

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 42.15.Eq, 42.25.Bs, 42.25.Fx, 78.67.Bf, 78.67.Sc

### Вплив адсорбційного шару металевих частинок на їх поляризованість та розсіяння світла

О. Ю. Грищук, С. В. Стеценко\*

*Институт химии поверхности им. О. О. Чуйка НАН Украины,  
вул. Генерала Наумова, 17,*

*03164 Київ, Україна*

*\*Національний університет біотехнологічних ресурсів  
і природокористування України,*

*вул. Героїв оборони, 15,*

*03141 Київ, Україна*

Розглядається сучасний стан досліджень взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками та дисперсними системами на їх основі. Проаналізовано деякі чисельні результати з даної тематики, одержані за останні роки. Наведено результати досліджень впливу адсорбційного шару металевої частинки сферичної форми на її поляризованість та посилення комбінаційного розсіяння світла молекулами у зовнішньому електричному полі.

Рассматривается современное состояние исследований взаимодействия электромагнитного излучения с металлическими наночастицами и дисперсными системами на их основе. Проанализированы некоторые численные результаты по данной тематике, полученные в последние годы. Приведены результаты исследований влияния адсорбционного слоя металлической частицы сферической формы на её поляризуемость и усиление комбинационного рассеяния света молекулами во внешнем электрическом поле.

Current state of studies of interaction of the electromagnetic radiation with metal nanoparticles and dispersed systems based on them is considered. Some numerical data on this subject obtained in recent years are analysed. Results of investigation of influence of the adsorptive layer of a spherical metal particle on its polarizability and amplification of Raman scattering in external electric field are presented.

**Ключові слова:** малі частинки, адсорбційний шар, поляризованість, комбінаційне розсіяння, коефіцієнт посилення.

(Отримано 29 листопада 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Актуальність дослідження діелектричних та спектральних характеристик гетеросистем з металевими включеннями розміром порядку 5–15 нм обумовлено низкою властивостей цих систем та активним їх використанням у сучасних технологіях для задач діелектричної і оптичної спектроскопії поверхні, оптичного запису інформації тощо [1–4]. Варто відмітити виявлення аномально великої швидкості коагуляції крапель срібла, розмір яких становить приблизно 14 нм [2]. В роботі [2] приймали, що досліджувані об'єкти мають сферичну форму, а взаємодію між ними пояснювали силами Ван-дер-Ваальса [5, 6]. Проте відомо, що сили Ван-дер-Ваальса між металевими частинками можуть змінюватись. Наприклад, за рахунок зовнішнього впливу, за умови наявності в частинки поверхневого шару, наслідком таких змін може виступати адсорбція атомів або молекул на поверхні частинки [7]. Недостатньо зрозуміло як коректно описувати частинки з поверхневим шаром. Якщо останній помітно перевищує радіус кореляцій, введення діелектричної проникності є цілком виправданим. Проблеми виникають при описі діелектричною проникністю тонких поверхневих шарів, які формуються з атомів або молекул металу, не колективізованих в об'ємну фазу і не колективізованих у середовище, з оптичними характеристиками відмінними як від оптичних характеристик матриці, так і від оптичних характеристик частинок [6, 8].

Відкритим також є питання впливу поверхневих шарів металевих частинок на формування спектрів розсіяння і поглинання та на екстинкцію. Властивості частинок та дисперсних систем на їх основі можуть бути обумовлені поляризованістю їх складових [5, 8]. Отже, важливим є питання дослідження впливу адсорбованих на поверхні частинки атомів або молекул на її поляризованість.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА ЧИСЕЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Властивості об'єктів, що звичайно вважаються однорідними, та їх відгук на дію зовнішнього електромагнітного поля, описуються діелектричною проникністю  $\epsilon(\omega)$  [5, 8, 9]. Ефективна діелектрична проникність визначається в наближенні Максвелл–Гарнетта [5, 9–12]:

$$(\tilde{\epsilon} - \epsilon_m)/(\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m) = f\alpha/r^3, \quad (1)$$

де  $\tilde{\epsilon}$  — ефективна діелектрична проникність,  $\epsilon_m$  — діелектрична

проникність середовища,  $\alpha$  — поляризованість,  $f$  — концентрація частинок,  $r$  — радіус включень.

Зміна проникності зовнішнього середовища призводить до частотного зміщення збуджень на зовнішній межі частинок, а варіація поляризованості ядра частинок — до зсуву частоти збуджень на внутрішній межі [10]. Однак використання даного наближення та його модифікацій дає коректні результати лише при великій концентрації частинок  $f \leq 0,1$  [5, 8–12]. При описі тонкого поверхневого (адсорбційного) шару діелектричною проникністю одержуємо значення поляризованості частинки в оболонці з невірними аналітичними властивостями. Це пов'язано із сильною взаємодією атомів поверхневого шару з поверхневими плазмонами металу частинок і неможливістю коректного введення в тонкому шарі діелектричної проникності [5, 9]. Тобто, якщо поверхневий шар настільки тонкий, що його товщина менша порядку радіуса кореляцій, введення діелектричної проникності є не зовсім коректним, що вказує на те, що необхідно приймати до уваги взаємодії поверхневих мод [9, 12–15] частинок з атомами або молекулами поверхневого шару. Тому в даній роботі задача взаємодії електромагнітного випромінювання з малою металевою частинкою зводиться до розрахунку її поляризованості, що залежить від частоти  $\omega$  коливань електромагнітного поля [16–18]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega). \quad (2)$$

Розглянемо дисперсну систему [7]: двошарова частинка, поміщена у вакуумне середовище. Частинка, розмір якої перевищує 2 нм і обмежений сферою радіуса  $R$ , являє собою металеве ядро, вкрите тонкою оболонкою адсорбованих на ньому молекул. Товщина адсорбційного шару описується нерівністю  $d \ll R$  ( $R$  — радіус частинки), а молекули, що його утворюють — поляризованістю  $\alpha_k(\omega)$  ( $\omega$  — частота,  $k$  — номер молекули).

В наближенні тонкого поверхневого шару [9] та при виконанні умови  $\omega R/c \ll 1$  (електростатичне наближення) поляризованість такої частинки, поділену на  $R^3$ , представимо рівнянням [16]:

$$\frac{1}{R^3} \alpha(\omega) = \frac{\nu(\omega)}{2} + \frac{u(\omega)\alpha_0(\omega)}{1 - \alpha_0(\omega)\nu(\omega)}. \quad (3)$$

У (3) введено наступні позначення

$$\begin{aligned} \nu(\omega) &= S(\omega) / (1 - S^2(\omega)/8), & u(\omega) &= (1 + S^2(\omega)/8) / (1 - S^2(\omega)/8), \\ S(\omega) &= 2R^{-3} \sum_k \alpha_k(\omega) N_k, & \alpha_0(\omega) &= (\epsilon(\omega) - 1) / (\epsilon(\omega) + 2), \end{aligned} \quad (4)$$

де  $N_k$  — число молекул сорту  $k$ ,  $R^3\alpha_0(\omega)$  — поляризованість металевої

частинки без поверхневого шару,  $\varepsilon(\omega)$  — діелектрична проникність частинки.

Значення поляризованості дають можливість визначати частоти поверхневих збуджень [9, 17] металевої кульки як з адсорбційним шаром, так і без нього. Їх спектр визначається з рівняння (знаменник у (3) покладається рівним нулеві):

$$\operatorname{Re} \left[ \alpha_0^{-1}(\omega) - \nu(\omega) \right] = 0. \quad (5)$$

Розрахунок спектра поверхневих збуджень частинки без поверхневого шару виконувався за формулою:

$$\operatorname{Re} \left[ \alpha_0^{-1}(\omega) \right] = 0. \quad (6)$$

Відмітимо, що знаючи  $\alpha(\omega)$ , можна знайти значення діелектричної проникності дисперсних систем з подібними включеннями (при малих ступенях заповнення) за формулою Максвелл–Гарнетта (1) [6, 8, 10].

Одержані результати дозволяють оцінювати вплив адсорбційного шару металевої частинки сферичної форми на посилення комбінаційного розсіяння  $F$  світла на адсорбованих молекулах у зовнішньому електричному полі. Фактор  $F$  більше ніж  $10^6$  і сильно залежить від розміру частинок. Звичайно, сильну залежність  $F$  від розміру частинок пов'язують з відхиленням форми частинок від сферичної.

Посилення комбінаційного розсіяння світла [19] молекулами на малій сферичній частинці можна надати у вигляді:

$$F(\omega_1, \omega_2) = \left[ 1 + 2(R/R_0)^3 \alpha(\omega_l) \right]^2 \left[ 1 + 2(R/R_0)^3 \alpha(\omega_s) \right]^2, \quad (7)$$

де  $\omega_l$  — частота лазерного випромінювання,  $\omega_s$  — частота комбінаційного розсіяння,  $R_0 \approx R$  — положення молекули. Якщо частоти поверхневих збуджень (5), (6), які виникають внаслідок взаємодії з електромагнітним випромінюванням близькі до  $\omega_l, \omega_s$ , обидва множники в правій частині рівняння (7) можуть досягати великих значень. Наслідком цього є значне збільшення коефіцієнта підсилення. З наведених рівностей (3)–(6) видно, що частоти поверхневих збуджень сильно залежать від природи частинки, її розміру та характеристик поверхневого шару. Генерація локалізованих поверхневих плазмонів на поверхні металу забезпечує посилення світла з речовиною, що призводить до посилення інтенсивності комбінаційного розсіяння.

Зробимо оцінки впливу поверхневого адсорбційного шару на коефіцієнт посилення  $F(\omega_1, \omega_2)$ , вважаючи, що металева частинка описується діелектричною проникністю в гідродинамічному на-

ближенні з частотою плазмових коливань  $\omega_p$  та частотою зіткнень електронів  $\gamma\omega_p$ . В адсорбційному шарі молекули одного сорту описуються ефективними поляризовностями в дворівневому наближенні з частотою переходу  $\omega_0$  та частотою затухання  $\Gamma\omega_0$ . В цьому наближенні без врахування поверхневого шару куля має одне поверхневе збудження, частота якого дорівнює частоті виникнення поверхневого плазмону:  $\omega_1 = \omega_p/3^{1/2}$  [10, 12]. Частоти поверхневих збуджень металевої кулі з поверхневим шаром знаходили з рівняння

$$\left[1 - 3(\omega/\omega_s)^2\right] \left[(1 - \chi^2 + \phi^2) + 4\chi^2\phi^2\right] = 2\sqrt{2}\chi[1 - \chi^2 - \phi^2], \quad (8)$$

де  $\chi, \phi$  — реальна та уявна частини виразу:

$$\frac{1}{R^3} \frac{p}{1 - (\omega/\omega_0)^2 - 2i\Gamma\omega/\omega_0}, \quad (9)$$

де  $p = N\alpha(0)/2^{1/2}$ ,  $N$  — число молекул в адсорбційному шарі,  $\alpha(0)$  — поляризовність атомів або молекул поверхневого шару на нульовій частоті.

Частоти поверхневих збуджень (5), (6), (8) сильно залежать від розміру частинки та характеристик поверхневого шару, що при певних умовах може забезпечити одночасний резонанс та значне зростання коефіцієнта підсилення  $F$ .

На рисунку 1 наведено залежність коефіцієнта підсилення  $F(\omega_l, \omega_s)$  від різниці частот лазерного випромінювання і комбінаційного розсіяння,  $\omega_l - \omega_s$ , на кулі без адсорбційного шару — I, з адсорбційним шаром при  $p/R^3 = 0,01$  — II та при  $p/R^3 = 0,05$  — III.

Як видно з рис. 1, наявність поверхневого адсорбційного шару молекул призводить до зростання інтенсивності комбінаційного ро-

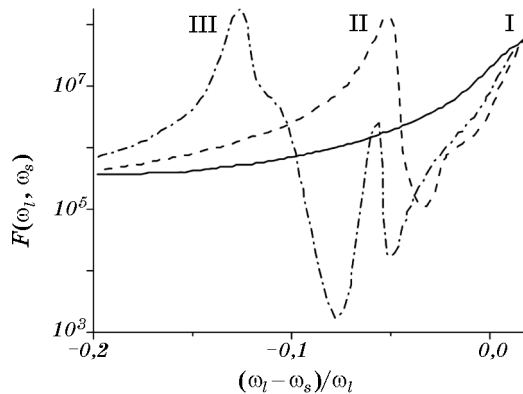


Рис. 1. Залежність коефіцієнта посилення  $F(\omega_l, \omega_s)$  від різниці частот  $\omega_l - \omega_s$ .

зсіання в дисперсних системах до значень порядку  $10^9$ – $10^{10}$  на частотах  $\omega_l$ ,  $\omega_s$ , а також обумовлює сильну залежність коефіцієнта посилення комбінаційного розсіання від розміру частинки.

### 3. ВИСНОВКИ

Виконані розрахунки показали, що наявність зовнішнього електричного поля призводить до зміни електродинамічних та оптичних властивостей: перерозподілу зарядів, зсуву положення піків, зменшення інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання і зростання інтенсивності комбінаційного розсіання. Це дозволяє стверджувати, що при адсорбції атомів або молекул на поверхні металевої частинки відбувається також зміна люмінесценції, поглинання та низки нелінійних ефектів. При цьому характер такої зміни залежить від параметрів дисперсної системи, частоти збудження електромагнітного випромінювання і ступеня шорсткості поверхневого шару частинки.

Запропонована в даній роботі методика дає можливість вивчати стан окремих груп, що знаходяться на поверхні частинок та їх комплексів. Це особливо важливо, оскільки величезна кількість процесів відбувається саме на межі поділу фаз.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. V. Lebedev, S. Vergeles, and P. Vorobev, *Opt. Lett.*, **35**, No. 5: 640 (2010).
2. E. V. Klyachkovskaya, N. D. Strekal, I. G. Motevich, S. V. Vashchenko, M. Ya. Valakh, A. N. Gorbacheva, M. V. Belkov, and S. V. Gaponenko, *Opt. Spectrosc.*, **110**, No. 1: 48 (2011).
3. E. V. Klyachkovskaya, D. V. Guzatov, N. D. Strekal', S. V. Vashchenko, and A. N. Gorbacheva, *Doklady N.A.S. of Belarus*, **55**, No. 6: 62 (2011) (in Russian).
4. E. Yu. Grishchuk, *Abstr. Ukr. Conf. Chemistry, Physic and Technology of Surface (May 15–17, 2013, Kyiv)*, p. 205.
5. E. F. Venger, A. V. Goncharenko, and M. L. Dmytruk, *Optyka Malych Chastynok i Duspersnykh Seredovishch (Optics of Small Particles and Dispersed Media)* (Kyiv: Naukova Dumka: 1999) (in Ukrainian).
6. E. Yu. Grishchuk, *Dielektrychnyi Pidhid do Opysu Vzayemodii Malych Chastynok v Rozchyni Elektrolitu ta Pid Diyeu Elektromagnitnogo Vyprominuвання (Dielectric Approach for Description of Interaction of Small Particles in Electrolyte Solution and under Electromagnetic Radiation)* (Thesis of Disser. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S.U.: 2011) (in Ukrainian).
7. O. Yu. Grishchuk and L. G. Grechko, *Visnyk of Kyiv University*, **1**, No. 2: 209 (2010) (in Ukrainian).
8. O. Yu. Grishchuk and N. G. Shkoda, *Abstr. Ukr. Conf. Chemistry, Physics and Technology of Surface (May 15–17, 2012, Kyiv)*, p. 145.
9. C. F. Boren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small*

- Particles* (New York: Wiley: 1983).
10. O. Yu. Grishchuk, L. B. Lerman, N. G. Shkoda, and S. V. Shostak, *Uspehi Fiziki Metallov*, **13**, No. 1: 71 (2012) (in Ukrainian).
  11. L. G. Grechko, N. G. Shkoda, and S. V. Shostak, *Ukr. Fiz. Zhurnal*, **47**, No. 7: 694 (2002) (in Ukrainian).
  12. L. G. Grechko, O. Yu. Grishchuk, L. Yu. Kunitskaya, L. B. Lerman, and M. A. Lyushchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 6: 789 (2008) (in Russian).
  13. L. G. Grechko, V. N. Pustovit, and K. W. Whites, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, No. 14: 1854 (2000).
  14. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature*, **424**, No. 6950: 824 (2003).
  15. J. M. Pitarke, V. M. Silkin, and E. V. Chulkov, *Rep. Prog. Phys.*, **70**, No. 1: 1 (2007).
  16. L. M. Belokrinskaya, L. G. Grechko, E. Yu. Grishchuk, V. Ye. Klimenko, and S. V. Shostak, *Visnyk of Kyiv University*, **4**, No. 3: 226 (2008) (in Russian).
  17. S. L. Westcott, J. B. Jackson, and C. Radloff, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 66: 155431 (2002).
  18. I. Gurwith, M. Kleiman, and N. Shiloch, *Appl. Opt.*, **39**, No. 3/20: 470 (2000).
  19. R. Cheng and T. Furtak, *Gigantskoye Kombinatsionnoe Rasseyaniye (Giant Raman Scattering)* (Moscow: Mir: 1984) (in Russian).