat{Q}_m^\dagger + V_m^{\mu*} \hat{Q}_m^\mu) + Wc^\dagger + W^*c, \quad (38)$$

де V_m^μ – потенціал взаємодії плазмонів на поверхні нанооболонки і електрона, W – потенціал взаємодії молекули і електрона.

Для подальшого обчислення матричних елементів представимо збурення в термінах операторів змішаних станів системи $\hat{\psi}_j^\dagger$ і $\hat{\psi}_j$, які визначені формулами (25) і (26):

$$H_{\text{int}} = \sum_{j=1}^7 \left(\sum_{p=1}^3 V_p^+(\mathbf{r}) S_{pj} + \sum_{p=3}^6 V_p^-(\mathbf{r}) S_{pj} + W(\mathbf{r}) S_{7j} \right) \hat{\psi}_j^\dagger + \text{c.t.} \quad (39)$$

Враховуючи вирази при розсіянні електрона на нанооболонці (34), а також на молекулі (37), отримуємо для матричних елементів $V_{Qn}(\Theta_{\text{sc}})$ переходу електрона при розсіянні на системі, що складається з нанооболонки та молекули, вираз:

$$V_{Qn}(\Theta_{\text{sc}}) = S_{7j} W_Q^{(\text{dip})} + (S_{1j} \sin \Theta_{\text{sc}} \cos \phi_{\text{sc}} + S_{2j} \sin \Theta_{\text{sc}} \sin \phi_{\text{sc}} + S_{3j} \cos \Theta_{\text{sc}}) V_{Q,1,0}^{+(\text{shell})} + (S_{4j} \sin \Theta_{\text{sc}} \cos \phi_{\text{sc}} + S_{5j} \sin \Theta_{\text{sc}} \sin \phi_{\text{sc}} + S_{6j} \cos \Theta_{\text{sc}}) V_{Q,1,0}^{-(\text{shell})}, \quad (40)$$

де Θ_{sc} і ϕ_{sc} – кути розсіювання електронів. Коефіцієнти S_{ij} можна обчислити, провівши діагоналізацію гамільтоніана системи (розділ 2.2). Інтеграли $V_{Q,1,0}^{(\text{shell})}$ обчислюються незалежно, а тому мають такий самий вигляд, як в розділі 3.1. Відмінність у тому, що коефіцієнти S_{ij} включають у себе взаємодію збудження молекули та плазмонних мод. Наприклад, коефіцієнт S_{7j} може набагато перевищувати одиницю через те, що збудження молекули “позичає” силу осцилятора в плазмоні. Саме ця відмінність приводить до збільшення імовірності збудження молекули поблизу від металевої нанооболонки.

5. Результати та їх обговорення

Розрахунки спектрів енергетичних втрат електронів здійснювалися для срібної наноболонки, діелектрична функція якої описана параметрами: $\hbar\omega_p = 11,5853$ еВ, $\epsilon_0 = 8,926$. Внутрішній радіус наноболонки вибирався 4 нм. Зовнішній радіус

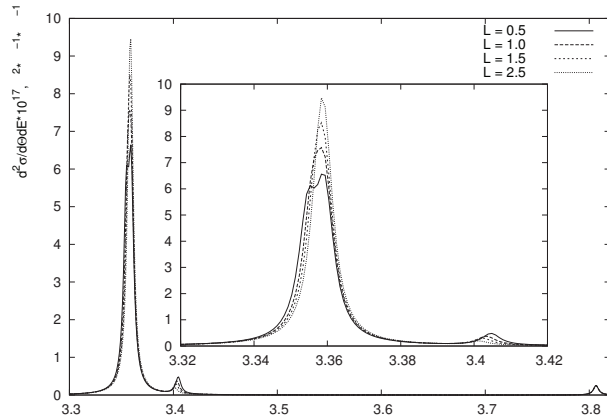


Рис. 4. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від відстані між оболонкою та молекулою. Розсіяння електронів на системі, що складається зі срібної оболонки з зовнішнім $R_2 = 7,5$ нм і внутрішнім $R_1 = 4$ нм радіусами та молекули з дипольним моментом $d = (0, 0, 10)$ Дб. $E_k = 10$ кеВ, $\hbar\omega_p = 11,5853$ еВ, $\epsilon_0 = 8,926$, $\hbar\omega_0 = 3,4$ еВ. Молекула має орієнтацію відносно оболонки: $\Theta = \pi/6$, $\phi = \pi/6$. Відстань змінювалась від 0,5 нм до 2,5 нм

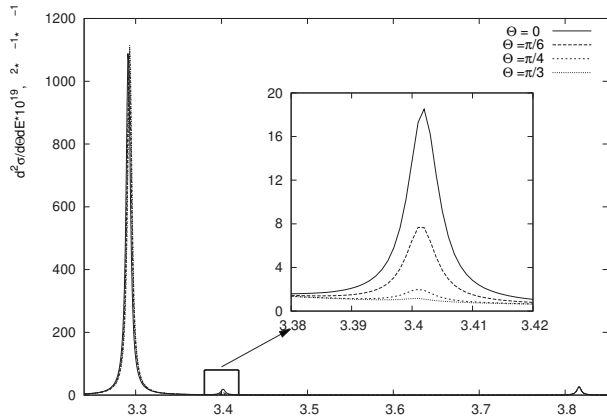


Рис. 5. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від кута θ орієнтації молекули відносно наноболонки. Розсіяння електронів на системі, що складається зі срібної оболонки та молекули, що знаходиться на відстані 1 нм. Кут θ змінювався в діапазоні від 0 до $\pi/3$. Інші параметри набувають значення, вказані в підписі до рис. 4

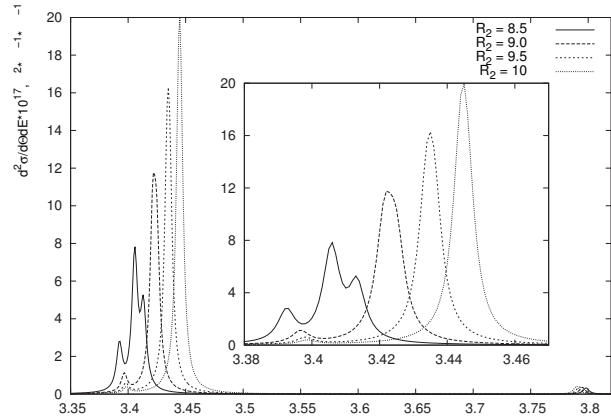


Рис. 6. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від співвідношення між зовнішнім і внутрішнім радіусами наноболонки. Внутрішній радіус оболонки $R_1 = 4$ нм, відстань між молекулою і оболонкою 1 нм. Зовнішній радіус набував значення в діапазоні від 8,5 нм до 10 нм. Інші параметри набувають значення, вказані в підписі до рис. 4

наноболонки змінювався в діапазоні від 7,5 до 10 нм. Дипольний момент молекули – в межах від 5 до 12 Дб. У більшості розрахунків вважали, що молекулу розташовано на відстані 1 нм від поверхні оболонки. Енергія дипольного переходу молекули $\hbar\omega_0$ була 3,4 еВ. Енергія швидкого електрона становила 10^4 еВ. Величина переданого імпульсу Q збільшується, якщо збільшувати кут розсіяння. Оскільки амплітуда розсіяння спадає зі збільшенням величини переданого імпульсу, щонайменше як $1/Q^2$, то розрахунок проводився при значеннях кутів $\Theta_{sc} = 0$ і $\phi_{sc} = 0$, тобто розглядалося розсіяння вперед.

Для розрахунку двічі диференціального перерізу розсіяння дельта-функція замінювалась на лоренціан

$$\delta(\Delta E - E_j) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\Delta E - E_j)^2 + \Gamma^2}, \quad (41)$$

де Γ – феноменологічний параметр, що описує уширення лінії поверхневого плазмона. Для розрахунків $\Gamma = 3-5$ меВ. На рис. 4, 5 і 6 спостерігається три видимих піка: найінтенсивніший на частоті коливань плазмона на зовнішній поверхні оболонки, поряд з ним пік, що відповідає підсиленню збудження молекули, і найменш інтенсивний пік (справа, $\sim 3,8$ еВ) знаходиться на частоті коливань плазмона на внутрішній поверхні оболонки. На кожному з

указаних рисунків по центру вставлено збільшену праву частину основного графіка.

Основний внесок у підсилення збудження молекули вносить плазмонна мода на зовнішній поверхні нанооболонки. Частота мод на поверхнях нанооболонки залежить від співвідношення між внутрішнім та зовнішнім радіусами. Змінюючи дане співвідношення, можна отримувати потрібну резонансну частоту плазмонів (рис. 6). Це надає перевагу оболонці над кулькою, на поверхні якої утворюється лише одна мода, частота якої майже не залежить від радіуса кульки. На рис. 6 спостерігається позичання сили осцилятора плазмонної моди молекулою, що зростає за резонансних умов (найінтенсивніший пік зменшується, а пік, що відповідає за молекулу, збільшується). Крім того, рівні молекули та поверхневого плазмону зміщуються як зазначалось у розділі 2.2.

На рис. 4 показано імовірність збудження молекули залежно від відстані між оболонкою та молекулою: зі збільшенням відстані імовірність збудження молекули зменшується і майже повністю зникає, якщо відстань приблизно вдвічі більша від товщини металевого шару оболонки.

Амплітуда непружного розсіяння електрона на молекулі задається рівнянням (37) і залежить від скалярного добутку переданого імпульсу на дипольний момент переходу. Ця залежність зберігається і за наявності нанооболонки. Оскільки розглядається розсіяння вперед, то напрямок \mathbf{Q} збігається з напрямком пучка електронів. Отже, якщо дипольний перехід молекули перпендикулярний напрямку пучка електронів, то електрони не розсіюватимуться на молекулі. Відповідно, якщо дипольний момент переходу молекули паралельний пучку електронів, то розсіяння буде максимальним.

Зі збільшенням кута θ орієнтації молекули відносно нанооболонки, зберігаючи орієнтацію дипольного переходу молекули однаковою, то ефект підсилення зменшується (рис. 5) і повністю зникає вже при значенні $\pi/3$.

6. Висновки

Побудовано квантово-механічну модель непружного розсіяння електронів на системі, що складається з органічної молекули та срібної сферичної нанооболонки. Обчислено та проаналізовано спе-

ктри енергетичних втрат електронів при розсіянні на цій системі. Аналіз спектрів енергетичних втрат електронів показав, що основний внесок у підсилення збудження молекули дає плазмонна мода, яка приблизно відповідає коливанням заряду на зовнішній поверхні оболонки. У спектрах домінує розсіяння електрона вперед.

Показано, що резонансна взаємодія між збудженнями молекули та локалізованими плазмонами срібної нанооболонки, призводить до значного збільшення ймовірності збудження молекули. Це підсилення перерізу розсіяння створює можливість спостерігати в електронному мікроскопі збудження молекул, що утворюють агрегати з металевими нанооболонками, навіть тоді, коли без наночастинок їх не видно. Умову резонансу між збудженнями молекули та плазмонною модою нанооболонки можна задовольнити підбором відповідного відношення зовнішнього та внутрішнього радіусів нанооболонки.

ДОДАТОК

Коефіцієнти, що входять в визначення нормальних мод коливання плазмонів:

$$\Delta_l = \frac{l(l+1)}{R_2^{2l+1}} [\varepsilon^{(3)} - \varepsilon_0] [\varepsilon_0 - \varepsilon^{(1)}] + \frac{1}{R_1^{2l+1}} [\varepsilon^{(1)}l + \varepsilon_0(l+1)] [\varepsilon^{(3)}(l+1) + \varepsilon_0l], \quad (42)$$

$$\begin{cases} A_{lm}^{11} = -\frac{l}{\Delta_l} \left\{ [\varepsilon^{(3)} - \varepsilon_0] \frac{l+1}{R_2^{2l+1}} + \frac{1}{R_1^{2l+1}} [\varepsilon^{(1)}l + \varepsilon_0(l+1)] \right\}, \\ A_{lm}^{12} = \frac{l+1}{R_2^{2l+1} R_1^{2l+1} \Delta_l} (\varepsilon^{(3)}(l+1) + \varepsilon^{(1)}l), \\ A_{lm}^{21} = \frac{l}{\Delta_l} (\varepsilon^{(3)}(l+1) + \varepsilon^{(1)}), \\ A_{lm}^{22} = \frac{l+1}{\Delta_l} \left(l \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^{(1)}}{R_2^{2l+1}} - \frac{\varepsilon^{(3)}(l+1) + \varepsilon_0l}{R_1^{2l+1}} \right). \end{cases} \quad (43)$$

Коефіцієнти, що зв'язують між собою Q_{lm} та q_{lm} :

$$B_{lm}^\mu = \frac{R_2^{2l+1} - R_1^{2l+1}}{4\pi\omega_p^2} \times \sqrt{l + \frac{l+1}{R_2^{2l+1} R_1^{2l+1}} \left(\frac{\omega_l^\mu + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_{lm}^{12}} \right)^2}. \quad (44)$$

Коефіцієнти, що входять у визначення поля для трьох областей нанооболонки:

$$N_l^\mu = -A_{lm}^{11} - A_{lm}^{21} R_1^{2l+1} + \left(\frac{\omega_l^\mu}{\omega_p^2} \right)^2 \frac{A_{lm}^{11}}{A_{lm}^{12}} (A_{lm}^{22} R_1^{2l+1} + A_{lm}^{12}), \quad (45)$$

$$F_l^\mu = -A_{lm}^{21} + \frac{(\omega_l^\mu)^2 + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_{lm}^{12}} A_{lm}^{22}, \quad (46)$$

$$K_l^\mu = -A_{lm}^{11} R_2^{2l+1} - A_{lm}^{21} + \left(\frac{(\omega_l^\mu)^2 + \omega_p^2 A_{lm}^{11}}{\omega_p^2 A_{lm}^{12}} \right) (A_{lm}^{22} + R_2^{2l+1} A_{lm}^{12}). \quad (47)$$

1. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
2. В.В. Климов, УФН **178**, 875 (2008).
3. T. Hirakawa and P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3928 (2005).
4. H. Atwater and A. Polman, *Nature Mater.* **9**, 205 (2010).
5. A.M. Gobin, E.M. Watkins, E. Quevedo, V.L. Colvin, and J.L. West, *Nano Lett.* **6**, 745 (2010).
6. J. Nelayah, *Nature Phys.* **3**, 348 (2007).
7. D. Ugarte, C. Colliex, and P. Trebbia, *Phys. Rev. B* **45**, 4332 (1992).
8. C.H. Chen and J. Silcox, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 937 (1976).
9. D.W. McComb and A. Howie, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **96**, 569 (1995).
10. O. Nicoletti, M. Wubs, N.A. Mortensen, W. Sigle, P.A. van Aken, and P.A. Midgley, *Opt. Express* **19**, 15371 (2011).
11. O. Nicoletti, F. de la Pena, R.L. Leary, D.J. Holland, C. Ducatti, and P.A. Midgley, *Nature* **502**, 80 (2013).
12. K. Kneipp, Ya. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, and M.S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1167 (1997).
13. C.D. Geddes and J.R. Lakowicz, *J. Fluoresc.* **12**, 121 (2002).
14. I.Yu. Goliney and V.I. Sugakov, *Phys. Rev. B* **62**, 11177 (2000).
15. I.Yu. Goliney, V.I. Sugakov, and Yu.V. Kryuchenko, *Phys. Rev. B* **72**, 075442 (2005).
16. C. Ciraci, R.T. Hill, J.J. Mock, Y. Urzhumov, A.I. Fernandez-Dominguez, S.A. Maier, J.B. Pendry, A. Chilkoti, and D.R. Smith, *Science* **337**, 1072 (2012).
17. J. Kern, S. Grossmann, N.V. Tarakina, T. Hickel, M. Emmerling, M. Kamp, J.-S. Huang, P. Biagioni, J. Prangma, and B. Hecht, *Nano Lett.* **12**, 5504 (2012).
18. J.A. Scholl, A.L. Koh, and J.A. Dionne, *Nature* **483**, 421 (2012).
19. І.Ю. Голіней, Є.В. Оникієнко, *Наукові записки НАУ-КМА*, **126**, 47 (2012).
20. V.I. Sugakov and G.V. Vertsimakha, *Phys. Rev. B* **81**, 235308 (2010).
21. I.Yu. Goliney, V.I. Sugakov, L. Valkunas, and G.V. Vertsimakha, *Phys. Chem.* **404**, 116 (2012).
22. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика* (Физматлит, Москва, 1963).

Одержано 31.04.14

І.Ю. Голіней, Е.В. Оникієнко

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ
ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ
В СПЕКТРЕ НЕУПРУГОГО РАССЕИВАНИЯ
ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ-ЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С ПЛАЗМОНАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ
НАНООБОЛОЧКИ

Резюме

В работе построена квантово-механическая модель расчета спектра энергетических потерь быстрых электронов на системе, которая состоит из наноболочки и размещенной рядом молекулы. Показано, что в случае резонанса между возбуждением молекулы и плазмонными модами наноболочки сечение неупругого рассеивания электронов на энергии возбуждения молекулы сильно возрастает из-за одалживания молекулярным переходом силы осциллятора от плазмона. Выбор соотношения внутреннего и внешнего радиусов наноболочки создает возможность обеспечить резонанс. Поскольку увеличивается сечение неупругого рассеивания на молекуле, то появляется возможность наблюдать ее переход в электронном микроскопе. Построены и проанализированы зависимости спектров энергетических потерь быстрых электронов от взаимного расположения молекулы и металлической наноболочки, отношения внутреннего и внешнего радиусов наноболочки, угла рассеивания.

I. Yu. Goliney, Ye. V. Onykienko

RESONANT ENHANCEMENT
OF MOLECULAR EXCITATION INTENSITY
IN INELASTIC ELECTRON SCATTERING
SPECTRUM OWING TO INTERACTION
WITH PLASMONS IN METALLIC NANOSHELL

Summary

A quantum-mechanical model to calculate the electron energy-loss spectra (EELS) for the system of a closely located metallic nanoshell and a molecule has been developed. At the resonance between the molecular excitation and plasmon modes in the nanoshell, which can be provided by a proper choice of the ratio of the inner and outer nanoshell radii, the cross-section of inelastic electron scattering at the molecular excitation energy is shown to grow significantly, because the molecular transition borrows the oscillator strength from a plasmon. The enhancement of the inelastic electron scattering by the molecule makes it possible to observe molecular transitions with an electron microscope. The dependences of the EEL spectra on the relative arrangement of the molecule and the nanoshell, the ratio between the inner and outer nanoshell radii, and the scattering angle are plotted and analyzed.