

ВПЛИВ АДСОРБОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ ЧАСТИНОК МОЛЕКУЛ НА ЇЇ ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ

О. Ю. Грищук, кандидат фізико-математичних наук
Інститут хімії поверхні НАН України
С. В. Стеценко, старший викладач
Національний університет біоресурсів
і природокористування України
e-mail: nni.elektrik@gmail.com

Анотація. Розглянуто взаємодію електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками та дисперсними системами на їх основі. Наведено результати досліджень впливу адсорбційного шару металевої частинки сферичної форми на її поляризованість та посилення комбінаційного розсіяння світла молекулами в зовнішньому електричному полі.

Ключові слова: *малі частинки, адсорбційний шар, поляризованість, комбінаційне розсіяння, коефіцієнт посилення*

Актуальність дослідження діелектричних та спектральних характеристик гетеросистем із металевими включеннями розміром порядку 5–15 нм зумовлена рядом властивостей цих систем та активним їх використанням у сучасних технологіях для задач діелектричної та оптичної спектроскопії поверхні, оптичного запису інформації тощо [1–4].

Мета досліджень – вивчення впливу адсорбованих на поверхні частинок атомів або молекул на її поляризованість.

Матеріали та методика досліджень. Властивості об'єктів, що звичайно вважаються однорідними, та їх відгук на дію зовнішнього електромагнітного поля описуються діелектричною проникністю $\varepsilon(\omega)$ [5, 8, 9]. Ефективна діелектрична проникність визначається в наближенні Максвелл-Гарнетта [5, 9–12]:

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\alpha}{r^3}, \quad (1)$$

де $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність;

ε_m – діелектрична проникність середовища;

α – поляризованість;

f – концентрація частинок;

r – радіус включень.

У даній роботі задача взаємодії електромагнітного випромінювання з малими металевими частинками зводиться до розрахунку її

поляризованості, що залежить від частоти ω коливань електромагнітного поля [12]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega). \quad (2)$$

Розглянемо дисперсну систему [7]: двошарова частинка, поміщена у вакуумне середовище. Частинка, розмір якої перевищує 2 нм і обмежений сферою радіусу R , являє собою металеве ядро, вкрите тонкою оболонкою адсорбованих на ньому молекул. Товщина адсорбційного шару описується нерівністю $d \ll R$ (R – радіус частинки), а молекули, що його утворюють – поляризованістю $\alpha_k(\omega)$ (ω – частота, k – номер молекули).

У наближенні тонкого поверхневого шару [9] та при виконанні умови $\omega R/c \ll 1$ (електростатичне наближення) поляризованість такої частинки, поділену на R^3 , представимо рівнянням [16]:

$$\frac{1}{R^3} \alpha(\omega) = \frac{\nu(\omega)}{2} + \frac{u(\omega) \alpha_o(\omega)}{1 - \alpha_o(\omega) \nu(\omega)}. \quad (3)$$

У (3) введені наступні позначення

$$\nu(\omega) = \frac{S(\omega)}{1 - S^2(\omega)/8}, \quad u(\omega) = \frac{1 + S^2(\omega)/8}{1 - S^2(\omega)/8},$$

$$S(\omega) = \frac{2 \sum_k \alpha_k(\omega) N_k}{R^3}, \quad \alpha_o(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}, \quad (4)$$

де N_k – число молекул сорту k ;

$R^3 \alpha(\omega)$ – поляризованість металеві частинки без поверхневого шару;

$\varepsilon(\omega)$ – діелектрична проникність частинки.

Значення поляризованості уможливають визначення частоти поверхневих збуджень [9, 13] металеві кульки як із адсорбційним шаром, так і без нього. Їх спектр визначається (знаменник в (3) покладається рівним нулеві) з рівняння:

$$\operatorname{Re} \left[\frac{1}{\alpha_o(\omega)} - \nu(\omega) \right] = 0. \quad (5)$$

Розрахунок спектра поверхневих збуджень частинки без поверхневого шару проводився за формулою:

$$\operatorname{Re} \left[\frac{1}{\alpha_o(\omega)} \right] = 0. \quad (6)$$

Зауважимо, що знаючи $\alpha(\omega)$ можна знайти значення діелектричної проникності дисперсних систем із подібними включеннями (при малих ступенях заповнення) за формулою Максвелл-Гарнетта (1) [6, 8, 10].

Результати досліджень. Отримані результати дають змогу оцінювати вплив адсорбційного шару металевої частинки сферичної форми на посилення комбінаційного розсіяння F світла на адсорбованих молекулах у зовнішньому електричному полі. Фактор F більше, ніж 10^6 , і сильно залежить від розміру частинок. Звичайно, сильну залежність F від розміру частинок пов'язують із відхиленням форми частинок від сферичної.

Висновки

Проведені розрахунки свідчать, що наявність зовнішнього електричного поля приводить до зміни електродинамічних та оптичних властивостей: перерозподілу зарядів, зсуву положення піків, зменшення інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання та зростання інтенсивності комбінаційного розсіяння. Це дає змогу стверджувати, що при адсорбції атомів або молекул на поверхні металевої частинки відбувається також зміна люмінесценції, поглинання та ряду нелінійних ефектів. При цьому характер такої зміни залежить від параметрів дисперсної системи, частоти збудження електромагнітного випромінювання й ступеня шорсткості поверхневого шару частинки.

Список літератури

1. V. Lebedev, S. Vergeles and P. Vorobev, Optics Letters, 35, No. 5: 640 (2010).
2. E.Yu. Grishchuk, Abstr. Vseukr. conf. Chemistry, physic and technology of surface (May, 15-17, 2013, Kyiv) (Kyiv:2013) p. 205.
3. E. F. Venger, A.V. Goncharenko and M.L. Dmytruk, Optyka Malykh Chastynok i duspersnykh Seredovysch (Optics of Small Particles and Dispersed Media) (Kyiv: Naukova Dumka: 1999).
4. E.Yu.Grishchuk, Dielektrychnyi pidhid do opysu vzayemodii malyh chastynok v rozchyni elektrolitu ta pid diyeu elektromagnitnogo vyprominuvannya (Dielectric approach for description of interaction of small particles in an electrolyte solution and under electromagnetic radiation.) (Thesis of Dissert. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry N.A.S.U.: (2011).
5. O.Yu.Grishchuk, L.G.Grechko, Visnyk of Kyiv University, 1, No. 2: 209 (2010).
6. O.Yu Grishchuk, N.G. Shkoda, Abstr. Vseukr. conf. Chemistry, physic and technology of surface (May, 15-17, 2012, Kyiv) (Kyiv: 2012) p. 145.
7. O.Yu. Grishchuk, L.B. Lerman, N.G. Shkoda and S.V. Shostak, Uspehi fiziki metallov, 13. No 1: 71 (2012).
8. L.G. Grechko, N.G. Shkoda and S.V. Shostak, Ukr. Fiz. Zhurnal, 47, No. 7: 694 (2002).
9. L.G. Grechko, O.Yu. Grishchuk, L.Yu. Kunits'ka, L.B. Lerman and M.A. Lyuschenko, Metallophysica, 30, No 6: 789 (2008) .
10. L.G. Grechko, V.N. Pustovit and K.W. Whites, Appl. Phys. Lett., 76, No. 14: 1854 (2000).

11. W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Nature, 424, No. 6950: 824 (2003).
12. J.M. Pitarke, V.M. Silkin and E.V. Chulkov, Rep. Prog. Phys.,70, No. 1:1 (2007).
13. L.M. Belokrinitskaya, L.G. Grechko, E.Yu. Grishchuk, V.Ye. Klimenko and S.V. Shostak, Visnyk of Kyiv Univ., 4, No 3: 226 (2008) .

ВЛИЯНИЕ АДсорБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МОЛЕКУЛ НА ЕЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Е. Ю. Грищук, С. В. Стеценко

Аннотация. *Рассмотрено взаимодействие электромагнитного излучения с металлическими наночастицами и дисперсными системами на их основе. Приведены результаты исследований влияния адсорбционного слоя металлической частицы сферической формы на ее поляризуемость и усиление комбинационного рассеяния света молекулами во внешнем электрическом поле.*

Ключевые слова: *малые частицы, адсорбционный слой, поляризуемость, комбинационное рассеяние, коэффициент усиления*

INFLUENCE OF THE ADSORBED ON THE PARTICLE SURFACE MOLECULES ON THEIR POLARIZABILITY MOLECULES

O. Grishchuk, S. Stetsenko

Annotation. *The interaction of electromagnetic radiation with metallic nanoparticles and disperse systems based on them. Research results of influence of the adsorptive layer of a metal spherical particle on its polarizability and strengthening of Raman scattering in external electric field are presented.*

Key words: *small particles, adsorptive layer, polarizability, Raman scattering, coefficient of strengthening*