УДК 537.533.35

Голіней І. Ю., Оникієнко Є. В.

НЕПРУЖНЕ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА СИСТЕМІ ДИПОЛЬ–ПРОВІДНА НАНОКУЛЬКА

Побудовано теорію непружного розсіяння електронів на системі, що складається з металевої частинки, яку вважаємо нанокулькою, й дипольної молекули, яку моделюємо як дворівневу. Показано, що під час резонансу частот збудження диполя і локалізованого на частинці плазмона переріз енергетичних втрат швидких електронів може зрости на 12 порядків. Проаналізовано залежності спектрів енергетичних втрат від кута розсіювання, орієнтації дипольного моменту молекули, взаємного розташування молекули й металевої кульки, частоти збудження молекули.

Ключові слова: плазмонний резонанс, спектроскопія енергетичних втрат електронів.

Вступ

Відколи стало можливим отримати та візуально спостерігати кластери і частинки нанорозмірів, почала швидко розвиватися плазмоніка, яка вивчає явища, зумовлені коливанням електронів провідності у провідних наноструктурах і наночастинках, та їх взаємодію зі світлом, атомами й молекулами. Колективні коливання електронного газу в частинках нанорозмірів суттєво відрізняються від коливань на межі розділу метал—діелектрик, завдяки своїм особливостям останні дістали назву локалізованого плазмону. Сильна локалізація електронних коливань призводить до гігантського збільшення оптичних і електричних полів [1]. Виявлено, що властивості локалізованих плазмонів залежать від форми і природи частинок, що дає змогу налаштовувати їх на ефективну взаємодію зі світлом, молекулами, квантовими точками. Зокрема, у статті [2] показано, що дипольний момент, якого набувають під дією зовнішнього поля локалізовані плазмові коливання на поверхні наночастинок сфероїдальної форми, має кубічну залежність від величини поля, тоді як для сферичної наночастинки нелінійність квадратична.

Останнім часом виникло багато нових прикладних галузей, пов'язаних із плазмонікою. Спочатку прикладні галузі були спрямовані на підвищення ефективності мікроскопії ближнього поля та розвиток біодатчиків. Зараз виникають такі напрямки, як термічний магнітний запис, «термальне» лікування раку, транспортування інформації на чіпах з плазмонним хвилепроводом. Крім того, припускається, що плазмоніка завдяки малим розмірам наноструктур дає змогу створити нову елементну базу для комп'ютерів і приладів обробки даних.

Розвиток великої кількості прикладних галузей плазмоніки потребує розробки досконалих методів характеризації зразків на нанорівні [3]. Наноструктуровані метали різко підсилили розсіювання світла від молекул, що дало поштовх для розвитку нового спектроскопічного методу, який дістав назву гігантського комбінаційного розсіювання світла. Як і світло, електрони можна використовувати для дослідження властивостей і природи матеріалів, тому спектроскопія енергетичних втрат електронів (Electron energy loss spectroscopy — EELS) є ще одним потужним методом у дослідженнях. Скануючий електронний мікроскоп, який має високу роздільну здатність, що наближається до ширини лінії плазмонного збудження у благородних металах, за допомогою спектроскопії енергетичних втрат електронів може розв'язати проблему. Велика кількість інформації в літературі, пов'язана з плазмонікою, стосується EELS: вивчення наночатинок різної форми [4], взаємодії між наночастинками [5], тонких плівок [6], композитних наноматеріалів [7]. EELS демонструє зображення плазмонної моди з кращою просторовою роздільною здатністю, ніж інші методи спектроскопії. З допомогою спектроскопії енергетичних втрат електронів досліджують плазмонні збудження в наностержнях. На прикладі наностержня срібла показано, що плазмонні збудження квантуються на резонансні моди, максимуми інтенсивності яких змінюється вздовж наностержня, при цьому довжина хвилі плазмона стає найменшою на кінцях наностержня [8]. Порівняння даних EELS і локальної густини станів (LDOS) показало, що взаємодія електронного пучка з поверхневим плазмоном відрізняється від взаємодії з диполем, а тому немає прямої залежності між EELS і LDOS [9]. Квантово-механічна модель опису плазмонного резонансу з використанням спектроскопії енергетичних втрат електронів дає повніший морфологічний і спектральний аналіз наночастинок, ніж класичний опис [10].

Мета цієї роботи — теоретичне обчислення та аналіз спектрів непружного розсіяння електронів на системі, що складається з молекули та провідної наночастинки. В роботі зроблена процедура квантування поля локалізованих поверхневих плазмонів. Знайдено спектри непружнього розсіяння електрона на системі, що складається із диполя та провідної нанокульки, а також проведено аналіз отриманих спектрів.

1. Поверхневі плазмони на сферичній металевій кульці

Розглянемо поверхневі плазмони на сферичній металевій кульці. Візьмемо квазістатичне наближення, тобто радіус кульки має бути значно менший довжини хвилі зовнішнього поля $R < c/\omega$, де ω — характерна частота поля і c — швидкість світла. Беремо таке наближення, оскільки тоді можна вважати фазу гармонічно осцилюючого поля в частинці постійною і розглядати наночастинку в однорідному полі. Електрони у металічній сфері можна розглядати, використувуючи модель Друде без затухання, у якій робиться припущення, що газ вільних електронів рухається відносно позитивних іонних остовів. Маємо два рівняння руху для густини поляризації P та електричного поля ϕ, які потрібно розв'язати в системі

$$\ddot{\boldsymbol{P}} = -\frac{e^2 N}{m}\nabla\phi, \tag{1а}$$

$$\varepsilon_{m0}\Delta\phi - 4\pi\nabla\boldsymbol{P} = 0, \tag{1б}$$

де ε_{m0} — внесок у діелектричну проникність всіх факторів, окрім вільних електронів. З допомогою методу, застосованого у працях [11–14], проведемо процедуру квантування. Знаходимо функція Лагранжа для зовнішньої і внутрішньої частини

$$\mathcal{L}_{\text{in}} = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{r<R}\left(\frac{\varepsilon_{m0}}{2}(\nabla\phi)^2 + \left(\frac{4\pi}{\omega_p}\right)^2\frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{P}}^2 - \right.$$
$$\left. - 4\pi\nabla\phi\cdot\boldsymbol{P}\right)dV;$$

$$\mathcal{L}_{\text{ext}} = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{r>R}\frac{\varepsilon_{\text{ext}}}{2}(\nabla\phi)^2 dV.$$

Будемо шукати поляризацію у вигляді

$$\boldsymbol{P} = -\frac{1}{4\pi}\nabla\psi,$$

де $\nabla^2\psi = 0$, тоді маємо рівняння для поля:

$$\nabla^2\phi = 0.$$

З (1а) дістанемо:

$$\nabla(\ddot{\psi} - \omega_p^2\phi) = 0,$$

де $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N/m}$ — плазмова частота.

Граничні умови неперервності нормальної складової вектора електричної індукції D_n мають вигляд

$$\left(-\varepsilon_{m0}\frac{\partial\phi}{\partial r} - \frac{\partial\psi}{\partial r}\right)\bigg|_{R-} = -\varepsilon_{\text{ext}}\frac{\partial\phi}{\partial r}\bigg|_{R+}.$$

Розв'язки в середині сфери будемо шукати у вигляді

$$\phi = \sum_{lm} a_{lm} r^l Y_{lm}(\theta,\varphi),$$
$$\psi = \sum_{lm} c_{lm} r^l Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

і поза сферою у вигляді

$$\phi = \sum_{lm} b_{lm} r^{-l-1} Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

де $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ — сферичні функції. Розв'язавши рівняння руху, отримуємо співвідношення між коефіцієнтами:

$$a_{lm} = -\frac{l}{l\varepsilon_{m0} + (l+1)\varepsilon_{\text{ext}}}c_{lm},$$
$$b_{lm} = -\frac{lR^{2l+1}}{l\varepsilon_{m0} + (l+1)\varepsilon_{\text{ext}}}c_{lm}.$$

Введемо нову змінну

$$q_{lm} = \sqrt{\frac{lR^{2l+1}}{4\pi\omega_p^2}}c_{lm},$$

тоді отримаємо функцію Лагранжа в канонічній формі для набору осциляторів:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\sum_{lm}\left(\dot{q}_{lm}^2 - \omega_l^2 q_{lm}^2\right).$$

Провівши квантування, замінимо класичні змінні q_{lm} на оператори $\hat{a}_{lm}^\dagger$ і $\hat{a}_{lm}$:

$$q_{lm} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l}}(\hat{a}_{lm}^\dagger + \hat{a}_{lm})$$
$$\dot{q}_{lm} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_l}{2}}(\hat{a}_{lm}^\dagger - \hat{a}_{lm})$$

Гамільтоніан квантованої системи матиме вигляд

$$\hat{H} = \sum_{lm}\hbar\omega_l\hat{a}_{lm}^\dagger\hat{a}_{lm}.$$

Після заміни q_{lm} на оператори $\hat{a}_{lm}^\dagger$ і $\hat{a}_{lm}$ поле поза сферою буде

$$\hat{\phi} = -e\sum_{lm}\sqrt{\frac{2\pi\omega_p}{lR\alpha c}}\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^{3/2}\times$$
$$\times(\hat{a}_{lm}^\dagger + \hat{a}_{lm})\frac{R^{l+1}}{r^{l+1}}Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{2}$$

Поле всередині сфери:

$$\hat{\phi} = -e\sum_{lm}\sqrt{\frac{2\pi\omega_p}{lR\alpha c}}\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^{3/2}\times$$
$$\times(\hat{a}_{lm}^\dagger + \hat{a}_{lm})\frac{r^l}{R^l}Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{3}$$

У дипольному наближенні $l = 1$ для полів (2) і (3) відповідно матимемо:

$$\hat{\phi} = -\sum_m \frac{D_{sp}}{r^2}(\hat{a}^\dagger_{1m} + \hat{a}_{1m})Y_{1m}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{\phi} = -\sum_m D_{sp}\frac{r}{R^3}(\hat{a}^\dagger_{1m} + \hat{a}_{1m})Y_{1m}(\theta, \varphi),$$

де $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ — сферичні функції, а D_{sp}:

$$D_{sp} = e\sqrt{\frac{2\pi\omega_p R^3}{\alpha c}}\left(\frac{\omega_1}{\omega_p}\right)^{3/2}. \quad (4)$$

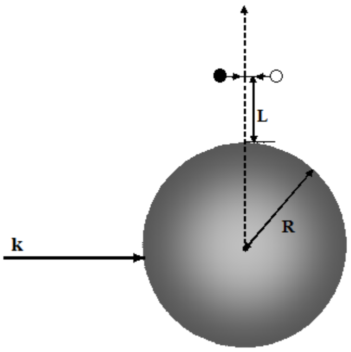

Рис. 1. Розсіяння електрона з імпульсом $\boldsymbol{k}$ на системі, що складається із провідної кульки радіуса R й органічної молекули, яка є диполем на відстані L від кульки

2. Взаємодія провідної наночастинки з диполем

Розглянемо молекулу як дворівневу систему із дипольним моментом, що утворює два енергетичні рівні, тоді гамільтоніан взаємодії металевої кульки з диполем буде (див. рис. 1)

$$H = \sum_{1m} \hbar w_1 \hat{a}^\dagger_{1m}\hat{a}_{1m} + E_0\hat{c}^\dagger\hat{c} - \boldsymbol{d}\nabla\Phi(\hat{c}^\dagger + \hat{c}),$$

при цьому

$$\Phi = -e\sum_{m=-1}^{1}\sqrt{\frac{2\pi w_p}{\alpha c R}}\left(\frac{w_1}{w_p}\right)^{3/2} (\hat{a}^\dagger_{1m} + \hat{a}_{1m})f(r)Y_{1m}(\theta, \phi),$$

e — заряд електрона, α — стала тонкої структури, c — швидкість світла,

$$f(r) = \begin{cases} r/R, & r < R, \\ R^2/r^2, & r > R. \end{cases}$$

Або в сферичних координатах

$$\Phi = -e\sqrt{\frac{2\pi w_p}{\alpha c R}}\left(\frac{w_1}{w_p}\right)^{3/2}\frac{R^2}{r^2}(\hat{A}^\dagger_x \sin\theta\cos\phi + + \hat{A}^\dagger_y \sin\theta\sin\phi + \hat{A}^\dagger_z\cos\theta + e.c.),$$

де $\hat{A}^\dagger_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger_{1-1} - \hat{a}^\dagger_{11})$, $\hat{A}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_{1-1} - \hat{a}_{11})$, $\hat{A}^\dagger_y = \frac{\imath}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger_{1-1} + \hat{a}^\dagger_{11})$, $\hat{A}_y = \frac{\imath}{\sqrt{2}}(\hat{a}_{1-1} + \hat{a}_{11})$, $\hat{A}^\dagger_z = \hat{a}^\dagger_{10}$, $\hat{A}_z = \hat{a}_{10}$.

Знайдемо зв'язані стани коливання плазмонів і диполя $\Psi = \sum_p(\alpha_p A^\dagger_p + \beta c^\dagger)|0\rangle$. Для цього обчислюємо матричні елементи взаємодії кульки з диполем

$$\langle\Psi^*|H|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & 0 & 0 & V_x \\ 0 & \hbar\omega_1 & 0 & V_y \\ 0 & 0 & \hbar\omega_1 & V_z \\ V_x & V_y & V_z & \hbar\omega_0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

де

$$V_i = -e\sqrt{\frac{3\omega_p}{2R\alpha c}}\left(\frac{\omega_1}{\omega_p}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{R^2}{r^3}\times \times\left(d_i - \frac{3\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{r}}{r^2}x_i\right).$$

Знайдемо власні значення матриці (5):

$$(\hbar\omega_1 - E)^3(E_0 - E) - - (\hbar\omega_1 - E)^2(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) = 0.$$

Розв'язки рівняння:

$$E_1 = \hbar\omega_1,$$
$$E_2 = \hbar\omega_1,$$
$$E_3 = \frac{1}{2}(\hbar\omega_1 + E_0 + \sqrt{(\hbar\omega_1 - E_0)^2 + 4V^2}),$$
$$E_4 = \frac{1}{2}(\hbar\omega_1 + E_0 - \sqrt{(\hbar\omega_1 - E_0)^2 + 4V^2}),$$

де $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$.

Енергетичний спектр системи містить два вироджені рівні з енергією поверхневого плазмона. Третій і четвертий рівні зміщуються внаслідок взаємодії з диполем. Величина розщеплення рівнів поверхневих плазмонів та зміщення енергії збудження диполя залежать від відстані між диполем і частинкою та від орієнтації диполя.

Для подальшого використання потрібно визначити власні вектори цієї системи. Оператори народження та знищення змішаних станів, що визначаються через власні вектори (5) задаються співвідношеннями:

$$\hat{\psi}^\dagger_j = \sum_{p=1}^{3} S_{jp}\hat{A}^\dagger_p + S_{j4}\hat{c}^\dagger,$$

$$\hat{\psi}_j = \sum_{p=1}^{3} S_{jp}\hat{A}_p + S_{j4}\hat{c},$$

де S_{ip} — унітарна матриця.

Відповідно зважаючи, що S_{ip} — дійсна матриця, знайдемо вид операторів народження $\hat{A}_p^\dagger$ і знищення $\hat{A}_p$ для кульки в сукупній системі, тобто виражених через $\hat{\psi}_j^\dagger$ і $\hat{\psi}_j$:

$$\hat{A}_p^\dagger = \sum_{j=1}^{4} S_{pj}\hat{\psi}_j^\dagger, \qquad \hat{A}_p = \sum_{j=1}^{4} S_{pj}\hat{\psi}_j. \tag{6}$$

Відповідно для $\hat{c}^\dagger$ і $\hat{c}$ маємо

$$\hat{c}^\dagger = \sum_{j=1}^{4} S_{4j}\hat{\psi}_j^\dagger, \qquad \hat{c} = \sum_{j=1}^{4} S_{4j}\hat{\psi}_j. \tag{7}$$

3. Непружне розсіяння електрона на сферичній частинці

Розглянемо електрон, що рухається в полі провідної кульки. Гамільтоніан можна записати як

$$H = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} - e\Phi(\boldsymbol{r}, t).$$

Потенціал кульки буде:

$$\Phi = \sum_{l,m} f_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta,\varphi) e^{i\omega_l t},$$

де

$$f_{l,m} = \begin{cases} a_{l,m} r^l, & r < R, \\ b_{l,m}/r^{l+1}, & r > R. \end{cases} \tag{8}$$

R — радіус кульки.

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \times \times P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi},$$

де $P_l^m(\cos\theta)$ — приєднані поліноми Лежандра.

Диференціальний переріз розсіяння, віднесений до одиниці тілесного кута, визначається квадратом модуля амплітуди розсіяння:

$$d\sigma = |f(k,k')|^2 d\Omega.$$

У наближенні Борна–Оппенгеймера можна використовувати теорію збурень для обчислення амплітуди розсіювання. Маємо вираз для амплітуди розсіювання електрона на сферичній частинці:

$$f(k,k') = -\frac{m}{2\pi\hbar} V_{kn},$$

де m — маса електрона, V_{kn} — матричний елемент переходу із стану k у k':

$$V_{kn} = \langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi |\boldsymbol{k}\rangle = = -e \int dV e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'})\boldsymbol{r}} \sum_{l,m} f_{l,m} Y_{l,m}.$$

Введемо деякий вектор $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}$ (див. рис. 2), тоді можна перейти до сферичної системи координат. Для матричного елемента матимемо вираз

$$\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi |\boldsymbol{k}\rangle = -e \int \sin\theta r^2 e^{iQr\cos\theta} \times \times \sum_{l,m} f_{l,m} Y_{l,m} dr d\theta d\varphi. \tag{9}$$

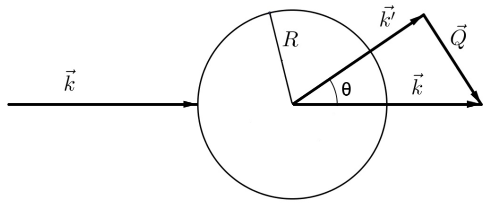

Рис. 2. Розсіяння електрона на сферичній кульці з радіусом R

Оскільки потенціал поля, в якому відбувається розсіяння, має сферичну симетрію, то моменти імпульсу є інтегралами руху. Стани, що відповідають різним значенням кутового моменту, в розсіянні беруть участь незалежно, тому падаючу хвилю запишемо як суперпозицію парціальних хвиль, що стосуються кожного моменту імпульсу:

$$e^{iQr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(Qr) P_l(\cos\theta). \tag{10}$$

Тож з урахуванням (8) і (10) для (9) матимемо

$$\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi |\boldsymbol{k}\rangle = - e \left(\int_0^R \sin\theta r^2 dr\, d\theta\, d\varphi \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} j_{l'}(Qr) P_{l'}(\cos\theta) \times \times \sum_{l,m} a_{l,m} r^l Y_{lm} - \int_R^\infty \sin\theta r^2 dr\, d\theta\, d\varphi \times \times \sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} j_{l'}(Qr) P_{l'}(\cos\theta) \sum_{l,m} \frac{b_{lm}}{r^{l+1}} Y_{lm} \right).$$

З урахуванням граничних умов, заміни змінних $QR = \alpha$, $r/R = \chi$, а також переходу до операторів $\hat{a}_{lm}^\dagger$ і $\hat{a}_{lm}$ отримаємо

$$\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi |\boldsymbol{k}\rangle = = e^2 \sum_l 2\pi(2l+1) i^l \sqrt{\frac{R^5\omega_p(2l+1)}{2l\alpha c}} \left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^{3/2} \times \times \left(\int_0^1 \chi^{l+2} j_l(\alpha\chi) d\chi + \int_1^\infty \chi^{-l+1} j_l(\alpha\chi) d\chi \right).$$

У дипольному наближенні ($l = 1$) маємо

$$\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi|\boldsymbol{k}\rangle = 6\pi e^2 i\sqrt{\frac{3R^5\omega_p}{2\alpha c}}\left(\frac{\omega_l}{\omega_p}\right)^{3/2}\times$$
$$\times\left(\int\limits_0^1 \chi^3 j_1(\alpha\chi)d\chi + \int\limits_1^\infty j_1(\alpha\chi)d\chi\right).$$

Підстановка дипольного момента кульки D_{sp} з (4) дає вираз для матричного елемента:

$$\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi|\boldsymbol{k}\rangle = 3i\sqrt{3\pi}eRD_{sp}\times$$
$$\times\left(\int\limits_0^1 \chi^3 j_1(\alpha\chi)d\chi + \int\limits_1^\infty j_1(\alpha\chi)d\chi\right); \quad (11)$$

$$P_{k\to k'} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi|\boldsymbol{k}\rangle|^2\delta(E - E_l). \quad (12)$$

Подвійний переріз розсіяння в наближенні Борна—Оппенгеймера визначається виразом:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|\langle \boldsymbol{k'}| - e\Phi|\boldsymbol{k}\rangle|^2\delta(E - E_l).$$

4. Непружне розсіяння електрона зі збудженням диполя

Гамільтоніан системи, що складається з електрона і диполя матиме вигляд:

$$H = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + \hbar c^\dagger c + eV(c^\dagger + c),$$

де $V = \boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{r}/r^3$. Матричний елемент взаємодії такий:

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = e\int V(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}d^3r.$$

Направимо вісь z вздовж вектора $\boldsymbol{Q}$, тоді матимемо

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = e\int \frac{d_x x + d_y y + d_z z}{r^3}e^{iQz}d^3r,$$

де d_i — проекція дипольного моменту, зокрема, d_z — проекція дипольного моменту на вектор переданого імпульсу $\boldsymbol{Q}$.

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = e\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi}(d_x\sin\theta\cos\varphi + d_y\sin\theta\sin\varphi +$$
$$+ d_z\cos\theta)e^{iQr\cos\theta}\sin\theta drd\theta d\varphi,$$

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = 2\pi e\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi d_z\cos\theta e^{iQr\cos\theta}\sin\theta drd\theta.$$

Враховуючи розклад експоненти (10),

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = 2\pi e\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi d_z\cos\theta\sum i^l(2l+1)$$
$$j_l(Qr)P_l(\cos\theta)\sin\theta drd\theta.$$

Взявши інтеграл по θ, отримаємо

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = 4\pi ei\int\limits_0^\infty d_z j_l(Qr)dr.$$

Оскільки $\boldsymbol{d}$ направлений вздовж $\boldsymbol{Q}$, то

$$d_z = \frac{\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{Q}}{Q}.$$

Маємо тоді для $\Phi(\boldsymbol{k'})$

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = 4\pi ei\frac{\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{Q}}{Q}\int\limits_0^\infty j_l(Qr)dr,$$

або, виконавши інтегрування,

$$\Phi(\boldsymbol{k'}) = 4\pi ei\frac{\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{Q}}{Q^2}. \quad (13)$$

Імовірність непружного розсіяння зі збудженням диполя становить:

$$P_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k'}} = \frac{2\pi}{\hbar}\times$$
$$\times\frac{16e^2\pi^2(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{Q})^2}{Q^4}\delta(E_{\boldsymbol{k}} - E_{\boldsymbol{k'}} - \hbar\omega_0).$$

5. Непружне розсіяння електрона на системі, що складається з диполя та провідної нанокульки

Гамільтоніан системи буде:

$$H = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + \sum_m \hbar\omega_1\hat{A}_m^\dagger\hat{A}_m + E_0\hat{c}^\dagger\hat{c} -$$
$$- \boldsymbol{d}\nabla\Phi(\hat{c} + \hat{c}^\dagger) +$$
$$+ \sum_m(V_m\hat{A}_m^\dagger + V_m^*\hat{A}_m) + W\hat{c}^\dagger + W^*\hat{c},$$

де V_m — потенціал взаємодії кульки і електрона, W — потенціал взаємодії диполя і електрона. Оберемо за H_0:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + \sum_m \hbar\omega_1\hat{A}_m^\dagger\hat{A}_m +$$
$$+ E_0\hat{c}^\dagger\hat{c} - \boldsymbol{d}\nabla\Phi(\hat{c} + \hat{c}^\dagger),$$

тоді гамільтоніан взаємодії буде

$$H_{\text{int}} = \sum_m(V_m(\boldsymbol{r})\hat{A}_m^\dagger + V_m(\boldsymbol{r})^*\hat{A}_m) +$$
$$+ W(\boldsymbol{r})\hat{c}^\dagger + W(\boldsymbol{r})\hat{c}. \quad (14)$$

Представимо збурення в термінах операторів $\hat{\psi}_j^\dagger$ і $\hat{\psi}_j$, враховуючи (6) і (7):

$$H_{\text{int}} = \sum_{j=1}^{4}\left(\sum_{p=1}^{3} V_p(\boldsymbol{r})S_{pj} + W(\boldsymbol{r})S_{4j}\right)\hat{\psi}_j^\dagger + \\ + \sum_{j=1}^{4}\left(\sum_{p=1}^{3} V_p^*(\boldsymbol{r})S_{pj} + W^*(\boldsymbol{r})S_{4j}\right)\hat{\psi}_j.$$

Імовірність розсіяння матиме вигляд

$$P(E) = \sum_{j=4}^{4}\frac{2\pi}{\hbar}|\Phi_j(\Theta)|^2\delta(E-E_j)$$

де E — енергія, втрачена електроном, E_j — резонансні енергії, Θ — кут розсіяння. Враховуючи (11) і (13), отримуємо для $\Phi_j(\Theta)$:

$$\Phi_j(\Theta) = ie\pi\left[4\frac{\boldsymbol{dQ}}{Q^2}S_{4j} + \sqrt{\frac{27}{\pi}}RD_{sp}\left(S_{3j}\cos\Theta_{sc}\right.\right. \\ \left.+S_{1j}\sin\Theta_{sc}\cos\phi_{sc} + S_{2j}\sin\Theta_{sc}\sin\phi_{sc}\right)\times \\ \left.\times\left(\int_0^1 \chi^3 j_1(\alpha\chi)d\chi + \int_1^\infty j_1(\alpha\chi)d\chi\right)\right]. \quad (15)$$

Подвійний диференціальний переріз матиме вигляд

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}|\Phi_j(\Theta)|^2\delta(E-E_j).$$

6. Результати та обговорення

Розрахунки спектрів енергетичних втрат електронів здійснювалися для срібної металевої частинки, діелектрична функція якої описана параметрами: $\hbar\omega_p = 11,5853$ еВ, $\varepsilon_{m0} = 8,926$, що зумовлює виникнення дипольної моди поверхневого плазмона з енергією $\hbar\omega_l \approx 3,505$ еВ. Радіус кульки вибирали в діапазоні від 5 до 15 нм. Дипольний момент молекули — в межах від 1 до 10 Дб. У більшості розрахунків вважали, що молекулу розташовано на відстані 1 нм від поверхні кулі. Енергія коливань молекули $\hbar\omega_0$ змінювалася від 3,4 еВ до 3,6 еВ. Енергія швидкого електрона становила 10^4 еВ.

Для розрахунку двічі диференціального перерізу розсіяння дельта-функція замінялася на лоренціан

$$\delta(E-E_j) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{(E-E_j)^2+\Gamma^2},$$

де Γ — феноменологічний параметр, що описує уширення лінії поверхневого плазмона. Для розрахунків $\Gamma = 5 \div 10$ меВ.

Співвідношення інтенсивностей розсіяння електрона на молекулярному диполі й металевій кульці можна оцінити, виходячи з (15). Для цього потрібно розділити другий доданок на перший без врахування матриці S_{ij} й отримаємо, що амплітуда розсіяння пропорційна відношенню дипольних моментів D_{sp}/d.

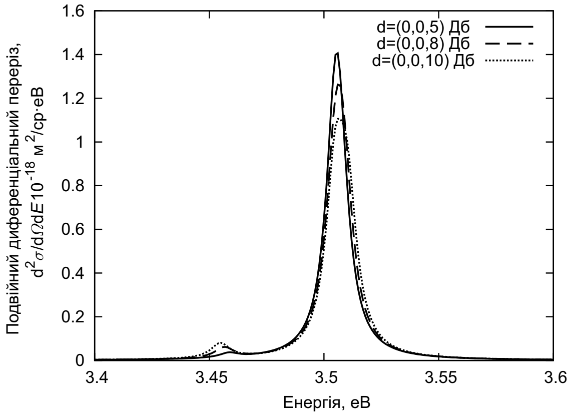

Рис. 3. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від дипольного моменту. Розсіяння електронів на системі, що складається зі срібної кульки радіусом $R = 5$ нм та диполя, розташованого на відстані 6 нм від її центру. Дипольний момент набуває значення $d = (0,0,5)$, $(0,0,8)$, $(0,0,10)$ Дб. Кінетична енергія налітаючих електронів 10 кеВ, плазмова частота наночастинок срібла $\hbar w_p = 11.5853$ еВ, діелектрична проникність частинок срібла $\varepsilon_{m0} = 8,926$. Диполь має орієнтацію відносно кульки: $\Theta = \pi/6$, $\phi = \pi/4$. Енергія коливань диполя $\hbar\omega_0 = 3,46$ еВ

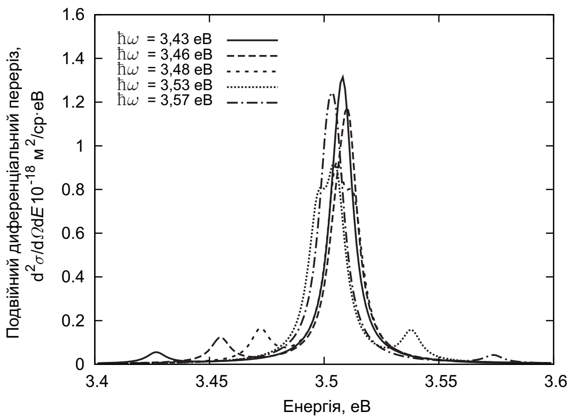

Рис. 4. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від частоти коливання диполя. Розсіяння електронів на системі, що складається зі срібної кульки радіусом $R = 5$ нм та диполя, розташованого на віддалі 6 нм від її центру. Дипольний момент $d = (0,0,10)$ Дб. Кінетична енергія налітаючих електронів 10 кеВ, плазмова частота наночастинок срібла $\hbar w_p = 11.5853$ еВ, діелектрична проникність частинок срібла $\varepsilon_{m0} = 8,926$. Диполь має орієнтацію відносно кульки: $\Theta = \pi/6$, $\phi = \pi/4$. Енергія коливань

диполя набуває значення $\hbar\omega_0 = 3,4$ еВ, $3,43$ еВ, $3,46$ еВ, $3,53$ еВ, $3,57$ еВ

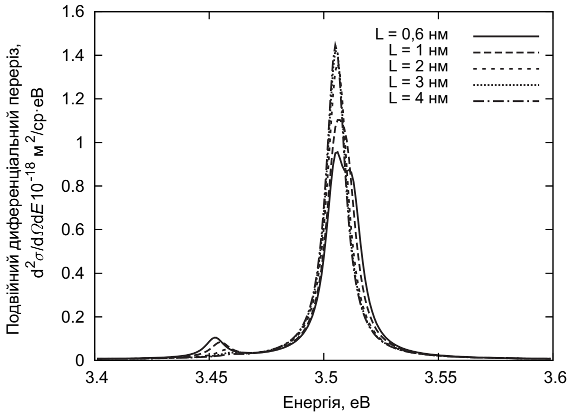

Рис. 5. Спектр енергетичних втрат електронів залежно від відстані від кульки до диполя. Розсіяння електронів на системі, що складається зі срібної кульки радіусом $R = 5$ нм та диполя. Диполь розташований на віддалі 5,6 нм, 6 нм, 7 нм, 8 нм, 9 нм від центру кульки. Дипольний момент $d = (0, 0, 10)$ Дб. Кінетична енергія налітаючих електронів 10 кеВ, плазмова частота наночастинок срібла $\hbar w_p = 11.5853$ еВ, діелектрична проникність частинок срібла $\varepsilon_{m0} = 8,926$. Диполь має орієнтацію відносно кульки: $\Theta = \pi/6$, $\phi = \pi/4$. Енергія коливань диполя $\hbar\omega_0 = 3,46$ еВ

Обчислення D_{sp} вказує, що дипольний момент кульки значно перевищує значення дипольного моменту для молекули. Значне підсилення імовірності збудження молекули, до 12 порядків, спостерігається завдяки відмінності від нуля недіагональних елементів матриці S_{ij}.

На рис. 3–5 можна спостерігати два піки, але насправді їх три. Як було показано, один плазмонний рівень розщеплюється на два внаслідок взаємодії кульки з диполем. Два піки зливаються внаслідок великої ширини лінії кожного з них (один із розщеплених рівнів і власне плазмонний рівень). При наближенні частоти коливання молекули до частоти локалізованого поверхневого плазмона спостерігається збільшення імовірності збудження молекули (рис. 4), що свідчить про резонансний характер взаємодії між плазмоном і диполем. Спектри енергетичних втрат електронів залежно від величини дипольного момента молекули (рис. 3) свідчать про зменшення ефекту підсилення розсіяння із зменшенням дипольного моменту (при значенні дипольного момента 5 Дб ефекту майже не видно на фоні уширення лінії втрат металевої кульки). Обернена залежність спостерігається при дослідженні подвійного дифференціального перерізу розсіяння в залежності від відстані між нанокулькою і диполем (рис. 5): зі збільшенням відстані імовірність збудження молекули зменшується і повністю зникає, якщо відстань приблизно вдвічі більша від радіуса металевої кульки.

Висновки

Побудовано квантово-механічну модель непружного розсіяння електронів на системах, що складаються з диполя та срібних сферичних наночастинок. З допомогою побудованої моделі обчислено спектри енергетичних втрат електронів при розсіянні на вказаній системі, а також було проаналізовано отримані спектри.

Показано, що внаслідок резонансної взаємодії між збудженнями диполя та локалізованого плазмона на срібній наночастинці ймовірність збудження диполя швидким електроном значно збільшується, до 12 порядків. Це підсилення розсіяння створює можливість спостерігати в електронному мікроскопі молекули-диполі, що утворюють агрегати з металевими наночастинками, навіть тоді, коли без наночастинок їх не видно. Крім того, аналіз спектрів енергетичних втрат електронів показав, що імовірність збудження диполя зростає тим сильніше, чим ближче частота її власних коливань до частоти локалізованого поверхневого плазмона. Дослідження спектрів показало, що спостерігається зменшення імовірності збудження диполя із збільшенням відстані між кулькою та диполем. Також аналіз отриманих даних засвідчив, що резонансне підсилення розсіяння на диполі зменшується із зменшення його дипольного моменту.

Список літератури

1. Климов В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов // УФН.— 2008.— Т. 178.— № 8.— С. 875–880.
2. Томчук П. М. Нелінійні плазмові дипольні коливання у сфероїдальних металевих наночастинках / П. М. Томчук, Д. В. Бутенко // УФЖ.— 2011.— Т. 56.— № 10.— С. 1111–1120.
3. Garci'a de Abajo F. J. Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy loss Spectroscopy / F. J. Garci'a de Abajo, M. Kociak // Physical Review Letter.— 2008.— Vol. 100.— 106804.
4. Nelayah J. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle / J. Nelayah // Nature Phys.— 2007.— № 3.— P. 348–353.
5. Ugarte D. Surface- and interface-plasmon modes on small semiconducting spheres / D. Ugarte, C. Colliex, P. Trebbia // Physical Review B. — 1992.— Vol. 45.— P. 4332–4343.
6. Chen C. H. Plasmon Dispersion at Large Wave Vectors in Al / C. H. Chen, J. Silcox // Physical Review Letter — 1976.— Vol. 37. — P. 937–940.
7. McComb D. W. Valence loss spectra from SiO2 polymorphs of different density / D. W. McComb, A. Howie // Nucl.

Instrum. Methods Phys. Res.— 1995. — Vol. 96.— P. 569–574.
8. Surface plasmon modes of a single silver nanorod : an electron energy loss study / [Olivia Nicoletti, Martijn Wubs, N. Asger Mortensen, Wilfried Sigle, Peter A. van Aken, Paul A. Midgley]. Mesoscale and Nanoscale Physics. — 2011.
9. Hohenester U. Electron Energy Loss Spectra of Plasmonics nanoparticles / U. Hohenester, Harald Ditlbacher, Joachim R. Krenn // Physical Review Letter — 2009, Vol. 103. — 106801.
10. Scholl J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles / Jonathan A. Scholl, Ai Leen Koh, Jennifer A. Dionne // Nature.— 2012. — Vol. 483 — P. 421–427.
11. Goliney I. Yu. Rare-gas precipitates in metals as quantum dots for polaritons / I. Yu. Goliney, V. I. Sugakov // Physical Review B. — 2000. — Vol. 62. — 11177.
12. I. Yu. Goliney Quantization of polariton states of rare-gas precipitates in metals with application to electron energy-loss spectra / I. Yu. Goliney, V. I. Sugakov, Yu. V. Kryuchenko // Physical Review B. — 2005. — 075442.
13. Sugakov V. I. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V. I. Sugakov, G. V. Vertsimakha // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81. — 235308.
14. Effect of Metal Nanoparticles on Energy Spectra and Optical Properties of Periferal Light-harvesting LH2 Complexes from Photosynthetic Bacteria / I. Yu. Goliney, V. I. Sugakov, L. Valkunas, G. V. Vertsimakha // Physical Chemistry. — Режим доступу: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.03.011. — Назва з екрана.

I. Goliney, Ye. Onykienko

INELASTIC ELECTRON SCATTERING BY THE SYSTEM OF A DIPOLE AND A CONDUCTIVE NANOBALL

We develop a theory of inelastic electron scattering by the system of a metallic particle modeled by a nanoball and a dipole molecule assumed as two-level. At the resonance of a dipole excitation frequency and a frequency of plasmon localized at the particle we have revealed an ability of a cross-section of the fast electron energy loss to exceed by the factor of 10^{12}. *We also analyze dependencies of the energy loss spectrum on an angle of dispersion, a mutual direction and location of the dipole molecule and the metallic ball, a molecule excitation frequency.*

Keywords: plasmon resonance, electron energy loss spectroscopy.

Матеріал надійшов 14.03.2012