

- Int. Symp. Jülich 1976), Pergamon Press, Oxford (1977), 457.
- [13] W. Köppendörfer, *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 418.
- [14] R. De, Coninck et al., *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 629.
- [15] H. L. Bay, et al., *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 4722.
- [16] J. Bohdanský et al., *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 163.
- [17] C. W. Kimblin, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 3074.
- [18] A. A. Alyutto et al., *Sov. Phys.*, **20** (1965), 328.
- [19] G. M. McCracken, *J. Nucl. Mater.*, **93/94** (1980), 3.

表面增强喇曼散射效应的理论模型

张 兵 临

(郑州大学物理系)

表面增强喇曼散射是 Fleischmann-Hendra 等人于 1974 年发现的^[1], 1977 年被 Jeanmaire 和 Van Duyne 等人的实验所证实^[2]. 这一效应比正常喇曼散射增强 10^4-10^6 倍, 这引起了人们极大的兴趣. 为了解释这一效应, 近年来出现近 20 种理论模型^[3-12]. 这些模型均能解释这一效应的一些现象, 但是迄今尚未建立起能解释这一效应的全部现象的统一理论. 本文仅综述几种主要理论模型并作简单讨论.

一、关于理论模型的一般考虑

对于单个分子, 在频率为 ω 的光照下, 呈现正常喇曼效应的微分散射截面由 Kramers-Heisenberg 公式给出^[13]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_f^{\omega_i < \omega} \frac{e^4 \omega (\omega - \omega_f)^3}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c^4} \times \left| \sum_i \left(\frac{\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{D}_{fi} \mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{il}}{\omega_i - \omega} + \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{fi} \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{D}_{il}}{\omega_i - \omega_f + \omega} \right) \right|^2$$

其中 l, f, i 脚标分别表示分子处于初态、终态和中间态. ω_i 为中间态跃迁频率, $(\omega - \omega_f)$ 为喇曼散射光频率, \mathbf{e}, \mathbf{e}_s 为人射光和散射光的单位偏振矢量. $\mathbf{D}_{fi}, \mathbf{D}_{il}$ 为电偶极矩阵元. 当入射光频率 ω 等于某一中间态频率 ω_i 时, 将具有大的散射截面, 即所谓共振喇曼效应.

分子吸附于金属表面而呈现喇曼散射增强尽管不同于单个分子的喇曼散射, 但是关于其

增强原因从 Kramers-Heisenberg 公式也可得到某些启发.

目前, 表面增强喇曼效应理论模型的建立一般遵循下列几条途径:

(1) 把吸附分子作为散射中心, 考虑到金属表面和吸附分子之间相互作用对吸附分子加以修正, 从而借助于 Kramers-Heisenberg 公式研究表面增强效应的原因. 或者可以认为, 由于金属和吸附分子之间相互作用所造成的分子电偶极矩增大引起散射截面增大, 或者可认为由于共振效应 ($\omega_i - \omega = 0$) 使散射截面增大.

(2) 把这种增强效应考虑为来自于吸附分子-金属的耦合系统散射中心.

(3) 归因于受调制的金属中自由电子的散射.

不管是哪一个理论模型必须解释包括 10^4 到 10^6 的增强因子在内的如下一些实验结果(或部分实验结果)^[14]:

(1) 表面增强喇曼散射呈现出 10^4-10^6 增强因子;

(2) 对于吸附于银表面的 50 多种分子和离子(有机和无机)观察到了表面增强喇曼效应;

(3) 在铜、金、汞、铂、镍等表面对于几种不同分子也观察到了表面增强喇曼效应;

(4) 金属基质可以是多晶、单晶或蒸发沉积薄膜;

(5) 散射强度与人射光频率的关系尚无一致的实验结果。Jeanmaire 和 Van Duyne 发现成四次方关系, Albrecht 和 Creighton 发现无频率依赖关系, 而 Hester 和 Mutthen 等人则发现成平方关系;

(6) 关于增强因子, 银 (10^6) 大于铜 (10^4), 铜大于金;

(7) 关于金属表面的粗糙性, 有人认为观察增强效应需要 250 埃到 5000 埃范围的表面粗糙。也有人认为 25 埃到 250 埃范围的表面粗糙是必要的。另有人认为表面粗糙性并非必要条件, 在光滑表面至少可获得 10^4 增强;

(8) 增强喇曼线伴随着一个宽的连续背景 (扩展到 4000 厘米⁻¹);

(9) 将共振喇曼叠加到表面增强效应上, 有人观察到总的增强因子接近 10^{10} ;

(10) 对金属表面进行电化学处理并非观察表面增强效应的先决条件。Thomas H. Wood 在超高真空中当分子吸附于金属表面时也观察到了表面增强喇曼效应。

二、几种主要理论模型

1. 镜象场模型

Van Duyne 等提出的镜象场模型基于光散射经典理论。将吸附分子视为光场所感应的点偶极子, 该点偶极子呈象于金属表面, 成象偶极子的电场反过来又作用于吸附分子而使极化率增强。在镜象场影响下吸附分子的偶极矩为

$$\mu = \alpha_0(E_0 + E_d);$$

而有效极化率为

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\mu}{E_0} = \frac{\alpha_0}{(1 - \alpha_0 E_d / \mu)}.$$

此处成象偶极子之电场为

$$E_d = \mu \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_A}{\epsilon_m + \epsilon_A} \right) \frac{1}{4R^3},$$

ϵ_m 和 ϵ_A 分别为金属和分子的复介电常数, R 是分子和金属表面间距离。代入得

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_0 \left[1 - \alpha_0 \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_A}{\epsilon_m + \epsilon_A} \right) \frac{1}{4R^3} \right]^{-1}$$

物理

$$= \alpha_0(1 - r\alpha_0/4R^3),$$

其中

$$r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_A}{\epsilon_m + \epsilon_A}.$$

考虑了直接入射波和来自金属表面的反射波以及分子的直接散射波和反射散射波之后, 作几何修正, 并且仅考虑垂直于表面的方向极化, 这时有有效极化率为

$$\alpha_{\Lambda_{zz}} = \alpha_{zz} \left(\frac{1 - r\alpha_{zz}}{4R^3} \right)^{-1}.$$

$$\frac{d\alpha_{\Lambda_{zz}}}{dQ} = \frac{d\alpha_{zz}}{dQ} \left(\frac{1 - r\alpha_{zz}}{4R^3} \right)^{-2}.$$

散射光强 (p 分量) 为^[19]

$$I_A = I_0 \frac{\omega_i^4}{c^4} |1 + R_p^i|^2 |1 + R_p^s|^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_0,$$

$$\times \left| \frac{d\alpha_{\Lambda_{zz}}}{dQ} \right|^2 |Q^2|;$$

增强因子为

$$\epsilon = \left\{ \frac{15}{8} |1 + R_p^i|^2 |1 + R_p^s|^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_0 \right\}$$

$$\times \left| 1 - \frac{r\alpha_{zz}}{4R^3} \right|^{-4},$$

其中 θ_i , θ_0 分别为入射角和反射角, I_0 是入射光强, R_p^i , R_p^s 是入射光和散射光的 p 偏振分量反射系数。| Q^2 | 是平均平方简正坐标位移。

由镜象场理论可得出以下结论: (1) 上式括号内的增强因子是由几何修正引入的, 尽管对增强不起决定作用 (最大值为 30), 然而由它可预言喇曼散射光的角分布。在 $\theta_i = \theta_0 = 60^\circ$ 附近, 散射光强最大, 且有一个较宽的角分布范围 (这和 Pettinger 的实验结果不一致); (2) 增强效应主要取决于 $\left| 1 - \frac{r\alpha_{zz}}{4R^3} \right|^{-4}$, 可见强烈地依赖于 R , 只有当吸附分子很接近于金属表面时, 才有较大增强 ($R = 1.6 - 1.7 \text{ \AA}$ 时, $\epsilon = 10^5$, $R > 1.7 \text{ \AA}$ 时, ϵ 迅速下降), 因而镜象场理论要求金属表面有很高清洁度; (3) 对于金属表面的粗糙性无要求; (4) 对于分子本身无特殊要求, 只要足够靠近金属表面就可产生增强效应, 这可解释为什么会发现许多分子吸附于金属表面呈现增强效应; (5) 增强效应与金属

基质的关系体现在 $\epsilon - \epsilon_m$ 关系, ϵ_m 大, 则增强因子大, 由此预言, 银具有大的表面增强, 其次是铜、金等, 此预言和实验结果基本相符; (6) 预言, 若叠加共振喇曼效应, 则可产生 10^{10} 增强。此外, 还预言了红外吸收增强。

然而, 镜像场模型也还有一些问题: (1) 它本身不能解释连续背景存在的原因; (2) 不能解释由粗糙性至少带来 10^2 增强的实验事实。

2. 调制反射模型

认为所观察到的增强散射不是由吸附分子散射所引起, 而是由于振动的吸附分子和金属表面相互作用使金属表面电子密度受到调制, 从而调制了金属反射率, 被调制的反射光具有左右边带, 即形成所谓斯托克斯和反斯托克斯线。其微观机制乃是金属表面自由电子的调制散射。

Otto 模型认为振动分子与金属表面的相互作用是范德瓦耳斯力(长程力), 吸附于金属表面的分子视为二维晶格(晶格常数为 a), 频率为 ω_v 的分子振动产生垂直于表面的电场 $E_n(k, \omega_v)$ 。 k 为波矢, 入射光频率为 ω_i , 其平行于表面的波矢为 k_i , 则受调制的反射光振幅为

$$A = A_0 \sqrt{2} \cos(k_i \cdot x - \omega_i t) \times [1 + f_{ER} E_n(k, \omega_v) \sqrt{2} \cos(k \cdot x - \omega_v t)],$$

$$A = A_0 \sqrt{2} \cos(k_i \cdot x - \omega_i t) + A_0 f_{ER} E_n(k, \omega_v) \times \{ \cos[(k_i + k) \cdot x - (\omega_i + \omega_v)t] + \cos[(k_i - k) \cdot x - (\omega_i - \omega_v)t] \}.$$

斯托克斯和反斯托克斯散射光强度为

$$\Delta I(k_i \pm k, \omega_i \pm \omega_v) = \frac{1}{2} I_0 f_{ER}^2 |E_n(k, \omega_v)|^2,$$

其中 f_{ER} 为调制系数, I_0 为入射光强度。假定 $|k_i \pm k| < 2\pi/\lambda_i$, 且令 $k_i = 0$ (忽略 I 随 k_i 变化), 则积分散射强度为

$$I(\omega_i \pm \omega_v) = \frac{1}{2} I_0 f_{ER}^2 \left[\int_0^{2\pi/\lambda_i} |E_n(k, \omega_v)|^2 2\pi k dk \times \left(\int_0^{2\pi/\lambda_i} 2\pi k dk \right)^{-1} \right].$$

考虑到

$$E_n(k, \omega_v) = (4\pi/a^2) |k| p(\omega_v),$$

所以

$$I(\omega_i \pm \omega_v) = \frac{1}{2} I_0 f_{ER}^2 |P(\omega_v)|^2 \times \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi^2}{a^2} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda_i} \right)^2,$$

其中 $P(\omega_v)$ 为吸附分子偶极矩法向分量。对于 $a \approx 5 \text{ \AA}$, $\lambda_i = 5000 \text{ \AA}$, $\omega_v = 2000 \text{ cm}^{-1}$, 根据上式估算出斯托克斯强度 $I \approx 10^{-11} I_0$, 而自由分子喇曼散射强度为 $4 \times 10^{-15} I_0$, 从而可解释 $10^1 - 10^4$ 增强。再考虑到大波矢, 就可以解释 10^6 增强。

除 Otto 模型外, 尚有 McCall-Platzmann 模型, 它们之间主要区别在于, 后者认为吸附分子与金属表面之间相互作用是通过化学键, 因而对于金属表面电子密度的调制是通过吸附分子电子云和金属表面相互作用。

Otto 模型解释了连续背景存在的原因, 而 McCall-Platzmann 模型则未加解释。这两个模型均预言金属表面上简单原子有呈现喇曼散射增强的可能。该模型也预言, 表面增强效应上叠加共振喇曼效应可获得更高增强。

这个模型存在的主要困难是不能解释如下问题: 既然银、铜、金在可见光范围具有近似相同的电反射率, 为什么不少分子吸附于银表面可呈现大的表面增强, 而除个别情况(如吡啶吸附于铜, 一氧化碳吸附于金等)外, 很少观察到在铜、金表面的喇曼增强效应? 为什么银如此特殊?

3. 共振增强模型

此模型包括吸附感应共振模型和共振电子吸收模型。

Efrima-Metiu 吸附感应共振模型认为, 由于吸附分子和金属表面间库仑相互作用使得分子的电子跃迁呈现较短的寿命, 亦即意味着分子的电子态能量展宽为能带。于是有可能在带间呈现光激发而产生共振喇曼散射。

他们用经典理论解释了这种增强效应。假定在距金属表面 R 处的分子在电场 $E_1(R, t)$ 感应下, 其偶极矩 $\mu(t)$ 满足下列方程^[10]:

$$\ddot{\mu}(t) + \omega_0^2 \mu(t) + 2\Gamma_0 \dot{\mu}(t) = (e^L/m) f \cdot E_1(R, t),$$

其中 ω_0 是分子的电子跃迁频率, Γ_0^{-1} 是分子激发态寿命, f 是振子强度张量, m 和 e 分别是电子质量和电荷. 而

$$E_i(R, t) = E_p + E_s(R, t),$$

其中 E_p 是入射光电场, E_s 是表面感应共振所产生的散射场, 对上述方程求解得

$$\mu(\omega) = (e^2/m)\{\omega_0^2 - \omega^2 - 2\omega\Delta_s(\omega) - 2i\omega[\Gamma_0 + \Gamma_s(\omega)]\}^{-1} \times f \cdot E_p.$$

而自由分子的感应电偶极矩为

$$\mu_0(\omega) = (e^2/m)\{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma_0\}^{-1/2} \cdot E_p.$$

比较上面两式可以看出, 在分子吸附于金属表面时, 带宽 Γ_0 变成 $\Gamma_0 + \Gamma_s(\omega)$, 即线加宽, 而当

$$\omega_0^2 - \omega^2 - 2\omega\Delta_s(\omega) = 0$$

时, 偶极矩取极大值. 由此估计出在频率 $\omega \simeq \omega_0 - \Delta_s(\omega)$ 处呈现共振喇曼散射. 但对共振喇曼散射强度未作数值计算.

此外, 该模型还解释了银为什么有较大的增强效应. 但没有能解释连续背景存在的原因.

共振电子吸收模型认为, 入射光与金属电子气之间共振耦合吸收引起入射光的吸收增强, 而后通过某种机制与吸附分子耦合, 产生喇曼散射增强效应.

4. 电子空穴对激发理论

该理论强调指出, 由于金属中电子空穴对的局域特性, 它们和吸附分子的耦合要比整体激发(如等离激元)强得多. 电子空穴对波函数穿透表面 5 \AA 或稍小些的范围, 并且和吸附分子波函数重叠, 从而构成了电子空穴对与吸附分子之间的强耦合. 其耦合机制设想为:

(1) 在金属表面, 电子空穴对的激发经库仑相互作用并传递成为吸附分子的电子激发. 而喇曼散射看成是金属中电子空穴对对光场和吸附分子相互作用的一种修正, 即描述为吸附分子的电子空穴对 Polariton 喇曼散射.

(2) 电子空穴对三级激发散射机制. 首先是电子空穴对被光激发, 而后被吸附分子非弹性散射, 接着辐射复合呈现增强喇曼散射现象.

(3) 光激发使金属中电子迁移到吸附分子

的一个虚能级, 而后从虚能级返回金属实现辐射复合.

由于电子空穴对激发理论尚不完善, 没有定量估计出喇曼散射截面.

三、讨 论

表面增强喇曼散射效应至今未能获得统一解释, 其原因也许可以认为实验工作尚不充分, 甚至存在着不相一致的结果. 因此, 当前实验工作除应继续探索不同基质、不同吸附分子的表面增强效应外, 开展或继续开展如下一些实验工作会是十分有价值的.

(1) 测定散射光强与人射光频率的依赖关系. 目前这一关系存在着不一致的实验结果, 也存在着不一致的理论预言. 如 Otto 模型预言散射光强与频率成 $(\hbar\omega)^{2f}$ 关系, f 是描述金属反射率随所加电场变化的耦合函数, 它也有自身的频率依赖关系. 使散射光强随频率增加而增加. McCall-Platzmann 模型则预言与频率无关; 而感应共振模型则预言出更为复杂的频率关系.

(2) 测定散射光强与散射角的依赖关系. 镜象场模型预言散射光存在一个宽的角分布, 且在 60° 附近呈现最大值. 而调制反射模型则预言散射光呈现均匀分布.

(3) 测定表面增强效应和共振喇曼效应的叠加增强. 镜象场模型和调制反射模型均预言两个效应可同时叠加, 而呈现更高的增强. 这对于共振增强模型则是无法解释的. 因此叠加增强的进一步判定, 将使共振增强理论陷入困境.

(4) 表面增强喇曼散射效应是和金属中自由电子的大量存在密切相关. 半导体材料在强激光作用下也可呈现出大的电子空穴密度, 从而产生类金属的反射率. 由此可以预见, 在一定条件下若造成半导体中高电子空穴密度(如超短激光脉冲辐照), 也有可能呈现出吸附分子的表面增强喇曼效应. 因此, 把金属基质扩展到半导体, 开展半导体表面吸附分子增强

喇曼效应的探索工作,对于揭示表面增强喇曼效应的本质也许是有意义的。迄今尚未见到关于这一类探索性实验的报道。

感谢中国科学院物理所张鹏翔同志提供了不少可贵资料。

参 考 文 献

- [1] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Letters*, **26** (1974), 163.
 [2] R. P. Van Duyne, *Chemical and Biochemical Application of Lasers*, Academic Press, Vol. 4, (1979), 101—185.
 [3] T. E. Furtak and J. Reyes, *Surface Science*, **93** (1980), 351—382.
 [4] G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *Surface Science*, **101** (1980), 425—438.
 [5] A. Otto, *Surface Science*, **75** (1978), L392—L396; **92** (1980), 145—152.
 [6] E. Burstein, Y. J. Chen, C. Y. Chen, S. Lundquist, and E. Tosatter, *Solid State Communications*, **29** (1978), 567—570.
 [7] R. M. Hexter, *Solid State Communications*, **32** (1979), 55—57.
 [8] G. L. Easley and J. R. Smith, *Solid State Communications*, **31** (1979), 815—819.
 [9] W. H. Weber, *Phys. Rev. Letters*, **44** (1980), 1774—1777.
 [10] Shlomo Efrima and Horia Metiu, *Surface Science*, **92** (1980), 417—432.
 [11] S. L. McCall and P. M. Platzman, *Physical Review B*, **22** (1980), 1660—1662.
 [12] Tsafar Maniv and Horia Metiu, *Surface Science*, **101** (1980), 399—408.
 [13] Rodney Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, (1973), 284.
 [14] Steven G. Schultz, Maria Janik-Czachor and R. P. Van Duyne, *Surface Science*, **104** (1981), 419—434.
 [15] S. Efrima and Metiu, *J. Chem. Phys.*, **70** (1479), 1602; 1939; 2297.

(上接第 36 页)

栅^[1](见图 4)。在系统 II 上用 10 E56 干板制备了用于 Walsh 变换的相位变换片。

四、讨 论

1. 用扫描曝光法直接制备的元件是一维的,但是在很多情况下,例如: Kinoform 型光学元件;用于实现 Walsh, Mellin 等变换的元件其相位分布可以进行变量分离,用“和函数”表示即

$$\varphi(x, y) = \varphi(x) + \varphi(y), \quad (2)$$

这样可以在 x, y 方向分别进行扫描曝光,再将

其垂直放置即为二维元件。

2. 采用刻红膜或绘图等方法制备扫描 MASK 可以连续取样,这样就避免了相位量子化噪声。这一优点是多灰阶自动曝光仪所办不到的。

参 考 文 献

- [1] 王玉堂等,物理, **11**(1982), 13.
 [2] 王玉堂等,激光, **8-1**(1981), 30; 王玉堂、郑师海,激光, **9-9**(1982), 603.
 [3] 郑师海等,激光, **8-2**(1981), 55.
 [4] 王玉堂等,光学学报,待发表。
 [5] 王玉堂、樊晓泉,中国激光,待发表。

1984 年第 2 期《物理》内容预告

超声生物物理学(冯若); 等离子体共振法分离同位素(王龙); 半导体压阻传感器(张慎行); 硅霍尔元件和特斯拉计(梁晓春等); 微通道板及其应用(II)(潘广炎); 测量超导转换温度的数据采集系统(朱伯荣等); GBH-1 单匝二倍压回路放电的短路技术(胡建芳等); 磁化水受激布里渊散射(SBS)的实验研究(周仲壁等); 关于用离子束刻蚀作剖面分析时深度值的定标问题(余觉觉等); 近代物理讲座第四讲 物理学中的一些基本电路问题(I)(余道衡); 新实验技术在材料研究中的应用讲座第十一讲 Auger 谱仪和扫描 Auger 谱仪在材料研究中的应用(崔国文等); 原子核反应和它的模型理论(续)(苏宗濬等)。