

## Расчет гигантского комбинационного рассеяния света на диполе, расположенном между металлической наночастицей и проводящей нанопленкой на подложке (теория TERS)

П. И. Гешев

*Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН  
Новосибирск, Россия  
Новосибирский государственный университет  
Новосибирск, Россия*

### Аннотация

Металлическая наночастица (НЧ), расположенная вблизи пленки, действует как наноантенна. Поверхностные плазмоны, возбуждаемые светом в частице и пленке, преобразуют электромагнитное поле, ограничивают его и значительно усиливают в щели между частицей и пленкой. Коэффициент усиления поля зависит от многих факторов: размера и формы НЧ, проницаемости всех материалов, длины волны света, толщины пленки, угла луча света и очень сильно от величины зазора между частицей и пленкой. Усиление поля в узком зазоре (1 нм) может составлять  $10^3$  и более, а коэффициент усиления рамановского излучения может достигать огромных значений ( $\sim 10^{10}$ – $10^{11}$ ).

### Ключевые слова

плазмон, функция Грина, интегральное уравнение, граничный элемент

### Для цитирования

Гешев П. И. Расчет гигантского комбинационного рассеяния света на диполе, расположенном между металлической наночастицей и проводящей нанопленкой на подложке (теория TERS) // Сибирский физический журнал. 2019. Т. 14, № 2. С. 103–108. DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-2-103-108

## Calculation of Giant Combination Light Scattering on a Dipole Located between Metallic Nanoparticle and Metallic Nanofilm on Substrat (TERS Theory)

P. I. Geshev

*Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS  
Novosibirsk, Russian Federation  
Novosibirsk State University  
Novosibirsk, Russian Federation*

### Abstract

A metallic nanoparticle (NP) located near the film acts as a nanoantenna. Surface plasmons, excited by light in a particle and in a film, transform the electromagnetic field, confine it and strongly amplify it in the gap between the particle and the film. The enhancement of the field depends on many factors: the size and shape of NP, the permeability of all materials, the wavelength of light, the thickness of the film, the angle of the light beam and very much from the gap between the particle and the film. The amplification of the field in a narrow gap ( $\sim 1$  nm) can be  $10^3$  or more and the enhancement of Raman radiation can reach enormous values of  $\sim 10^{10}$ – $10^{11}$ .

### Keywords

plasmon, Green function, integral equation, boundary element

## For citation

Geshev P. I. Calculation of Giant Combination Light Scattering on a Dipole Located between Metallic Nanoparticle and Metallic Nanofilm on Substrat (TERS Theory). *Siberian Journal of Physics*, 2019, vol. 14, no. 2, p. 103–108. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-2-103-108

В 1977 г. было показано что эффект комбинационного рассеяния света (КРС) усиливается в миллионы раз для молекул, адсорбированных на острых наночастицах (НЧ), электрохимически осажденных металлов (Ag, Au, Al, Cu). Это явление назвали гигантским комбинационным рассеянием света (ГКРС), или SERS [1]. В 1997 г. было обнаружено, что в коллоидных растворах серебра и золота эффект ГКРС может достигать фантастических усилений до  $10^{14}$  раз [2; 3] (Super-SERS). Супер-ГКРС было объяснено сэндвич-структурой (или димером, кластером из двух НЧ): молекула зажата между двумя НЧ, и электрическое поле в узкой щели усилено в  $10^3$  раз. В 1981 г. появился сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), кончик электрода которого имеет радиус кривизны порядка 5–10 нм. Если молекулу поместить в зазор между металлической подложкой и кончиком электрода СТМ, получим сэндвич-структуру, подобную той, что обнаружена в [2; 3]. Усиление КРС, однако, в этом случае достигает лишь  $10^6$ – $10^8$  [4], т. е. того же порядка, что и в SERS. Это явление было названо Tip Enhanced Raman Scattering (TERS). Возникает естественный вопрос: можно ли получить усиление в TERS такого же порядка, как в Super-SERS, –  $10^{14}$ ?

Причина огромного усиления поля, возникающего при облучении светом металлических НЧ, кроется в коллективных колебаниях электронного газа в наночастицах. Эти колебания называются плазмонами и полностью описываются решениями уравнений Максвелла. Рассмотрим осесимметричную конфигурацию, изображенную на рис. 1: НЧ – диполь – пленка металла на стекле. Радиально поляризованный пучок света (Bessel Beam, BB) освещает систему сверху или снизу. Мы провели расчет четырех относительных коэффициентов усиления (КУ) для интенсивности электрического поля в точке диполя (при двух типах освещения,  $F_+^2$  и  $F_-^2$ ) и для излучения диполя в дальние зоны (вверх и вниз,  $D_+$  и  $D_-$ ). Их произведение дает полный КУ для TERS:  $K_{\text{TERS}} = F^2 D$ .

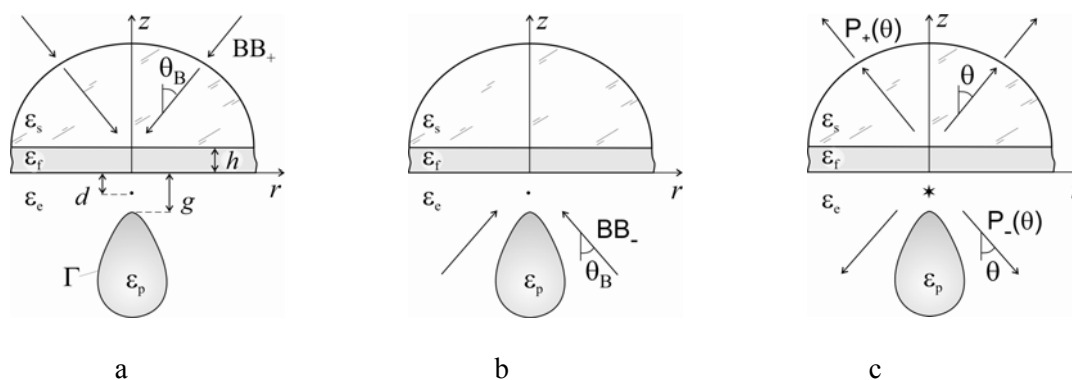


Рис. 1. Осесимметричная конфигурация: НЧ – диполь – пленка металла на подложке:

*a* – для вычисления  $F_+^2$ ; *b* – для вычисления  $F_-^2$ ; *c* – для вычисления  $D_+$  и  $D_-$ .

Задана форма НЧ, расстояния  $d$ ,  $g$ ,  $h$  и проницаемости сред  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$

Fig. 1. Axially Symmetric Configuration: NP – Dipole – Film on Substrate. Configurations used:

*a* – for calculation  $F_+^2$ ; *b* – for calculation  $F_-^2$ ; *c* – for calculation of factors  $D_+$  and  $D_-$ .

The NP shape, distances  $d$ ,  $g$ ,  $h$  and permeabilities of environments  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$  are specified

На рис. 1, с показаны две вычисляемые плотности потока, направленные вверх  $P_+(\theta)$  и вниз  $P_-(\theta)$ , через которые вычисляются потоки энергии в верхнее ( $D_+$ ) и нижнее ( $D_-$ ) полупространства. После редукции уравнений Гельмгольца к системе граничных интегральных уравнений (ГИУ) значения полей на границе  $\Gamma$  вычисляются методом граничных элементов. В осесимметричном случае имеется только одна компонента магнитного поля  $H_\phi$ , которая описывается системой из двух граничных интегральных уравнений [5; 6]:

$$\alpha H_\phi + \int_\Gamma \left( H_\phi \frac{\partial \rho G_{in}}{\partial n} - \frac{\epsilon_p}{\epsilon_e} G_{in} \frac{\partial \rho H_\phi}{\partial n} \right) d\Gamma = 0 ;$$

$$\alpha H_\phi - \int_\Gamma \left( H_\phi \frac{\partial \rho G_{out}}{\partial n} - G_{out} \frac{\partial \rho H_\phi}{\partial n} \right) d\Gamma = H_\phi^{(0)} .$$

Здесь параметр  $\alpha = 0,5$ ;  $H_\phi$  и  $\frac{\partial H_\phi}{\partial n}$  – это искомые и  $H_\phi^{(0)}$  освещающее магнитные поля, взятые на контуре НЧ; производные взяты в направлении внешней нормали к контуру НЧ,  $G_{out}$ ,  $G_{in}$  – функции Грина уравнения Гельмгольца для областей вне и внутри НЧ, они описаны в [6]. Система ГИУ решалась дважды с разными внешними полями  $H_\phi^{(0)}$ : сначала при облучении бесселевым пучком света рассчитывались факторы усиления поля  $F_+^2$  и  $F_-^2$  в точке диполя, затем для поля  $H_\phi^{(0)}$ , задаваемого диполем, расположенным на одной оси с НЧ, определялись факторы  $D_+$  и  $D_-$ .

На рис. 2 показаны результаты расчетов КУ для сферы из золота и из серебра с двумя значениями диаметра 50 и 200 нм. Сфера расположена на малом расстоянии  $g = 1$  нм от нанопленки, нанесенной на стекло, изготовленной из того же металла (Au или Ag) и имеющей оптимальную толщину  $h = 50$  нм [6]. Для серебряной сферы (рис. 2, b) видны рассчитанные максимальные значения  $F_-^2$  и  $D_- > 10^5$ . Следовательно, здесь будет  $K_{TERS} = F_-^2 D_- > 10^{10}$ .

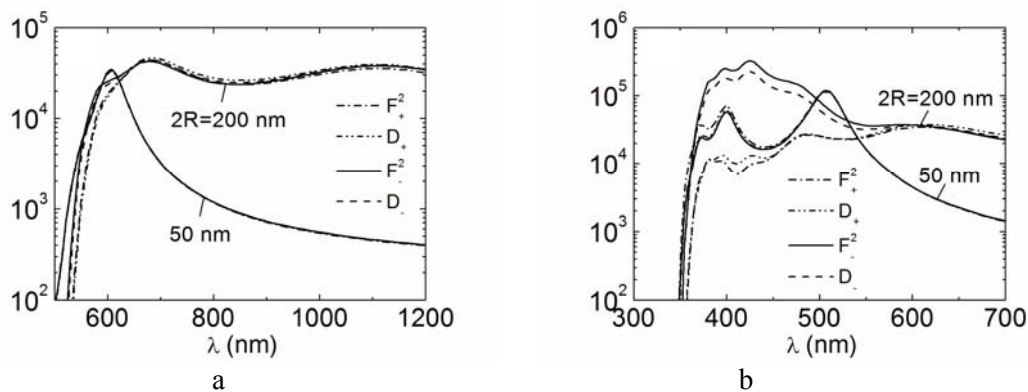


Рис. 2. Относительные коэффициенты усиления  $F^2$  и  $D$  для сферы из золота (a) и из серебра (b) в зависимости от длины волны света  $\lambda$ ; толщина пленки  $h = 50$  нм, щель  $g = 1$  нм

Fig. 2. Relative enhancement factors  $F^2$  and  $D$  for the sphere made of gold (a) and silver (b) depending on light wavelength  $\lambda$ . Film thickness is  $h = 50$  nm, NP/film distance is  $g = 1$  nm

Из рис. 2 вытекает важный вывод: введенные различным способом коэффициенты усиления  $F^2$  и  $D$  в длинноволновой области спектра совпадают, а для более коротких длин волн они остаются близкими в парах  $F_-^2, D_-$  и  $F_+^2, D_+$ . Этот результат полностью согласуется с оптической теоремой взаимности [6] и подтверждает точность наших расчетов.

Из рис. 3, *b* видно, что плазмонные колебания в НЧ имеют глобальный характер, т. е. они не локализованы только в щели между НЧ и пленкой, а охватывают всю поверхность НЧ и на удаленном полюсе колебания также довольно велики. Электромагнитное поле в щели между НЧ и пленкой имеет интенсивность, зависящую от расстояния  $g$  по закону  $F^2 \propto g^{-2}$ , что характерно для плоского конденсатора и отчетливо видно на рис. 3, *a* для случая большой сферы с диаметром 200 нм. Для малых  $g$  усиление поля может достигать огромных значений. Однако для очень малых расстояний  $g < (0,5-1,0)$  нм используемая в расчетах гидродинамическая модель (усредненные уравнения Максвелла для среды) перестает быть справедливой, и начинают действовать квантовые эффекты: туннельные токи, атомная шероховатость, затухание Ландау [5].

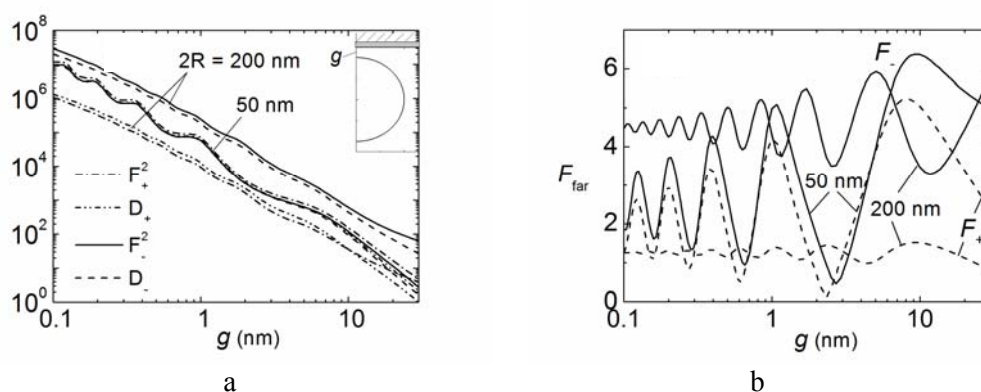


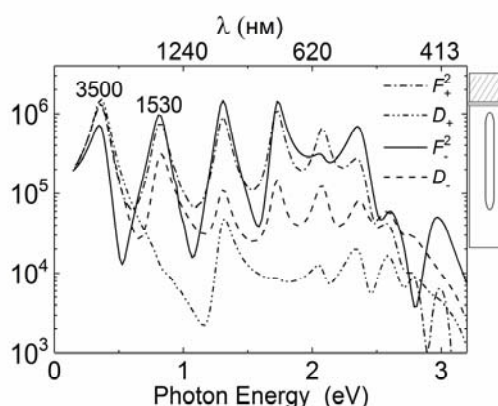
Рис. 3. КУ на близком к пленке полюсе (*a*), КУ на дальнем полюсе (*b*) серебряной сферы в зависимости от  $g$  (расстояние НЧ / пленка показано на вставке). Длина волны  $\lambda = 400$  нм, угол освещения  $\theta = 45^\circ$ . Расчеты проведены для двух значений диаметра сферы ( $2R$ ): 50 и 200 нм

Fig. 3. Enhancement factors (EFs) calculated at the sphere pole placed close to a film (*a*), EFs calculated at distant pole (*b*) of the silver sphere depending on  $g$  (this distance NP / film is shown in an insert). Wavelength is  $\lambda = 400$  nm, angle of lighting is  $\theta = 45^\circ$ . Calculations are carried out for two values of diameter of the sphere ( $2R$ ): 50 and 200 nm

Как показано на рис. 4 для наностержня из серебра, расположенного вблизи серебряной пленки (см. вставку), рассчитанные факторы усиления поля ( $F^2$ ) в резонансах превышают  $10^6$ , а максимумы дипольных факторов усиления (например,  $D_-$ ) достигают  $10^5$ . Следовательно, полное усиление для КРС-сигнала при плазмонных резонансах может достигать огромных значений  $K_{\text{TERS}} = F_-^2 D_- = 10^{11}$ , по крайней мере для случая приходящего снизу освещения ( $F_-^2$ ) и уходящего в нижнее полупространство дипольного излучения ( $D_-$ ). Несколько меньше мы получаем при плазмонных резонансах для конфигурации освещения сверху ( $F_+^2$ ) и регистрации дипольного излучения, уходящего в верхнее полупространство ( $D_+$ ):  $K_{\text{TERS}} = F_+^2 D_+ = 10^{10}$ .

Рис. 4. Факторы усиления  $F^2$  и  $D$  для наностержня из серебра, освещенного под углом  $\theta = 10^\circ$  к оси симметрии, в зависимости от энергии фотонов. Форма стержня показана на вставке: диаметр  $10^2$  нм, длина  $10^3$  нм, радиус кривизны кончика стержня  $R_c = 20$  нм, размер щели НЧ / пленка  $g = 1$  нм, толщина пленки из серебра  $h = 50$  нм

Fig. 4. EFs  $F^2$  and  $D$  for a nanorod made of silver illuminated at an angle  $\theta = 10^\circ$  to a symmetry axis depending on energy of photons. The nanorod shape is shown in the insert: diameter is  $10^2$  nm, length is  $10^3$  nm, the tip curvature radius of nanorod is  $R_c = 20$  nm. Film thickness is  $h = 50$  nm, NP / film distance is  $g = 1$  nm



На всех рисунках мы видим осциллирующий характер КУ. В зависимости от изменяющихся длины волн  $\lambda$  (см. рис. 2), ширины щели  $g$  (см. рис. 3) или энергии фотона  $E = 2\pi\hbar c / \lambda$  (см. рис. 4) при определенных значениях возникают максимумы КУ, которые интерпретируются как плазмонные резонансы. При резонансах вдоль поверхности НЧ укладывается целое число плазмонных полуволн: одна полуволна дает дипольный резонанс, две целые полуволны отвечают квадрупольному резонансу и т. д. Положение резонансов зависит от геометрии и материала НЧ и пленки. Так, дипольный резонанс для сфер из золота с диаметрами 50 и 200 нм виден на рис. 2, *a* при  $\lambda_1 = 600$  нм и  $\lambda_1 = 1100$  нм соответственно. Аналогичные дипольные резонансы для серебряных сфер с такими же диаметрами расположены на рис. 2, *b* при  $\lambda_1 = 510$  нм и  $\lambda_1 = 610$  нм соответственно. Следующий (квадрупольный) резонанс отчетливо виден на рис. 2, *a* для золотой сферы диаметром 200 нм при  $\lambda_2 = 680$  нм и для серебряной сферы диаметром 50 нм на рис. 2, *b* при  $\lambda_2 = 400$  нм.

На рис. 3 при непрерывном изменении  $g$  (расстояния НЧ / пленка) максимумы и минимумы чередуются, и чем ближе сфера к поверхности пленки, тем более высокого порядка мультиполи возбуждаются. С уменьшением  $g$  это приводит к сжатию размера области усиленного поля и к значительному увеличению поля в щели. На рис. 4 для серебряного наностержня, расположенного вблизи пленки из серебра, мы видим шесть плазмонных резонансов, причем первые два из них – дипольный и квадрупольный – расположены в инфракрасной части спектра: резонансные энергии фотонов равны  $E_1 = 0,355$ ,  $E_2 = 0,81$  эВ или в длинах волн  $\lambda_1 = 3500$ ,  $\lambda_2 = 1530$  нм соответственно.

Можно отметить главные факторы, приводящие к огромному усилению поля в случае частиц благородных металлов, имеющих малое поглощение энергии света в видимой части спектра: 1) малый радиус кривизны НЧ (20–50 нм); 2) условие плазмонного резонанса; 3) очень маленькое расстояние НЧ / пленка  $g \sim 1$  нм. Каждый из этих факторов усиливает поле в щели примерно на порядок, и все они вместе, действуя мультипликативно, приводят к тысячекратному усилению поля  $F \propto 10^3$ .

### Заключение

Металлические НЧ, или оптические наноантенны, выполняют сразу несколько функций: а) прием электромагнитного сигнала, усиление поля в форме резонансных плазмонных колебаний и концентрирование его в щели, где расположен диполь; б) прием, усиление и излучение в пространство сдвинутого по частоте рамановского сигнала диполя. Для рассмотренных

серебряных НЧ расчеты дают максимальные  $K_{\text{TERS}} > 10^{11}$ . И хотя величина усиления  $10^{14}$  в коллоидных парах НЧ из работ [2; 3] все еще больше рассчитанного выше усиления (различие связано, по-видимому, с дополнительным квантово-механическим механизмом усиления), полученного расчетного усиления рамановского сигнала  $10^{11}$  достаточно для измерения спектра одиночной молекулы.

### Список литературы / References

1. **Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P.** Surface Raman spectroelectrochemistry. Part I. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 84, no. 1, p. 1–20.
2. **Kneipp K. et al.** Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 1997, vol. 78, p. 1667–1671.
3. **Nie S., Emery S. R.** Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, vol. 275, p. 1102–1106.
4. **Steidtner J., Pettinger B.** Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Microscopy on Single Dye Molecules with 15 nm Resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, p. 236101 1–4.
5. **Geshev P. I., Fischer U. C., Fuchs H.** Light scattering by a nanoparticle and a dipole placed near a dielectric surface covered by a thin metallic film. *Opt. Exp.*, 2007, vol. 15, no. 21, p. 13796–13804.
6. **Geshev P. I., Fischer U. C., Fuchs H.** Calculation of tip enhanced Raman scattering caused by nanoparticle plasmons acting on a molecule placed near a metallic film. *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 81, p. 125441 1–16.

Материал поступил в редколлегию  
Received  
11.06.2019

### Сведения об авторе / Information about the Author

**Гешев Павел Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН (пр. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия); профессор, Новосибирский государственный университет (ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия)

**Pavel I. Geshev**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Head of Laboratory, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS (1 Academician Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation); Professor, Novosibirsk State University (2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

Geshev@itp.nsc.ru