

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СИЛЬНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С МОЛЕКУЛАМИ В СПЕКТРАХ УСИЛЕННОГО ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. М. Полуботко\*

*Физико-технический институт им. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 февраля 2011 г.

Показано, что объяснение появления сильных линий в спектрах усиленного гиперкомбинационного рассеяния феназина и пиразина, обусловленных полностью симметричными колебаниями, а также объяснение остальных деталей этих спектров может быть сделано на основании дипольно-квадрупольной теории. Ключевым вопросом этой теории является концепция сильного квадрупольного взаимодействия света с молекулами, возникающего в поверхностных полях, сильно меняющихся в пространстве вблизи шероховатой поверхности металла. Полученные теоретические результаты позволили правильно интерпретировать спектры усиленного гиперкомбинационного рассеяния феназина и пиразина, а именно, появление сильных полос, обусловленных полностью симметричными колебаниями, запрещенными в обычном гиперкомбинационном рассеянии, а также объяснить существование всех остальных линий спектров.

Взаимодействие света с молекулами определяется гамильтонианом

$$\hat{H}_{e-r} = - \sum_k \frac{i e \hbar}{m c} \mathbf{A}_k \cdot \nabla_k, \quad (1)$$

где суммирование происходит по всем  $k$  электронам молекулы,  $\mathbf{A}_k$  — вектор-потенциал в месте расположения  $k$ -го электрона. Для таких небольших объектов, как молекулы, выражение (1) может быть преобразовано, и в пренебрежении магнитно-дипольным взаимодействием имеет вид

$$\hat{H}_{e-r} = |\mathbf{E}| \frac{(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{f}^*) e^{i\omega t} + (\mathbf{b} \cdot \mathbf{f}) e^{-i\omega t}}{2}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{b}$  — вектор поляризации,

$$f_\alpha = d_\alpha + \frac{1}{2E_\alpha} \sum_\beta \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (3)$$

—  $\alpha$ -компонента обобщенного коэффициента взаимодействия света с электронами (молекулой),  $d_\alpha$  и  $Q_{\alpha\beta}$  — соответственно  $\alpha$ -компонента вектора дипольного момента и  $\alpha\beta$ -компонента тензора квадрупольных моментов электронов. Электрическое поле

падающей волны и его производные  $\partial E_\alpha / \partial x_\alpha$  сильно возрастают вблизи выпуклых областей большой кривизны шероховатой металлической поверхности. Это возрастание связано с сингулярным поведением дифрагированного электромагнитного поля вблизи таких моделей шероховатостей, как ребро или острие, или с эффектом громоотвода (rod effect). При этом происходит усиление компоненты поля, перпендикулярной поверхности, в то время как тангенциальная компонента мала из-за экранирования поля электронами проводимости. Усиление дипольного и квадрупольного взаимодействий света с молекулой вблизи такой модели шероховатости, как конический конус, может быть оценено как

$$G_{H_d} \sim C_0 \left( \frac{l_1}{r} \right)^\beta, \quad (4)$$

$$G_{H_Q} \sim C_0 \beta \left( \frac{B_{\alpha\alpha}}{2} \right) \left( \frac{l_1}{r} \right)^\beta \left( \frac{a}{r} \right), \quad (5)$$

где  $C_0$  — численный коэффициент, величина  $0 < \beta < 1$  зависит от угла раствора конуса,  $l_1$  — характерный размер (высота или диаметр основания) конуса,  $r$  — радиус-вектор, отсчитываемый от вершины конуса,  $a$  — размер молекулы. Особенностью величины  $G_{H_Q}$  является наличие коэффициентов  $B_{\alpha\alpha} \gg 1$ ,

\*E-mail: alex.marina@mail.ioffe.ru

которые возникают благодаря особенностям квадрупольных переходов, связанных с квадрупольными моментами  $Q_{\alpha\alpha}$ . Как было показано в работах [1, 2], эти коэффициенты велики и их оценки для молекул типа пиридина, бензола и пиразина дают значение примерно  $2 \cdot 10^2$ . Это значение зависит от размера  $a$  и тем больше, чем больше молекула.

Из соотношений (4), (5) следует, что мощное усиление обоих взаимодействий возникает в точках, которые близки к вершине конуса ( $r \approx 0$ ), и сильно уменьшается для больших расстояний. К примеру, для разумных значений параметров  $C_0 \sim 1$ ,  $l_1 \sim 10$  нм,  $r \sim 1$  нм,  $\beta \sim 1$  и  $B_{\alpha\alpha} \approx 2 \cdot 10^2$ , происходит усиление дипольного взаимодействия примерно в 10 раз, в то время как квадрупольное взаимодействие усиливается в  $10^2$  раз. Однако для некоторых предельных ситуаций и величин параметров ( $C_0 \sim 1$ ,  $B_{\alpha\alpha} \approx 2 \cdot 10^2$ ,  $r \approx 0.1$  нм,  $\beta \sim 1$ ,  $l_1 \sim 100$  нм), соответствующих расположению молекулы на вершине конуса (острия), коэффициенты усиления достигают  $G_{H_d} \sim 10^3$ ,  $G_{H_Q} \sim 10^5$ .

Поскольку усиленное гиперкомбинационное рассеяние (ГКР)<sup>1)</sup> является процессом третьего порядка, оценки для коэффициентов дипольного и квадрупольного усиления в этом процессе дают

$$G_d \sim C_0^6 \left(\frac{l_1}{r}\right)^{6\beta}, \quad (6)$$

$$G_Q \sim C_0^6 \beta^6 \left(\frac{B_{\alpha\alpha}}{2}\right)^6 \left(\frac{l_1}{r}\right)^{6\beta} \left(\frac{a}{r}\right)^6 \quad (7)$$

и могут соответственно достигать величин  $10^{18}$  и  $10^{30}$ . Указанные выше оценки очень грубы. Поэтому, для того чтобы получить представление о роли дипольного и квадрупольного взаимодействий, разумно исследовать спектры усиленного ГКР симметричных молекул, которые дают точную информацию о разрешенных и запрещенных полосах.

Точное выражение для сечения ГКР, которое может быть получено в рамках адиабатической теории возмущений [3, 4] методом квантовомеханической теории возмущений, очень громоздко и должно содержать 18 членов (сумм). Однако нам необходимы лишь правила отбора для сечения рассеяния на определенной частоте ГКР, которые могут быть легко получены так же, как и для обычного КР или гигантского КР [1]. Сечение усиленного ГКР может быть выражено в виде

$$\sigma_{SEHRS_{(s,p)}} \propto \left| \sum_{f_1, f_2, f_3} T_{(s,p), f_1-f_2-f_3} \right|^2, \quad (8)$$

где  $T_{(s,p), f_1-f_2-f_3}$  — вклады в рассеяние для  $(s, p)$ -вырожденной колебательной моды, которые обусловлены рассеянием через  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f_3$  — основные и неосновные дипольные и квадрупольные моменты. В дальнейшем будем обозначать вклады просто как  $(f_1-f_2-f_3)$ . Как и в теории гигантского КР [1], главные квадрупольные моменты  $Q_{main}$  являются линейными комбинациями моментов  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$  с постоянным знаком, преобразующимися по единичному неприводимому представлению группы симметрии рассматриваемой молекулы, в то время как основным дипольным моментом является  $d_z$ , перпендикулярный поверхности в случае ее монослойного покрытия. Для многослойного покрытия все моменты  $\mathbf{d}$  являются существенными и являются основными. Неосновные моменты — это линейные комбинации моментов  $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$ ,  $Q_{zz}$  с изменяющимися знаками, моменты  $Q_{xy}$ ,  $Q_{xz}$ ,  $Q_{yz}$  и тангенциальные компоненты  $d_x$ ,  $d_y$  дипольного момента в случае монослойного покрытия.

Правила отбора для вкладов могут быть легко получены из требования, чтобы выражения типа

$$R_{n,l,(s,p)} \langle n|f_1|m\rangle \langle m|f_2|k\rangle \langle k|f_3|l\rangle \neq 0. \quad (9)$$

Эти выражения являются числителями в суммах, составляющих отдельные вклады. Здесь  $n$  обозначает основное состояние молекулы, в то время как  $l$ ,  $k$ ,  $m$  обозначают возбужденные состояния,  $R_{n,l,(s,p)}$  — коэффициенты, определяющие возбуждение состояний  $l$  колебательной  $(s, p)$ -модой.

Формула (9) имеет простую интерпретацию как последовательность квантовых переходов, составляющих усиленный гиперкомбинационный процесс. Правила отбора для вкладов похожи на правила отбора для гигантского КР и имеют вид

$$\Gamma_{(s,p)} \in \Gamma_{f_1} \Gamma_{f_2} \Gamma_{f_3}, \quad (10)$$

где  $\Gamma$  — неприводимые представления, определяющие трансформационные свойства колебательной  $(s, p)$ -моды и соответствующих моментов  $f$ . В соответствии с приведенными выше оценками все вклады могут быть классифицированы по степени усиления.

1. Вклады  $(Q_{main}-Q_{main}-Q_{main})$  обусловлены тремя основными квадрупольными моментами и являются наиболее усиленными.

2. Вклады  $(Q_{main}-Q_{main}-d_{main})$  обусловлены двумя основными квадрупольными и одним основным дипольным моментами и их перестановками.

<sup>1)</sup> Surface enhanced hyper Raman scattering (SEHRS).

Они также значительно усилены, но в меньшей степени, чем предыдущие.

3. Вклады ( $Q_{main}-d_{main}-d_{main}$ ) обусловлены одним основным квадрупольным и двумя основными дипольными моментами и их перестановками. Они могут быть существенно усилены, но в меньшей степени чем два предыдущих типа.

4. Вклады ( $d_{main}-d_{main}-d_{main}$ ) обусловлены тремя основными дипольными моментами и их перестановками и могут быть значительно усилены, но в меньшей степени, чем три предыдущих типа.

Другие вклады, которые содержат по крайней мере один неосновной дипольный момент, по-видимому, значительно меньше, чем все указанные выше, в то время как вклады, содержащие неосновной квадрупольный или больше неосновных дипольных и квадрупольных моментов, очень малы и не обнаруживаются вообще. Точное заключение относительно величин этих вкладов (которые могли бы иметь значение в реальном эксперименте) очень сложно.

В соответствии с нашим рассмотрением наибольшее усиление возникает от рассеяния через основные квадрупольные моменты  $Q_{\alpha\alpha}$  с положительными знаками, или через основные квадрупольные моменты  $Q_{main}$  для симметричных молекул. Поскольку основные квадрупольные моменты преобразуются по единичному неприводимому представлению, представление  $\Gamma_{(s,p)}$  для типа рассеяния ( $Q_{main}-Q_{main}-Q_{main}$ ) также единичное в соответствии с правилами отбора (10), что указывает на существенное усиление полос, обусловленных полностью симметричными колебаниями, преобразующихся по единичному неприводимому представлению. Эти полосы запрещены в обычном ГКР для молекул с группами симметрии  $C_{nh}$ ,  $D$  и выше. Таким образом, основной особенностью спектров усиленного ГКР симметричных молекул этих групп симметрии является появление таких сильных запрещенных линий.

Проинтерпретируем с помощью изложенного выше качественного анализа спектры усиленного ГКР отдельных молекул детально. Отметим, что при длине волны падающего излучения 1053 нм в экспериментах по ГКР для феназина, а в дальнейшем и для пипразина модуль вещественной части диэлектрической проницаемости составляет  $|\epsilon'| \sim 30-40$  и свойства реальной поверхности близки к свойствам идеально проводящей. Профиль поверхности описывается случайной функцией, а шероховатости могут быть аппроксимированы нашей моделью типа конечного конуса. При этом основное усиление происходит вблизи вершук шероховатостей с очень большой кривизной, что обуславливает огромное уси-

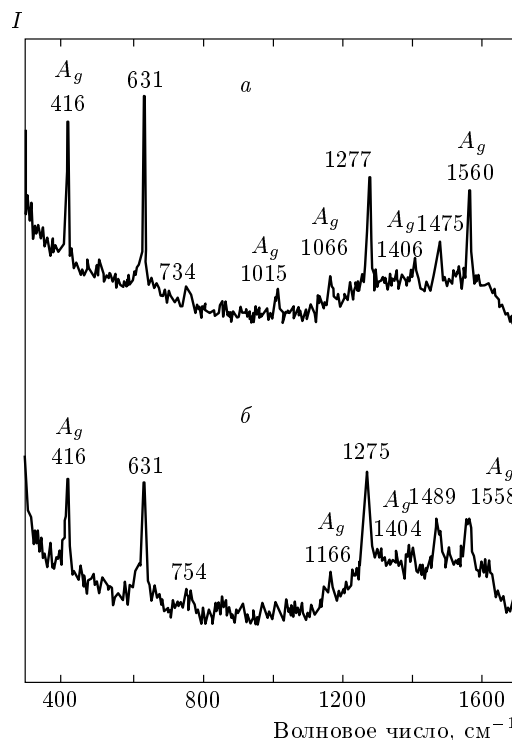


Рис. 1. Спектры усиленного ГКР феназина при потенциалах 0 (а) и -0.2 В (б). Отмечены запрещенные линии, обусловленные полностью симметричными колебаниями с симметрией  $A_g$

ление полей и их производных, а соответственно, и огромное усиление дипольного и квадрупольного взаимодействий. При этом молекулы, находящиеся вдали от вершин, могут практически не давать вклада в общее усиление. Среднее сечение усиленного ГКР, наблюдающееся в экспериментах, будет значительно меньше сечения, приведенного в наших оценках, вследствие усреднения по всем молекулам. Отметим также, что как при физадсорбции, так и хемосорбции на серебре положение колебательных полос всех молекул остается практически неизменным [1]. Результат означает, что симметрия молекулы почки не зависит от типа адсорбции и локального окружения молекул. Этот результат важен для дальнейшей интерпретации спектров усиленного ГКР.

**Феназин.** Молекула может адсорбироваться двумя способами: вертикально, связываясь атомом азота с подложкой, и горизонтально, когда плоскость молекулы параллельна плоскости подложки. Спектр усиленного ГКР был получен в работе [5] и приведен на рис. 1.

Основной трудностью анализа является соотнесение колебаний различным неприводимым представлениям группы  $D_{2h}$ , которая описывает

симметрию этой молекулы. Здесь мы используем соотношение взятое из работы [6], в которой однако, несколько мод, принадлежащие различным неприводимым представлениям, имеют очень близкие волновые числа, что мешает приписать им соответствующее неприводимое представление однозначно. Основной особенностью спектра усиленного ГКР феназина для обоих используемых потенциалов (0 и  $-0.2$  В) оказывается появление достаточно сильных полос, обусловленных полносимметричными колебаниями с  $A_g$ -симметрией, которые запрещены в обычном ГКР в соответствии с нашим теоретическим результатом. Это полосы с волновыми числами 416, 1015, 1166, 1406 и  $1560\text{ см}^{-1}$ . Здесь мы выписали волновые числа, относящиеся к потенциалу 0 В. Усиление этих полос обусловлено главным образом типами рассеяния ( $Q_{main}-Q_{main}-Q_{main}$ ) для обеих возможных ориентаций молекул, ( $Q_{main}-d_z-d_z$ ) для горизонтально ориентированных молекул и ( $Q_{main}-d_y-d_y$ ) для вертикально ориентированных молекул, когда  $d_y$ -компонента дипольного момента параллельна  $E_{z'}$ -компоненте поверхностного электрического поля<sup>2)</sup>. Полосы  $1277\text{ см}^{-1}$  и  $1475\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к типам симметрии как  $A_g$ , так и  $B_{2u}$  из-за неопределенности, возникающей по причине близости величин расчетных волновых чисел, используемых для определения типа симметрии [6]. Однако в обоих случаях их появление может быть объяснено ( $Q_{main}-Q_{main}-Q_{main}$ ), ( $Q_{main}-d_z-d_z$ ), ( $Q_{main}-d_y-d_y$ )-типами рассеяния как горизонтально, так и вертикально ориентированными молекулами для  $A_g$ -типа симметрии и ( $Q_{main}-Q_{main}-d_y$ )-типом рассеяния вертикально ориентированными молекулами для  $B_{2u}$ -типа симметрии. Необходимо отметить, что оба типа линий должны быть существенно усилены и проявляться в спектре усиленного ГКР феназина. Полоса  $754\text{ см}^{-1}$  с  $B_{1u}$ -типом симметрии может быть объяснена типом рассеяния ( $Q_{main}-Q_{main}-d_z$ ) для горизонтально ориентированных молекул. Таким образом, существование всех полос феназина, наблюдавшихся в работе [6], может быть объяснено дипольно-квадрупольной теорией.

<sup>2)</sup> Здесь и в дальнейшем условимся обозначать систему координат, связанную с молекулой, как нештрихованную ( $x, y, z$ ), а систему координат, связанную с поверхностью, как штрихованную ( $x', y', z'$ ). Отметим, что здесь мы выбрали систему координат ( $x, y, z$ ) с осью  $z$ , перпендикулярной плоскости молекулы, и осью  $y$ , проходящей через атомы азота, что привело к переобозначению колебательных мод в сравнении с используемыми в [6] ( $B_{1u} \rightarrow B_{3u}$ ,  $B_{3u} \rightarrow B_{1u}$ ,  $B_{2u} \rightarrow B_{2u}$ ).

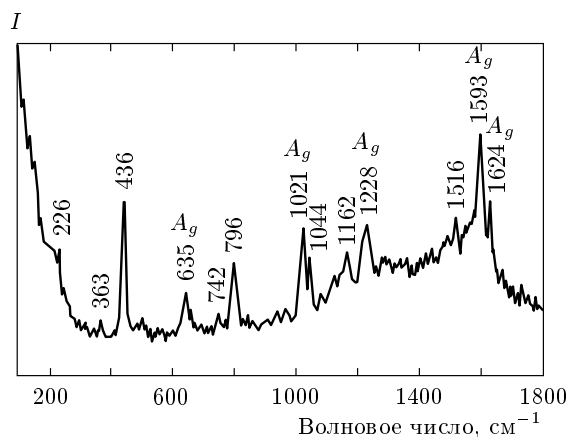


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для пиразина

**Пиразин.** Анализ экспериментального спектра пиразина, полученного в работах [7, 8] (рис. 2), также подтверждает появление сильных запрещенных полос с симметрией  $A_g$ . Спектры усиленного ГКР [7, 8] слабо отличаются друг от друга из-за различия экспериментальных условий. Однако симметрия линий хорошо известна, что достаточно для анализа этих спектров. Ниже мы проанализируем спектр усиленного ГКР, полученный в работе [7]. Молекулы пиразина могут адсорбироваться горизонтально и вертикально, связываясь с подложкой атомом азота. Благодаря всем этим возможным ориентациям все дипольные моменты будут существенны для рассеяния. В соответствии с правилами отбора (10) в спектре усиленного ГКР наблюдаются следующие линии, соответствующие колебаниям с указанными в скобках типами симметрии.

1. Линии  $636, 1021, 1228, 1593, 1624\text{ см}^{-1}$  ( $A_g$ ) обусловлены главным образом вкладами рассеяния ( $Q_{main}-Q_{main}-Q_{main}$ ), ( $Q_{main}-d_z-d_z$ ) горизонтально адсорбированных молекул и ( $Q_{main}-Q_{main}-Q_{main}$ ), ( $Q_{main}-d_y-d_y$ ) вертикально адсорбированных молекул. Эти линии запрещены в обычном ГКР, и их появление доказывает правильность нашей теории.

2. Линии  $436, 796\text{ см}^{-1}$  ( $B_{1u}$ ) обусловлены главным образом вкладами ( $Q_{main}-Q_{main}-d_z$ ) и ( $d_z-d_z-d_z$ ) в рассеяние горизонтально адсорбированного пиразина. По-видимому, вклады ( $Q_{main}-Q_{main}-d_z$ ) и ( $d_y-d_y-d_z$ ) от вертикально адсорбированного пиразина малы, поскольку они содержат момент  $d_z$ , связанный с неусиленной тангенциальной  $E_{y'}$ -компонентой электрического поля в этой ориентации. Таким образом, усиление полосы с  $B_{1u}$ -симметрией обусловлено главным образом указанными выше вкладами горизонтально ориентированных молекул.

3. Линия  $1044\text{ см}^{-1}$  ( $B_{2u}$ ) обусловлена главным образом вкладами ( $Q_{main}-Q_{main}-d_y$ ) и ( $d_y-d_y-d_y$ ) в рассеяние от вертикально ориентированных молекул, когда момент  $d_y$  параллелен усиленной компоненте поля  $E_{z'}$ , перпендикулярной поверхности. Горизонтально ориентированный пирозин, по-видимому, не определяет интенсивность полос с симметрией  $B_{2u}$ , поскольку соответствующие вклады ( $Q_{main}-Q_{main}-d_y$ ) и ( $d_z-d_z-d_y$ ) имеют тангенциальную компоненту электрического поля  $E_{y'}$ . Таким образом, усиление полос с  $B_{2u}$ -симметрией обусловлено главным образом указанными выше вкладами вертикально ориентированных молекул.

4. Линия  $1162\text{ см}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) обусловлена главным образом вкладами в рассеяние ( $Q_{main}-Q_{main}-d_x$ ), ( $d_z-d_z-d_x$ ) от горизонтально адсорбированного пирозина и ( $Q_{main}-Q_{main}-d_x$ ), ( $d_y-d_y-d_x$ ) от вертикально адсорбированного пирозина. По-видимому, значительное усиление этой линии связано с молекулами, наложенными друг на друга и имеющими произвольную ориентацию со слабым отклонением от горизонтальной ориентации. Подобное отклонение, по-видимому, невозможно для вертикально адсорбированных молекул из-за достаточно сильной химической связи молекул с поверхностью.

5. Линии  $1516\text{ см}^{-1}$  и  $742\text{ см}^{-1}$  (соответственно  $B_{1g}$  и  $B_{3g}$ ) могут быть обусловлены главным образом вкладами ( $Q_{main}-d_x-d_y$ ), ( $Q_{main}-d_y-d_z$ ) от горизонтально ориентированных молекул, а также от произвольно ориентированных молекул. По-видимому, вертикально ориентированные молекулы не отклоняются от своего вертикального положения и не определяют интенсивности полос с  $B_{1g}$ - и  $B_{3g}$ -симметрией. Отсутствие полос с  $A_u$ - и  $B_{2g}$ -симметрией, обусловленных вкладами ( $d_z-d_x-d_y$ ), ( $Q_{main}-d_x-d_z$ ) и подобными им, может быть вызвано слабым усилением этих полос в спектре благодаря присутствию неусиленных компонент электрического поля, которое определяет ин-

тенсивность этих вкладов. Таким образом, появление всех линий усиленного ГКР спектра пирозина может быть успешно объяснено нашей теорией. Отметим, что все описанные эксперименты проводились в растворах. При этом существует также вероятность произвольной ориентации в первом и других слоях молекул. В этом случае рассеяние на произвольно ориентированных молекулах будет давать вклады в линии фактически всех видов симметрии.

В заключение отметим, что исследование практически всех симметричных молекул выявило существование запрещенных линий, обусловленных колебаниями, преобразующимися по единичным неприводимым представлениям соответствующих групп симметрии. Последнее замечание очень важно, поскольку указывает на справедливость нашей теории.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Polubotko, *The Dipole-Quadrupole Theory of Surface Enhanced Raman Scattering*, Nova Sci. Publ., New York (2009).
2. А. М. Polubotko, Препринт физико-технического института № 1151, Ленинград (1987).
3. А. А. Kiselev, *Can. J. Phys.* **56**, 615 (1978).
4. П. А. Браун, А. А. Киселев, *Введение в теорию молекулярных спектров*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1983).
5. Wu-Hu Li, Xiao-Yuan Li, and Nai-Teng Yu, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 153 (2000).
6. T. J. Durnick and S. C. Wait, Jr., *J. Mol. Spectr.* **42**, 211 (1972).
7. Wu-Hu Li, Xiao-Yuan Li, and Nai-Teng Yu, *Chem. Phys. Lett.* **305**, 303 (1999).
8. Xiao-Yuan Li, Qun-Jian Huang, V. I. Petrov et al., *J. Raman Spectrosc.* **36**, 555 (2005).