

Метод сканирующей оптической ближнепольной микроскопии на основе усиленного комбинационного рассеяния света

В. С. Горелик¹⁾, О. Н. Гадомский¹⁾+, А. С. Куницын⁺

Физический институт РАН, 117924, Москва, Россия

Ульяновский государственный университет, 432700 Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 29 июня 2004 г.

Предлагается метод оптической ближнепольной микроскопии, в котором молекула-зонд взаимодействует с образцом, например с плоской поверхностью металла в поле внешнего оптического излучения. Рассматривается спонтанное комбинационное рассеяние света, которое в присутствии металлической поверхности характеризуется эффективной поляризуемостью молекулы-зонда, зависящей от частоты и расстояния до поверхности. Показано, что при определенных расстояниях от молекулы-зонда до поверхности при учете поляризующего влияния поверхности полубесконечной среды эффективная поляризуемость молекулы-зонда на стоксовой частоте резко возрастает по сравнению с квантовой поляризуемостью изолированной молекулы, что указывает на образование оптических ближнепольных резонансов. Показано, что предлагаемый метод оптической ближнепольной микроскопии обладает высокой чувствительностью и пространственной разрешающей способностью порядка 1 \AA .

PACS: 07.60.Pb, 78.35.+c

Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние света молекулами (Surface Enhanced Raman Scattering) обнаруживается при адсорбировании молекул на металлах и диэлектриках, на гладких и шероховатых поверхностях [1]. В данной статье рассматривается усиленное спонтанное комбинационное рассеяние света в одной неподвижной молекуле вблизи плоской поверхности. При этом, как будет показано ниже, усиление сопровождается смещением энергии колебательных уровней молекулы в зависимости от расстояния между молекулой и поверхностью. Молекула-зонд находится на торце световода (рис.1). В световод подается оптическое излучение с частотой ω_L , которое рассеивается молекулой. Рассеянное излучение с частотой ω_S фиксируется в волновой зоне в направлении телесного угла $d\Omega$. При этом френелевское отражение от поверхности может быть отделено от рассеянного излучения выбором угла, в направлении которого рассеиваются фотоны с частотой ω_S .

Пространственная разрешающая способность оптических ближнепольных микроскопов определяется размером зонда, применяемого для диагностики образцов на поверхности твердых тел. В связи с этим, для повышения пространственной разрешающей способности методов оптической ближнепольной микроскопии предлагается в качестве зонда использовать отдельные атомы [2–5]. При этом взаимодействие атома-зонда с атомами образца рассматривается на

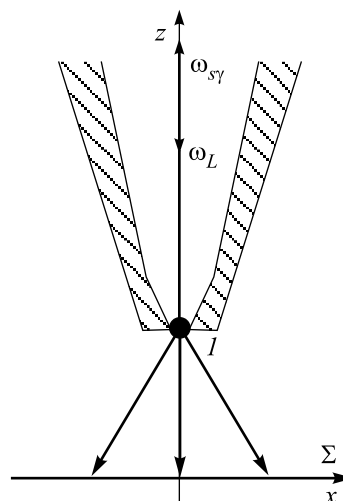


Рис.1. Оптическая схема ближнепольного взаимодействия молекулы-зонда с плоской поверхностью полубесконечной среды. Молекула-зонд 1 находится на торце узкого световода (иглы), который служит для введения внешних фотонов с частотой ω_L и вывода рассеянных фотонов с частотами $\omega_{s\gamma}$. Частоты $\omega_{s\gamma} = \omega_L - \omega_{0\gamma}$, где $\omega_{0\gamma}$ – частоты оптических ближнепольных резонансов

основе резонансных электрических дипольных переходов, когда внешнее поле подается на частоте, приблизительно совпадающей с резонансной частотой в спектре взаимодействующих атомов. Так, в работах [4, 5] предлагается метод оптической ближнепольной микроскопии с пространственной разрешающей спо-

¹⁾e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru, qed_group@mail.ru

собностью порядка 1 нм, где атом-зонд на плоском торце световода взаимодействует селективно с атомом образца, благодаря образованию в системе атом-зонд + атом образца оптических размерных резонансов (Optical Size Resonances). Перестраивая частоту внешнего поля таким образом, чтобы она совпала с частотой одного из размерных резонансов, можно, как показано в [4, 5], значительно увеличить интенсивность дипольного сигнала в волновой зоне. В данной статье предлагается новый метод диагностики микроскопической структуры поверхностей, границ раздела и инородных атомов или молекул на них с использованием нерезонансного взаимодействия оптического излучения с молекулой-зондом, в результате которого происходит комбинационное рассеяние света и возбуждаются колебательные состояния молекулы-зонда.

Рассмотрим взаимодействие молекулы-зонда с плоской поверхностью образца, например с поверхностью металла. Решение соответствующей граничной задачи проведем на основе интегро-дифференциальных уравнений, применяемых нами в оптике диэлектриков [6], учитывая то, что основные уравнения, описывающие распространение плоской гармонической волны в проводящей среде, отличаются от соответствующих уравнений для прозрачного диэлектрика лишь тем, что вещественные оптические постоянные заменяются на комплексные. Представим действующие поля в месте расположения молекулы-зонда \mathbf{r}_1 и в точке наблюдения \mathbf{r}' внутри среды или на ее поверхности следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{01}(\mathbf{r}_1) &= \mathbf{E}_{0I} \exp[i(\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S)\mathbf{r}_1] + \hat{a}_R(\mathbf{r}_1)\mathbf{X}N, \\ \mathbf{E}_{01}(\mathbf{r}') &= \mathbf{E}_{0I} \exp[i(\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S)\mathbf{r}'] + \\ &+ \hat{a}_T(\mathbf{r}')\mathbf{X}N + \frac{1}{2}\hat{G}\mathbf{X}_1 \end{aligned} \quad (1)$$

где \mathbf{k}_L – волновой вектор внешнего оптического излучения на частоте ω_0 , \mathbf{k}_S – волновой вектор рассеянных фотонов на стоксовой частоте $\omega_S = \omega_L - \omega_0$, ω_0 – частота перехода между основным и первым возбужденными колебательными уровнями молекулы-зонда, N – концентрация электронов проводимости

$$\mathbf{E}_{0I} = \mathbf{u}|\mathbf{E}_{0L}|, \quad (2)$$

\mathbf{u} – единичный вектор поляризации внешнего оптического излучения,

$$\frac{|\mathbf{E}_{0L}|^2}{4\pi} = \frac{n_0 \hbar \omega_L}{V_R}, \quad (3)$$

n_0 – число фотонов внешнего оптического излучения, V_R – объем квантования. Тензор \hat{G} , определяющий

поле электрического диполя молекулы-зонда, имеет вид

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} -F & 0 & 0 \\ 0 & -F & 0 \\ 0 & 0 & 2G \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где

$$G = \frac{1}{R^3} - i \frac{k_0}{R^2}, \quad F = G - \frac{k_0^2}{R}, \quad (5)$$

$k_0 = \omega_L/c$, c – скорость света в вакууме, $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|$, векторы \mathbf{X} и \mathbf{X}' в (1) определяют индуцированные дипольные моменты в среде и молекуле-зонде, соответственно, поэтому

$$\mathbf{X} = \alpha \mathbf{E}_0(\mathbf{r}'), \quad \mathbf{X}_1 = -w_1 \alpha_1 \mathbf{E}_{01}(\mathbf{r}_1), \quad (6)$$

где w_1 – разность вероятностей обнаружения молекулы-зонда в возбужденном и основном колебательных состояниях,

$$\alpha = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\beta\omega}, \quad \alpha_1 = \frac{2|\mathbf{d}_0|^2}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\gamma}, \quad (7)$$

e, m – заряд и масса электрона, β – показатель затухания, γ^{-1} – время фазовой релаксации первого возбужденного колебательного уровня молекулы-зонда, а величину $|\mathbf{d}_0|^2$ определим, сравнивая вероятность резонансного квантового перехода в первом порядке теории возмущений и вероятность комбинационного рассеяния света квантовой системой [7]. В результате получим, что

$$|\mathbf{d}_0|^2 = \frac{\omega_S^2 V_R n_0}{2\pi \hbar \omega_0^3} |M_{ba}|^2, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} |M_{ba}|^2 &= \frac{2\pi}{V_R} \sqrt{\omega_L \omega_S} \times \\ &\times e^2 \sum_{p \neq b} \left[\frac{(\mathbf{u}' \mathbf{r}_{bp})(\mathbf{u} \mathbf{r}_{pa})}{\omega_L - \omega_{pa}} - \frac{(\mathbf{u} \mathbf{r}_{bp})(\mathbf{u}' \mathbf{r}_{pa})}{\omega_S + \omega_{pa}} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

– тензор рассеяния, \mathbf{u}' – единичный вектор поляризации рассеянных фотонов на стоксовой частоте ω_S , $|a\rangle$ – основное колебательное состояние молекулы-зонда, $|b\rangle$ – первое возбужденное колебательное состояние этой молекулы, p – промежуточные состояния молекулы-зонда, $\mathbf{r}_{bp}, \mathbf{r}_{ba}$ – матричные элементы, соответствующие дипольным электрическим переходам в длинноволновом приближении с испусканием и

поглощением фотонов. Геометрические факторы \hat{a}_R и \hat{a}_T в формулах (1) имеют вид [8]

$$\begin{aligned} a_T^y &= -\frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi + \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T} + \frac{2\pi}{3} \frac{\tilde{n}^2 + 2}{\tilde{n}^2 - 1}, \\ a_T^x &= \frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi + \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T} (\sin \varphi \cos \varphi - \cos^2 \varphi) + \\ &\quad + \frac{2\pi}{3} \frac{\tilde{n}^2 + 2}{\tilde{n}^2 - 1}, \\ a_T^z &= \frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi + \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T} (\sin \varphi \cos \varphi - \sin^2 \varphi) + \\ &\quad + \frac{2\pi}{3} \frac{\tilde{n}^2 + 2}{\tilde{n}^2 - 1}, \\ a_R^y &= -\frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi - \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T}, \\ a_R^x &= \frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi - \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T} (\sin \Theta_R \cos \Theta_R - \cos^2 \Theta_R), \\ a_R^z &= \frac{\pi}{\tilde{n}^2 - 1} \frac{\sin(\varphi - \Theta_T)}{\cos \varphi \sin \Theta_T} (\sin \Theta_R \cos \Theta_R - \sin^2 \Theta_R), \end{aligned} \quad (10)$$

где \tilde{n} – комплексный показатель преломления среды, Θ_T, Θ_R – углы преломления и отражения света на поверхности Σ (рис.1). Для френелевского отражения и преломления волны, падающей под углом Θ_I на поверхность Σ , имеем следующие значения углов:

$$\varphi = \Theta_I, \quad \tilde{n} \sin \Theta_T = \sin \Theta_I, \quad \Theta_R = \pi - \Theta_I. \quad (11)$$

Подставим выражения (6) в соотношения (1). Учтем, что для точек наблюдения в ближней зоне по отношению к поверхности Σ

$$|\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_L| R \ll 1, \quad F = G = \frac{1}{R^3}. \quad (12)$$

Тогда, решая систему связанных уравнений (1), найдем действующие поля \mathbf{E}_{01} и \mathbf{E}_0 в месте расположения молекулы-зонда и на поверхности исследуемого образца. Введем понятие эффективных поляризуемостей следующим образом:

$$\mathbf{X}_1 = \hat{\alpha}_{\text{eff}}(1) \mathbf{E}_{01}, \quad \mathbf{X} = \hat{\alpha}_{\text{eff}} \mathbf{E}_{01}. \quad (13)$$

Тогда, подставляя в (13) найденные значения действующих полей, определим и соответствующие эффективные поляризуемости зонда и образца. Для x -составляющих векторов получим следующие формулы:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{eff}}^x(1) &= -w_1 \alpha_1 \frac{1 - a_T^x N \alpha + a_R^z N \alpha}{1 - a_T^x N \alpha - \frac{1}{2} F w_1 \alpha_1 a_R^x N \alpha}, \\ \alpha_{\text{eff}}^x &= \alpha \frac{1 + \frac{1}{2} F w_1 \alpha_1}{1 - a_T^x N \alpha - \frac{1}{2} F w_1 \alpha_1 a_R^x N \alpha}. \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогичным образом найдем эффективные поляризуемости для остальных составляющих индуцированных дипольных моментов, учитывая вид диагональных тензоров (10), (4).

Эффективные поляризуемости (14) определяют ближнепольное самосогласованное взаимодействие молекулы и поверхности металла. Дисперсионная зависимость поляризуемости молекулы α_{eff}^x сильно отличаются от дисперсионной зависимости α_1 изолированной молекулы. Частоты, при которых $\hat{\alpha}_{\text{eff}}^x$ достигают максимальных значений, отличаются от частоты ω_0 , которая соответствует частоте перехода молекулы из наименьшего колебательного состояния в первое возбужденное колебательное состояние при неизменной электронной конфигурации молекулы основного электронного уровня. Эти частоты соответствуют оптическим ближнепольным размерным резонансам и зависят от расстояния между точечной молекулой и плоской поверхностью металла. Эффективные поляризуемости $\hat{\alpha}_{\text{eff}}^x$ молекулы зависят также от степени заселенности рассматриваемых колебательных состояний, которая определяется величиной w_1 . Взаимодействие молекулы с поверхностью металла приводит к анизотропии молекулы, поскольку, в общем случае, $\alpha_{\text{eff}}^x(1) \neq \alpha_{\text{eff}}^y(1) \neq \alpha_{\text{eff}}^z(1)$. В случае нормального падения света на поверхность металла, согласно выражениям (10), имеем $\alpha_{\text{eff}}^x(1) = \alpha_{\text{eff}}^y(1) \neq \alpha_{\text{eff}}^z(1)$.

С помощью эффективной поляризуемости (14) молекулы вычислим коэффициент усиления комбинационного рассеяния света как отношение

$$q_\gamma = \frac{dP_S^\gamma/d\Omega}{dP_S/d\Omega}, \quad (15)$$

где стоксовая мощность, излученная в единицу телесного угла изолированной молекулой, равна

$$dP_S/d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{ba}|^2 \frac{\omega_S^2 n_0 V_R}{(2\pi c)^3}, \quad (16)$$

а стоксовая мощность, излученная в единицу телесного угла $d\Omega$ молекулой вблизи поверхности металла, равна

$$dP_S^\gamma/d\Omega = \frac{1}{16\pi c^3 \hbar} \omega_{0\gamma}^3 |\alpha_{\text{eff}}^\gamma(1)|^2 (E_{01}^\gamma)^2, \quad (17)$$

где $\gamma = x, y, z$, $\omega_{0\gamma}$ – частота одного из оптических ближнепольных резонансов. Стоксовое излучение молекулы вблизи поверхности происходит на частоте $\omega_{s\gamma} = \omega_L - \omega_{0\gamma}$, а стоксовое излучение изолированной молекулы идет на частоте $\omega_S = \omega_L - \omega_0$. Подставляя выражения (16), (17) в (15), найдем условие, при котором коэффициент усиления приобретает максимальное значение. Это условие имеет вид

$$\operatorname{Re}(1 - a_T^\gamma N \alpha + G_{\gamma\gamma} w_1 \alpha_1 a_R^\gamma N \alpha) = 0. \quad (18)$$

Из этого уравнения при фиксированном расстоянии между молекулой-зондом и поверхностью образца можно определить ту частоту колебаний молекулы и колебаний электронов проводимости, при которой может быть достигнуто максимальное усиление сигнала дипольного излучения в волновой зоне. Рассмотрим численный пример, в котором молекула пиридина на острие иглы взаимодействует с плоской поверхностью серебра. Рассмотрим переход молекулы пиридина из основного в возбужденное колебательное состояние в основном электронном состоянии, соответствующий линии 1010 см^{-1} [1]. Для внешнего оптического излучения на длине волны $\lambda = 0.6328 \text{ мкм}$ (гелий-неоновый лазер) имеем $\omega_L = 2.98 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$, а частота стоксовых фотонов $\omega_S = 2.787 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$. Пусть диаметр отверстия на острие иглы составляет 80 \AA , тогда при мощности лазера в 100 мВт число рассеиваемых фотонов с частотой ω_L равно $n_0 = 4.63 \cdot 10^{19}$. При таком числе рассеиваемых фотонов имеем, согласно формуле (16), $dP_S/d\Omega = 7.04 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$ при $V_R = 1 \text{ см}^3$. Эта величина позволяет определить эффективный дипольный момент перехода d_0 по формуле:

$$d_0^2 = \frac{2\pi c^3 \hbar}{\omega_0^3} \frac{dP_S}{d\Omega}. \quad (19)$$

Тогда получим, что $d_0 = 7.496 \cdot 10^{-18} \text{ ед.СГСЭ}$. Определив величину d_0 , найдем поляризуемость молекулы-зонда в окрестности изолированного резонанса ω_0 по формуле (7), полагая, что $\gamma = 2\pi \cdot 10^{12} \text{ рад/с}$. Для серебра квадрат плазменной частоты $\omega_p^2 = 0.745 \cdot 10^{32} \text{ рад/с}$, показатель затухания $\beta = 4\pi\omega_p^2/\sigma = 4.17 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$ при концентрации электронов проводимости $N = 2.34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и проводимости $\sigma = 2.24 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$. При таких значениях величин имеем $\tilde{n}^2 \approx i \cdot 4\pi\sigma/\omega$, $a_T^\gamma \approx 2\pi/3$, $a_R^x = a_R^y \approx \pi\omega/i \cdot 4\pi\sigma$, $a_R^z = 0$ в случае нормального падения света на поверхность. Подставляя эти величины в уравнение (18), получим значение частоты оптического ближнепольного резонанса ω_{0x} , при которой эффективная поляризуемость $\alpha_{\text{eff}}^x(1)$ (14) приобретает максимальное значение.

Эффективный дипольный момент перехода (19) пропорционален числу рассеиваемых фотонов n_0 , взаимодействующих с одной молекулой на конце световода. При этом величина n_0 зависит от площади поперечного сечения светового пучка. Уменьшая это сечение вплоть до поперечного сечения молекулы, можно изменять величину d_0 , что позволяет изменять, как следует из уравнения (18), и

расстояние R между молекулой-зондом и образцом. На рис.2 представлена дисперсионная зависимость эффективной поляризуемости $\alpha_{\text{eff}}^x(1)$ при фиксиро-

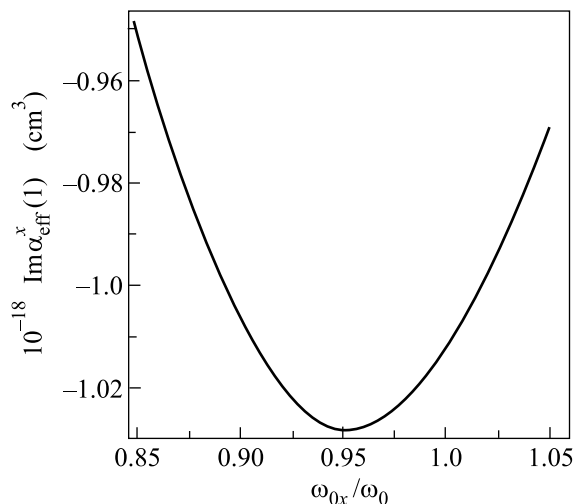


Рис.2. Эффективная поляризуемость молекулы-зонда вблизи плоской поверхности металла при фиксированном расстоянии $R = 5 \text{ \AA}$. При этом $\omega_0 = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$, $d_0 = 2 \cdot 10^{-16} \text{ ед.СГСЭ}$, $\beta = 4.17 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}$, $N = 2.34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\sigma = 2.24 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$, угол падения фотонов на поверхность металла равен $\Theta_I = 0$

ванном расстоянии между молекулой-зондом и исследуемой поверхностью, равной $R = 5 \text{ \AA}$. При $d_0 = 2 \cdot 10^{-16} \text{ ед.СГСЭ}$, $\omega_0 = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$ получим следующие значения частоты оптического ближнепольного резонанса: $\omega_{0x} = 1.811 \cdot 10^{14} \text{ рад/с}$. На частоте ближнепольного резонанса коэффициент усиления $q_x = 5.4 \cdot 10^3$ при $w_1 = -1$. Таким образом, в данной статье представлен принцип действия оптического ближнепольного микроскопа на основе усиленного комбинационного рассеяния света молекулой-зондом, взаимодействующей с образцом, например с плоской поверхностью металла. Разрешающая способность такого микроскопа определяется расстоянием между молекулой-зондом и образцом, а чувствительность на стоксовой частоте $\omega_L - \omega_{0x}$ — коэффициентом усиления (15). На основе представленного принципа действия оптического ближнепольного микроскопа в зависимости от условий эксперимента и исследуемых образцов может быть изменена конструкция иглы, на острие которой находится молекула-зонд, а также геометрические факторы (10), например, при учете шероховатостей поверхности образца. Эти физические ситуации будут рассмотрены нами в последующих статьях.

1. *Гигантское комбинационное рассеяние*, сб. статей под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака, М.: Мир, 1984.
2. С. К. Секацкий, В. С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 311 (1996).
3. J. Michaels, C. Hettich, J. Mynek, and V. Sandoghdar, *Nature* **405**, 325 (2000).
4. О. Н. Гадомский, К. Ю. Моисеев, *ЖПС* **68**, 526 (2001).
5. О. Н. Гадомский, К. Ю. Моисеев, *Оптика и спектроскопия* **93**, 163 (2002).
6. О. Н. Гадомский, *УФН* **170**, 1145 (2000).
7. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, М.: Физматгиз, (1963).
8. О. Н. Гадомский, А. С. Кадочкин, *ЖЭТФ* **124**, 516 (2003).