

# ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЙ ЗАПРЕТ СИЛЬНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОВЕРХНОСТНО УСИЛЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ В ФУЛЛЕРЕНЕ C<sub>60</sub>

А. М. Полуботко <sup>a\*</sup>, В. П. Челибанов <sup>b\*\*</sup>

<sup>a</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики  
197101, Санкт Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29 августа 2016 г.

Показано, что в спектрах гигантского комбинационного рассеяния и усиленного инфракрасного поглощения фуллера C<sub>60</sub> линии, запрещенные в обычных спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения и разрешенные в гигантском комбинационном рассеянии и в усиленном инфракрасном поглощении, отсутствуют. Кроме того, коэффициент усиления в гигантском комбинационном рассеянии в режиме детектирования единичных молекул составляет значение порядка 10<sup>8</sup> вместо значения 10<sup>14</sup>–10<sup>15</sup>, характерного для этого явления. Эти результаты объясняются существованием так называемого электродинамического запрета сильного квадрупольного взаимодействия, которое возникает из-за принадлежности фуллера C<sub>60</sub> к икосаэдрической группе симметрии и в силу уравнения электродинамики  $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$ .

DOI: 10.7868/S0044451017020080

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует много мнений относительно механизма поверхностно усиленных оптических явлений, таких как усиленное инфракрасное поглощение (УИП), гигантское комбинационное рассеяние (Гиг. КР) света и поверхностно усиленное гиперкомбинационное рассеяние (Гипер. КР). Большинство авторов экспериментальных работ считает, что усиление связано с возбуждением поверхностных плазмонов. Вторым общепринятым мнением является «химический механизм», заключающийся в том, что молекулы, адсорбированные в первом слое, усиливают сигнал комбинационного рассеяния примерно в 10<sup>2</sup> раз сильнее, чем молекулы во втором слое. Обычно это явление объясняют изменением электронной структуры и соответственно поляризуемости молекул при адсорбции. Еще од-

ним механизмом, который в последнее время широко применяется при интерпретации экспериментов, является эффект громоотвода (rod effect), или усиление электрического поля вблизи острия. В настоящее время это объяснение достаточно признано и является основой для нового экспериментального метода — спектроскопии, усиленной острием (tip enhanced spectroscopy, TERS).

Одной из отличительных черт спектров в поверхностно усиленной спектроскопии является появление очень сильных запрещенных линий в спектрах молекул достаточно высокой симметрии. В настоящее время это явление удается объяснить, если учесть не только дипольное, но и квадрупольное взаимодействие света с молекулами, которое возникает в световых полях, сильно меняющихся в пространстве, вблизи шероховатой поверхности металла [1–4]. Увеличение количества моментов, участвующих в рассеянии, приводит к возможности рассеяния их большим количеством комбинаций и в итоге к возникновению запрещенных линий. Подход, основанный на эффекте громоотвода и учете квадрупольного

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

\*\* E-mail: Chelibanov@gmail.com

польного взаимодействия света с молекулой, составляет дипольно-квадрупольную теорию. В настоящее время эта теория позволила объяснить практически полностью явления УИП [1, 2], Гиг. КР [3] и поверхностно усиленного Гипер. КР [4]. Наиболее убедительным доказательством правильности этой теории является исследование спектров молекул достаточно высокой симметрии, позволившее полностью описать их особенности. Однако эти спектры могут иметь разные закономерности, что связано с группой симметрии молекулы. Одной из таких закономерностей является существование так называемого электродинамического запрета сильного квадрупольного взаимодействия в молекулах с группами симметрии  $T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $O$  и  $O_h$ , когда оно запрещено благодаря их кубической симметрии, а также в силу уравнения электродинамики  $\text{div } \mathbf{E} = 0$ . Впервые электродинамический запрет был предсказан в работе [5], однако его существование не было доказано экспериментально. В настоящей работе будет показано, что электродинамический запрет наблюдается в фуллерене  $C_{60}$ , принадлежащем икосаэдрической группе симметрии  $Y_h$ . Это проявляется как в обычном экспериментальном спектре Гиг. КР, так и в спектре Гиг. КР в режиме детектирования единичных молекул. Его проявление заключается в отсутствии запрещенных линий, наблюдающихся в других молекулах с достаточно высокой симметрией. В спектре Гиг. КР это линии, относящиеся к неприводимому представлению  $T_{1u}$ , группы симметрии фуллерена  $Y_h$ , описывающему трансформационные свойства дипольных моментов. Кроме того, усиление в фуллерене уменьшается на 6–7 порядков до значения  $G \sim 10^8$ , тогда как в режиме детектирования единичных молекул оно составляет значение  $G \sim 10^{14} - 10^{15}$  [6].

**2. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С МОЛЕКУЛАМИ, ПРИНАДЛЕЖАЩИМИ КУБИЧЕСКИМ И ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ ГРУППАМ СИММЕТРИИ, В ГИГАНТСКОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ**

Интенсивность линий Гиг. КР определяется его сечением рассеяния, которое, в свою очередь, выражается через вероятность перехода с поглощением и испусканием фотона между двумя квантовыми состояниями, характеризуемыми набором квантовых чисел  $(n, \bar{V})$  и  $(n, \bar{V} + 1)$ . Здесь  $n$  — квантовое число основного состояния электронной оболочки молекулы,  $\bar{V}$  — набор колебательных квантовых чисел  $(V_1, V_2, \dots, V_s, \dots)$ ,  $s$  нумерует соответствующие мо-

ды колебаний. Величина  $\bar{V} + 1$  означает набор колебательных квантовых чисел, когда одно из них изменяется на единицу. Гамильтониан взаимодействия света с молекулой в дипольно-квадрупольной теории Гиг. КР имеет вид [3]

$$\hat{H}_{e-r} = |\mathbf{E}| \frac{(\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{f}_e^*)e^{i\omega t} + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}_e)e^{-i\omega t}}{2}. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{E}$  — напряженность падающего или рассеянного поля,  $\mathbf{e}$  — вектор поляризации падающей волны,  $\omega$  — соответствующая частота,

$$f_{e,i} = d_{e,i} + \frac{1}{2E_i} \sum_k \frac{\partial E_i}{\partial x_k} Q_{e,i,k} \quad (2)$$

—  $i$ -компонента оператора обобщенного коэффициента взаимодействия света с электронами молекулы,

$$d_{e,i} = \sum_{\alpha} e x_{\alpha,i}, \quad Q_{e,i,k} = \sum_{\alpha} e x_{\alpha,i} x_{\alpha,k} \quad (3)$$

—  $i$ -компонента оператора дипольного момента электронов и  $i$ -,  $k$ -компоненты оператора квадрупольных моментов электронов. Суммирование по  $\alpha$  в (3) ведется по всем электронам молекулы. Как было показано в дипольно-квадрупольной теории УИП, Гиг. КР и усиленного Гипер. КР [1–4], явления усиления связаны с существованием сильного квадрупольного взаимодействия, обусловленного членами гамильтониана  $\hat{H}_{e-r}$  с квадрупольными моментами  $Q_{e,xx}$ ,  $Q_{e,yy}$  и  $Q_{e,zz}$ , имеющими постоянный знак, и являются своеобразным проявлением «квантовой интерференции» подынтегрального выражения в матричных элементах, когда оно становится «более осциллирующим» для дипольных и квадрупольных моментов, имеющих меняющийся знак. Поэтому члены гамильтониана с квадрупольными моментами  $Q_{e,xy}$ ,  $Q_{e,xz}$  и  $Q_{e,yz}$  с изменяющимся знаком не существенны для рассеяния.

В симметричных молекулах удобно перейти к линейным комбинациям моментов  $Q_{e,1}$ ,  $Q_{e,2}$  и  $Q_{e,3}$ , преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии. Среди них будут линейные комбинации, имеющие постоянный знак, преобразующиеся по единичному неприводимому представлению, существенные для рассеяния, которые назовем основными квадрупольными моментами  $Q_{main}$ , и комбинации с меняющимся знаком, преобразующиеся по другим неприводимым представлениям, не существенные для рассеяния, которые будут называться неосновными квадрупольными моментами  $Q_{minor}$ . Как показано в наших публикациях, моменты  $Q_{main}$  в общем случае молекул достаточно высокой симметрии определяют появление запрещенных

линий [1–4]. В симметричных молекулах с группами симметрии  $T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $O$  и  $O_h$ , а также в фуллере  $C_{60}$ , принадлежащем к икосаэдрической группе  $Y_h$ , линейные комбинации  $Q_{e,1}$ ,  $Q_{e,2}$  и  $Q_{e,3}$  имеют вид

$$Q_{e,1} = \frac{1}{3}(Q_{e,xx} + Q_{e,yy} + Q_{e,zz}), \quad (4)$$

$$Q_{e,2} = \frac{1}{2}(Q_{e,xx} - Q_{e,yy}), \quad (5)$$

$$Q_{e,3} = \frac{1}{4}(Q_{e,xx} + Q_{e,yy} - 2Q_{e,zz}). \quad (6)$$

Здесь основным моментом является  $Q_{e,1}$ , преобразующийся по единичному неприводимому представлению, в то время как моменты  $Q_{e,2}$  и  $Q_{e,3}$  являются неосновными. Соответственно

$$Q_{e,xx} = Q_{e,1} + \frac{2}{3}Q_{e,3} + Q_{e,2}, \quad (7)$$

$$Q_{e,yy} = Q_{e,1} + \frac{2}{3}Q_{e,3} - Q_{e,2}, \quad (8)$$

$$Q_{e,zz} = Q_{e,1} + \frac{2}{3}Q_{e,3} - 2Q_{e,2}. \quad (9)$$

Тогда величина  $|\mathbf{E}|(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}_e)$  в выражении (1) может быть представлена как

$$|\mathbf{E}|(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}_e) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_e + \frac{1}{2} \operatorname{div} \mathbf{E} \left( Q_{e,1} + \frac{2}{3} Q_{e,3} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_y}{\partial y} - 2 \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) Q_{e,2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} \frac{\partial E_i}{\partial x_k} Q_{e,i,k}. \quad (10)$$

Отсюда видно, что член, содержащий основной момент  $Q_{e,1}$ , тождественно обращается в нуль в силу закона электродинамики  $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$ . Это и есть так называемый электродинамический запрет сильного квадрупольного взаимодействия, который возникает благодаря его особенностям и принадлежности молекулы к указанным группам симметрии. Поскольку все остальные члены квадрупольного взаимодействия содержат неосновные моменты, указанные оптические процессы определяются только дипольным взаимодействием и их спектры не будут содержать запрещенные линии.

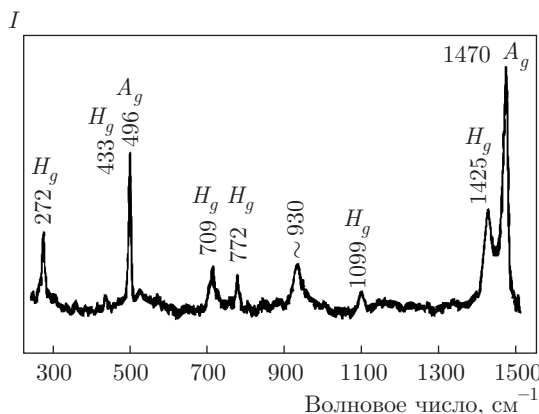


Рис. 1. Спектр гигантского комбинационного рассеяния фуллера  $C_{60}$  [7]

### 3. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И УСИЛЕННОГО ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$

Здесь мы обсудим спектр Гиг. КР фуллера  $C_{60}$ , полученный и исследованный в работе [7] (рис. 1). Как видно, он содержит только линии, обусловленные колебаниями с единичным неприводимым представлением  $A_g$  с волновыми числами 496 и 1470  $\text{см}^{-1}$ , а также линии, относящиеся к колебаниям с неприводимым представлением  $H_g$  и волновыми числами 272, 433, 709, 772, 1099 и 1425  $\text{см}^{-1}$ . При этом линии с волновыми числами 526, 575, 1182 и 1429  $\text{см}^{-1}$ , запрещенные в обычном КР и разрешенные в обычном инфракрасном поглощении и в Гиг. КР, обусловленные рассеянием через дипольные моменты и квадрупольный момент  $Q_{main} = Q_{e,1}$ , относящиеся к неприводимому представлению  $T_{1u}$ , отсутствуют. Это полностью соответствует нашей теории и является проявлением электродинамического запрета в Гиг. КР. Отметим присутствие в спектре линий вблизи линии с волновым числом 352  $\text{см}^{-1}$  и линии 730  $\text{см}^{-1}$ , явно не принадлежащих  $C_{60}$ . Их появление, по-видимому, связано с не очень чистыми исследуемыми образцами. В работе [7] приводятся также спектры TERS фуллера. Отметим, что эти спектры ничем не отличаются от спектров Гиг. КР, поскольку механизм TERS и Гиг. КР один и тот же. Действительно, анализ экспериментальных спектров TERS, представленных в работе [7], приводит к таким же результатам.

Необходимо также указать, что для режима детектирования единичных молекул методом Гиг. КР,

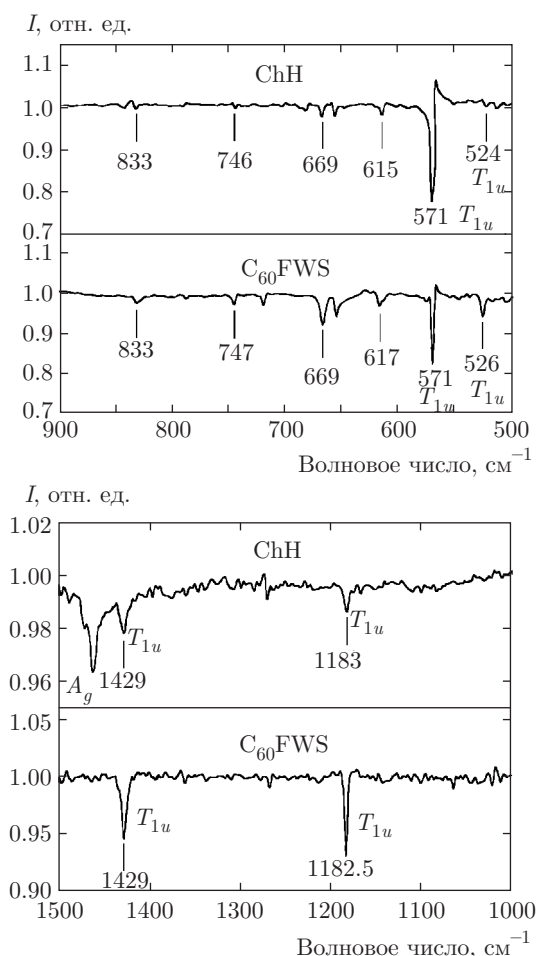


Рис. 2. Спектр усиленного инфракрасного поглощения фуллерена  $C_{60}$  для двух типов образцов FWS и ChN [11]

в соответствии с результатами работы [8], коэффициент усиления  $G \sim 10^{14} - 10^{15}$  [6] является исключительно следствием проявления сильного квадрупольного взаимодействия. Как показано в работе [8], если бы это усиление было обусловлено усилением только электрического поля и чисто дипольным взаимодействием, то оно имело бы значение  $G \sim 10^8$ . В работе [9] авторы провели оценку коэффициента усиления на фуллерене  $C_{60}$ , в режиме детектирования единичных молекул. При этом максимальный коэффициент усиления, который им удалось получить, составил  $G \sim 10^8$ . Столь малое значение объясняется нами проявлением электродинамического запрета в молекуле  $C_{60}$ , когда сильное квадрупольное взаимодействие, отвечающее за огромный коэффициент усиления  $G \sim 10^{14} - 10^{15}$ , запрещено в силу электродинамического запрета. При этом коэффициент  $G \sim 10^8$  связан лишь с усилением электрического поля и дипольного взаимодействия.

Отметим также, что, по-видимому, электродинамический запрет наблюдается также в спектре УИП  $C_{60}$ . Согласно работе [10], в спектрах УИП молекул достаточно высокой симметрии должны наблюдаться запрещенные линии, обусловленные колебаниями, преобразующимися по единичному неприводимому представлению. Однако в молекулах с указанными выше группами, в силу электродинамического запрета, эти линии должны отсутствовать. Действительно, в работе [11] исследовались спектры УИП фуллерена  $C_{60}$  на двух типах образцов. В образцах одного типа, а именно, в так называемых образцах FWS (Fullerene water system) или смеси фуллеренов и воды, линии, обусловленные колебаниями с единичным неприводимым представлением  $A_g$  и значениями волновых чисел 496 и 1470  $cm^{-1}$ , фактически отсутствовали (рис. 2). Необходимо отметить, что линия 496  $cm^{-1}$  находится вне измеряемого интервала, который начинается со значения 500  $cm^{-1}$ . Однако, учитывая конечную ширину линии поглощения, необходимо иметь в виду, что она должна была бы проявиться в спектре вблизи значения 500  $cm^{-1}$ . Отсутствие всяких признаков поглощения для этого значения волнового числа позволяет нам считать, что она отсутствует вообще. При этом линии с волновыми числами 526, 571 (575), 1182.5 и 1429  $cm^{-1}$ , относящиеся к неприводимому представлению  $T_{1u}$ , обусловленные чисто дипольным механизмом поглощения, имели большую интенсивность. Отметим, однако, что эти эксперименты, по-видимому, были не очень «чисты», поскольку в образцах другого типа ChN (см. [11]) наблюдалась линия в окрестности значения волнового числа 1460  $cm^{-1}$ , близкой к линии  $C_{60}$  с симметрией  $A_g$  при 1470  $cm^{-1}$ . Кроме того, в образцах обоих типов наблюдались линии, относящиеся либо к другим неприводимым представлениям (669 и 743  $cm^{-1}$  с симметрией  $H_u$  и 833  $cm^{-1}$  с симметрией  $T_{1g}$ ), которые запрещены как в усиленном, так и в неусиленном инфракрасном поглощении, либо линии, не принадлежащие  $C_{60}$ . Для указанных образцов это линии с волновыми числами 615–617, 655, 681, 720, 787 и 840  $cm^{-1}$ . Появление линии 1460  $cm^{-1}$  мы связываем с существованием в образцах типа ChN примеси фуллерена  $C_{70}$ , имеющего линию примерно с таким же волновым числом. При этом применительно к  $C_{70}$  электродинамический запрет отсутствует из-за принадлежности этого фуллерена к другой группе симметрии. Наличие других запрещенных линий, а также линий, не принадлежащих  $C_{60}$ , указывает на наличие в системе как достаточно сильного взаимодействия между молекулами, так и загрязнений системы.

Отметим также, что в работе [12] отмечалось очень низкое значение коэффициента усиления Гиг. КР на молекуле метана, принадлежащей группе кубической симметрии  $T_d$ . Этот факт объяснялся нами ранее существованием электродинамического запрета [3]. Однако различие в коэффициенте усиления Гиг. КР на фуллерене  $C_{60}$ , который на 6–7 порядков ниже, чем коэффициенты усиления для молекул, не принадлежащих кубическим и икосаэдрической группам, является более убедительным доказательством его существования. Таким образом, экспериментальное обнаружение электродинамического запрета в совокупности с возникновением запрещенных линий в спектрах усиленных оптических явлений говорит о его существовании и справедливости дипольно-квадрупольной теории поверхностно усиленных оптических процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Polubotko, Phys. Lett. A **173**, 424 (1993).
2. А. М. Полуботко, Опт. и спектр. **114**(5), 46 (2013).
3. A. M. Polubotko, *The Dipole-Quadrupole Theory of Surface Enhanced Raman Scattering*, Nova Sci. Publ., New York (2009).
4. А. М. Полуботко, В. П. Челибанов, Опт. и спектр. **120**(1), 99 (2016).
5. А. М. Полуботко, Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе № 1429, Ленинград (1990).
6. S. Nie and S. R. Emory, Science **275**, 1102 (1997).
7. P. Verma, K. Yamada, H. Watanabe, Y. Inouye, and S. Kawata, Phys. Rev. B **73**, 045416-1 (2006).
8. A. M. Polubotko, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **1**, L18 (1999).
9. C. G. Artur, R. Miller, M. Meyer, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3219 (2012).
10. A. M. Polubotko, Phys. Lett. A **183**, 403 (1993).
11. G. V. Andrievsky, V. K. Klochov, A. B. Bordyuh, and G. I. Dovbeshko, Chem. Phys. Lett. **364**, 8 (2002).
12. А. Н. Гасс, О. И. Капуста, С. А. Климин, Поверхность **10**, 36 (1990).