

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ В
ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУРАХ ФОТОНИКИ»

Выполнил студент

621 группы

Громько Дмитрий Алексеевич

подпись студента

Научный руководитель:

доктор ф.-м. наук, профессор

Тиходеев Сергей Григорьевич

подпись научного руководителя

Допущена к защите

Зав.кафедрой _____

подпись зав.кафедрой

Москва

2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1 Локализованные поверхностные плазмоны	7
1.2 Поверхностные плазмон-поляритоны	22
1.3 Методы расчета коэффициента усиления рамановского рассеяния	26
2 ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ. ФУРЬЕ-МОДАЛЬНЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР. .	32
3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	43
3.1 Спектры поглощения одномерно-периодической структуры при нормальном падении света и типы возникающих резонансов . .	43
3.2 Резонансы типа Фабри-Перо при нормальном падении света . .	46
3.3 Эффективность ГКРС при нормальном падении света	55
3.4 Оптимизация структуры для увеличения эффективности ГКРС .	60
4 ВЫВОДЫ	62
5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63

ВВЕДЕНИЕ

Комбинационное рассеяние (также известное как рамановское рассеяние) является одним из видов неупругого рассеяния фотонов на молекулах вещества. Эффект был открыт в 1928 году независимо научной группой Л. И. Мандельштама и Г.С. Ландсберга в МГУ и Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в Калькуттском университете. Комбинационное рассеяние характеризуется очень малым сечением рассеяния, примерно на 3 порядка меньшим, чем сечение упругого рэлеевского рассеяния. Это означает, что для обычных экспериментов требуются толстые слои анализируемого вещества и большая интенсивность лазера накачки. Этот факт являлся существенным недостатком для широкого распространения рамановской спектроскопии, пока в 1974 г. не был обнаружен аномально большой сигнал комбинационного рассеяния от молекул пиридина, нанесенных на серебряные электроды с шероховатой поверхностью [1]. Во второй половине 1970-х гг. эффект удалось объяснить усилением локального электромагнитного поля, созданного локализованными поверхностными плазмонами. В русскоязычной литературе феномен получил название гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС), также распространена аббревиатура SERS от английского «surface enhanced Raman scattering», особо подчеркивающая важность усиления сигнала в приповерхностном слое молекул. С тех пор это экспериментальное наблюдение, на первый взгляд показавшееся случайным и отнесенное к эффекту увеличения площади поверхности электрода, превратилось в обширную область знаний с большим количеством приложений в областях химического и биологического анализа. К сожалению, абсолютно надежного теоретического метода расчета усиления ГКРС не существует. Одна из причин этого заключается в том, что у ГКРС есть два основных физических механизма усиления [2]. Первый - усиление, обеспечиваемое электромагнитными ближними полями, локализованными вблизи металлических поверхностей. Высокая напряженность поля плазмонов не только сильно возбуждает молекулы, но также эффективно усиливает сигнал от молекул. Таким

образом, полное электромагнитное (ЭМ) усиление примерно пропорционально 4-ой степени амплитуды локального электрического поля. Второй механизм усиления связан с модификацией электронных уровней молекул в присутствии металла и называется химическим усилением. Из-за полностью классического и полностью квантового описания электромагнитного и химического механизмов, рассмотрение их обоих в одном исследовании затруднительно, поскольку они требуют разных теоретических подходов и методов расчета. Поэтому до сих пор не была разработана общая теория SERS-усиления. Сейчас принято считать, что наибольшее усиление в основном определяется электромагнитным механизмом (до 10^{10-14} локального усиления вблизи так называемых горячих точек), а химический механизм может обеспечить дополнительный фактор в 10^2 .

Другой причиной, препятствующей абсолютному согласию теории и эксперимента, является наличие существенных для ГКРС дефектов и неоднородностей на поверхности металлических элементов, которые и обеспечивают существование локализованных плазмонов. Изготовление идеальных металлических поверхностей не только технически невозможно, но даже может значительно снижать усиление ГКРС. Изображения эффективных SERS-подложек, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показывают наличие случайно расположенных наночастиц по всей поверхности образца. Варьируясь в размере, форме и расположении от образца к образцу или от одной элементарной ячейки периодической структуры к другой, эти металлические конгломераты играют основную роль в рамановском рассеянии и одновременно делают любое теоретическое исследование модели подложки с фиксированной морфологией частным и приблизительным. Более того, большинство исследователей довольствуется лишь пропорциональностью ЭМ усиления 4-й степени амплитуды электрического поля, отбрасывая точные формулы для амплитуды, направления и пространственного усреднения поляризации молекул. Вот почему любое численное рассмотрение может показать только качественное согласие или, в лучшем случае, предсказать порядок усиления с разумным отклонением.

Различные исследователи продемонстрировали, что эффективного рамановского рассеяния можно достичь на диэлектрических решетках, покрытых металлическими наночастицами, и даже на плазмонных решетках с толстыми металлическими слоями [3, 4, 5, 6]. В таких системах все случайные появления локализованных плазмонов усредняются по периоду решетки, и поэтому эти системы потенциально могут иметь множество промышленных применений. Сосредоточение внимания на локализованных поверхностных плазмонах или распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонах обычно ограничивает рассмотрение плазмонных решеток относительно небольшими высотами. Плоская геометрия обеспечивает сильное ближнепольное связывание между близкорасположенными металлическими частями. Ожидается, что коэффициент усиления SERS в таких системах имеет резонансное поведение в зависимости от пространственных параметров системы. Что еще интереснее, недавно было показано [7, 8], что значительное усиление может быть получено для решеток с достаточно высокими (порядка длины волны) диэлектрическими наностолбиками, покрытыми металлической пленкой. SERS-усиление на таких решетках, по-видимому, при определенных условиях имеет близкую к периодической зависимость от высоты столбиков.

В настоящей работе теоретически исследуются плазмонные решетки металл-диэлектрик с периодом микрометрового масштаба в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, а также дается развернутое объяснение ранее полученных экспериментальных результатов. Все представленные расчеты проводились в программном пакете MATLAB с использованием модального метода Фурье, что связано с его высокой точностью и применимостью к задачам рассеяния электромагнитных волн на периодических системах.

В ходе выпускной квалификационной работы были поставлены следующие задачи:

- Провести обзор литературы и определить способ расчета коэффициента усиления ГКРС.
- Провести численное моделирование рассеяния электромагнитных волн на заданной структуре с последующим вычислением зависимости усиле-

- ния ГКРС от параметров структуры.
- Разработать способ расчета усиления ГКРС, максимально полно отражающий условия возбуждения молекул гауссовым пучком и сбора сигнала с использованием конечной угловой апертуры.
 - Определить резонансные моды в структуре, отвечающие максимумам усиления, и объяснить природу их возникновения.
 - Разработать теорию резонансов Фабри-Перо в модулированном диэлектрическом слое структуры для описания гибридизации поверхностных плазмонных мод.
 - Используя полученные знания, предложить дизайн структуры (набор параметров структуры), при котором возможно было бы увеличить имеющийся коэффициент усиления.

Работа состоит из настоящего Введения, Обзора литературы (первой Главы с четырьмя разделами), второй и третьей Глав, Выводов, Заключения и Списка использованных источников.

В первой Главе рассмотрены основные эффекты и достижения плазмоники, представлены результаты расчетов полей и дисперсионных зависимостей плазмонов, возникающих в металлических наночастицах, их конгломератах, металлических решетках. Также в Обзоре приводится теория расчета электромагнитного коэффициента усиления ГКРС.

Во второй Главе приводятся основные принципы компьютерного моделирования уравнений Максвелла в периодических средах, описывается подход к вычислению распределения полей и параметров рассеяния периодических структур с помощью Фурье модального метода.

Третья Глава посвящена теоретическому решению поставленных в выпускной квалификационной работе задач. Полученные в ходе исследования результаты, претендующие на научную новизну, представлены в третьей Главе.

Заключение и Выводы представляют обобщение результатов проведенного теоретического исследования, в этих главах отражен итоговый взгляд на соответствие теоретических расчетов и экспериментальных измерений усиления рамановского рассеяния.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Локализованные поверхностные плазмоны

Плазмоном называется связанное колебание поверхностной и объемной плотности заряда и продольного электрического поля. Первая модель локализованного поверхностного плазмона, которую следует рассмотреть, - это плазмон, возникающий на металлической сферической частице радиуса a , находящейся во внешнем периодическом с частотой ω электромагнитном поле $E \sim \exp(-i\omega t)$. Здесь мы предполагаем $\lambda = \frac{\omega}{c} \gg a$, вследствие чего поле в каждый отдельный момент времени можно считать постоянным. Это приближение называется квазистатическим, более полное описание, приводящее к точным результатам было представлено Ми [9]. Подробный вывод и обзор теории рассеяния Ми можно найти в книге [10]. Поместив сферу в начало координат, запишем электрический потенциал во внешней области:

$$\phi_{ext} = \phi_1 + \phi_2, \quad \phi_1 = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r}, \quad (1)$$

ϕ_2 - это возмущение, вызванное поляризованной металлической сферой. Потенциал ϕ_2 должен быть скалярным, удовлетворять уравнению Лапласа для электрического потенциала, быть пропорциональным вектору внешнего поля, и затухать до нуля при стремлении r к бесконечности. Подходящее решение - дипольный потенциал

$$\phi_2 = A\mathbf{E}_0 \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (2)$$

Внутри сферы электрический потенциал должен быть ограничен, а также удовлетворять уравнению Лапласа и условию пропорциональности \mathbf{E}_0 :

$$\phi_{int} = -B\mathbf{E}_0 \mathbf{r}. \quad (3)$$

Для определения констант A, B необходимо подставить заданные электрические потенциалы в граничные условия, обеспечивающие непрерывность электрического потенциала и нормальной к границе проекции электрической индукции:

$$\phi_{int}|_{r=a} = \phi_{ext}|_{r=a}, \quad B = 1 - \frac{A}{a^3}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{int}(\mathbf{n}, \nabla \phi_{int}|_{r=a}) = \varepsilon_{ext}(\mathbf{n}, \nabla \phi_{ext}|_{r=a}), \quad \varepsilon_{int}B = \varepsilon_{ext}\left(1 + \frac{2A}{a^3}\right), \quad (5)$$

где ε_{int} и ε_{ext} - диэлектрические проницаемости внутри и снаружи сферы, соответственно. Комбинируя уравнения (4) и (5), мы получаем постоянное электрическое поле внутри сферы

$$\mathbf{E}(r < a) = \frac{3\varepsilon_{ext}}{2\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{int}} \mathbf{E}_0. \quad (6)$$

Во внешней области электрическое поле представляет собой просто сумму падающего поля \mathbf{E}_0 и поля диполя с дипольным моментом \mathbf{d} и поляризуемостью α :

$$\mathbf{E}_{\text{dipole}}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{d}, \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{d}}{r^5}, \quad (7)$$

$$\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}_0, \quad \alpha = \frac{\varepsilon_{int} - \varepsilon_{ext}}{2\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{int}} a^3. \quad (8)$$

Видно, что поле на внешней границе сферы имеет резонансное поведение вблизи $\varepsilon_{int} = -2\varepsilon_{ext}$. Природных материалов с полностью действительной и отрицательной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon < 0$ не существует, но металлы могут иметь отрицательную действительную часть ε' одновременно с ненулевой положительной мнимой частью ε'' . Для простоты анализа можно применить модель Друде для описания зависимости $\varepsilon_{int}(\omega)$ от частоты падающей волны.

$$\varepsilon_{int}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (9)$$

В этом случае резонанс возникает, когда $\varepsilon'_{int} = -2\varepsilon_{ext}$ на частоте $\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_{ext} + 1}}$. Эта формула оказывается сильным упрощением, но позволяет объ-

яснить наблюдаемые особенности усиления поля. На рисунке 1 сравниваются результаты расчета усиления с использованием экспериментально измеренных проницаемостей $\epsilon(\omega)$ взятых из статей Ракича [11], Чесельского [12], а также с использованием модели Друде для серебра ($\omega_p = 9.040$ эВ, $\gamma = 21.25$ мэВ). При замене проницаемости Друде на экспериментальные зависимости, не только резонансная частота оказывается смещена с 238 до 371 нм, но и усиление поля $|E_{max}|/|E_0|$ составляет 10 вместо 10^2 .

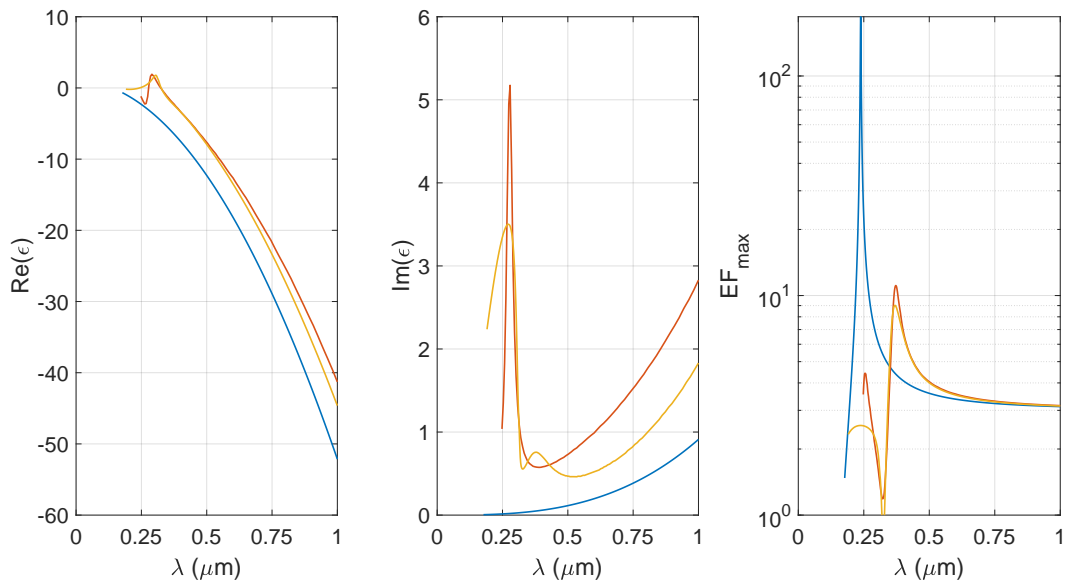


Рисунок 1 – Левая и центральная панели: действительная и мнимая части объемной диэлектрической проницаемости серебра в зависимости от длины волны (модели Ракича, Чесельского, Друде - красный, оранжевый и синий). Правая панель: максимальное усиление поля ($|E|$) на поверхности маленькой частицы серебра (цветовая палитра соответствует использованным зависимостям $\epsilon(\omega)$) в дипольном квазистатическом приближении.

Можно отметить, что резонансная длина волны лежит в ультрафиолетовом диапазоне, в то время как значительное количество экспериментов плазмоники и ГКРС проводится в видимом и инфракрасном диапазонах. Более того, максимальное электромагнитное усиление SERS на малой серебряной наночастице, по-видимому, имеет верхний предел 10^4 , что является неудовлетворительным результатом. К счастью, теория резонансов Ми показывает (см. [13]), что, по мере роста размера частиц, квазистатическое приближение дальнего поля перестает быть правомерным, а плазмонный резонанс подвергается

смещению в красную часть спектра и уширению резонансного контура. Для сферы с радиусом 80 нм значительное усиление может быть получено даже для длины волны 600 нм. Как обсуждалось ранее, малые частицы имеют дипольную поляризацию, в то же время крупные частицы демонстрируют резонансы более высокого порядка. Например, для частиц серебра с радиусом $a > 50$ нм квадрупольным резонансом уже нельзя пренебречь [14]. Электромагнитное поле вне частицы в модифицированном квазистатическом приближении, включающем дополнительные квадрупольные члены, определяется выражением:

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = E_0 \hat{\mathbf{x}} + ikE_0(x\hat{\mathbf{x}} + z\hat{\mathbf{z}}) - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{\mathbf{x}}}{r^3} - \frac{3x}{r^5}(x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}) \right] - \beta E_0 \left[\frac{x\hat{\mathbf{x}} + z\hat{\mathbf{z}}}{r^5} - \frac{5z}{r}(x^2\hat{\mathbf{x}} + y^2\hat{\mathbf{y}} + xz\hat{\mathbf{z}}) \right] \quad (10)$$

Здесь мы для определенности выбрали направление внешнего поля как $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{\mathbf{x}}$. Коэффициент квадрупольной поляризуемости дается выражением:

$$\beta = \frac{\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}}}{3/2\varepsilon_{\text{ext}} + \varepsilon_{\text{int}}} a^5. \quad (11)$$

Важно отметить, что квадрупольный резонанс возникает на меньшей длине волны, нежели смещенный дипольный резонанс. Простая модель Друде дает $\omega_{\text{res}}^q = \frac{\omega_p^2}{\sqrt{1 + 3/2\varepsilon_{\text{ext}}}}$. К сожалению, для частицы такого размера квазистатический подход не воспроизводит точный расчет теории Ми. Из уравнения (8) ясно, что усиление поля существенно различается в разных точках поверхности сферы. Поскольку молекула-рассеиватель может располагаться в любом месте вблизи металлической частицы, усредненный коэффициент усиления также является важным параметром. Расчет по теории Ми дает $|E_{\text{max}}|^2 = 100$, $\langle |E|^2 \rangle = 30$ и $|E_{\text{max}}|^2 = 35$, $\langle |E|^2 \rangle = 12$ для серебряных сфер радиусом 30 и 60 нм в воздухе, облучаемых плоской волной с единичной амплитудой на частоте соответствующих дипольных резонансов.

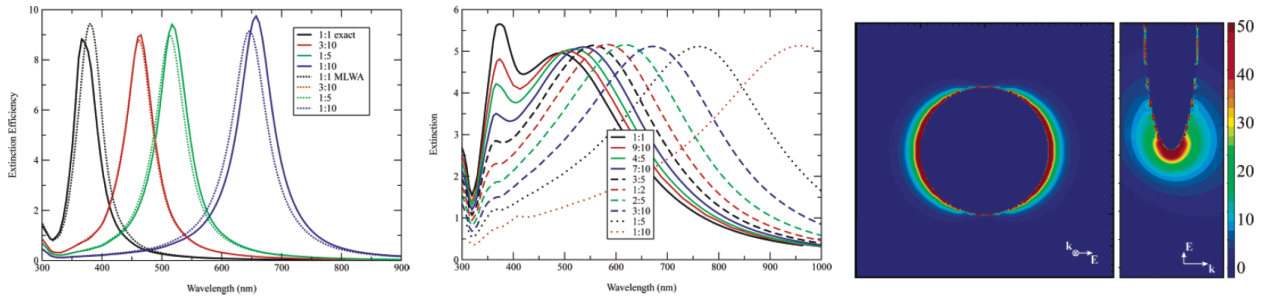


Рисунок 2 – Спектры экстинкции сплюснутых серебряных сфероидов, результаты для частиц с различным отношением большой оси сфероида к малой отображаются согласно цветовой легенде. Сфероиды имеют одинаковый объем, равный объему сферы радиусом 30 или 80 нм (левая и центральная панели соответственно). Правая панель: контуры усиления электрического поля вне эллипсоида 5: 1 (объем сферы радиусом 80 нм) в вакууме, рассчитанные с использованием МДД при $\lambda = 775$ нм. Поля внутри сфероида удалены для удобства считывания. Плоскости сечения проходят через центр сфероида, причем: (а) вектор \mathbf{E} лежит в плоскости сечения, а \mathbf{k} направлен перпендикулярно ей, (б) векторы \mathbf{k} и \mathbf{E} лежат в плоскости сечения. Изображения взяты из работы [14].

Еще более оптимистичные результаты в инфракрасном диапазоне были получены при рассмотрении сплюснутых сфероидов, наностержней и призм. Для серебряных сфероидов с объемом, эквивалентным сфере $a = 30$ нм, были получены довольно узкие пики экстинкции на длине волны 700 нм при соотношении осей сфероидов 1:10 (рисунок 2). Было показано, что резонансы имеют дипольное распределение поля. Сфероиды с большим эффективным объемом также обладали более широкими дипольными резонансами, достигающими пика на длине волны падающего излучения в 1000 нм для сильно сплюснутых геометрий. Следует отметить, что красное смещение дипольного резонанса появляется только для поляризации света вдоль большой оси сфероида, тогда как резонансы в перпендикулярной поляризации претерпевают синее смещение. По мере того, как частица становится более вытянутой, квадрупольный отклик становится слабее, поэтому дипольное приближение также справедливо для больших, но длинных частиц. Тем не менее, следует помнить, что до сих пор наше рассмотрение было правомерно только для описания ближних полей и не включало в себя поля излучения. На больших масштабах эффекты излучения становятся чрезвычайно важными из-за медленного убывания с расстоянием, а

также эффектов интерференции. Для поля излучающего диполя запишем:

$$\mathbf{E}_{\text{dipole}} = k^2 e^{ikr} \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{P})}{r^3} + e^{ikr} (1 - ikr) \frac{[\mathbf{r}^2 \mathbf{P} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{P})]}{r^5} \quad (12)$$

Теперь, если необходимо вычислить поля, создаваемые системой из нескольких диполей, каждый из которых поляризован локальным полем \mathbf{E}_{loc}

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i), \quad (13)$$

нужно записать локальное поле в месте расположения i -го диполя \mathbf{r}_i как сумму падающей волны и полей всех других диполей:

$$\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j. \quad (14)$$

Член дипольного взаимодействия можно явно записать, используя (12):

$$\mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j = \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{(1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} [\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \right\}. \quad (15)$$

Комбинируя (13) и (14), мы приходим к системе уравнений, которая определяет поляризацию всех диполей. Этот метод широко известен как приближение дискретных или связанных диполей (МДД) [15]. В случае, если все диполи эквивалентны и образуют бесконечную периодическую решетку, локальное поле в узлах решетки имеет аналитическое решение:

$$\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = (1 - \hat{S}(\mathbf{k}_{\parallel})\alpha)^{-1} \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i), \quad (16)$$

где

$$\hat{S}(\mathbf{k}_{\parallel}) = - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \exp(-i\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}_{ij}) \quad (17)$$

есть решеточная сумма членов дипольного взаимодействия, а \mathbf{k}_{\parallel} представляет собой тангенциальную (в плоскости решетки) проекцию волнового вектора падающей волны. Поляризуемость одной частицы в таком массиве может быть

выражена как

$$\mathbf{P}_i = \alpha \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \alpha_{eff} \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i), \quad \alpha_{eff} = \alpha(1 - \hat{S}(\mathbf{k}_{||})\alpha)^{-1}. \quad (18)$$

Когда все поляризации известны, сечение экстинкции массива частиц

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_0^* \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \mathbf{P}_j) \quad (19)$$

является полезной величиной для определения положения и ширины резонанса. Для решетки с большим числом частиц N

$$C_{ext} = 4\pi N k \text{Im}(P/E_0). \quad (20)$$

Можно отметить, что поляризуемость массива дипольных частиц существенно отличается от поляризуемости одиночной частицы и обладает резонансами двух типов. Первый - это резонанс, унаследованный от отдельной частицы, а второй - коллективный резонанс, который возникает, когда выражение $|\hat{S}(\mathbf{k}_{||})\alpha - 1|$ достигает минимума. Авторы [16] продемонстрировали, что, изменяя расстояние между частицами серебра радиусом 50 и 100 нм, можно успешно покрыть весь видимый диапазон частот резонансными пиками (рисунок 3). Резонансы оказывались очень узкими и возникали на длинах волн, близких к расстояниям между частицами. Наиболее узкие резонансы получены для одномерных цепочек при нормальном падении света с поляризацией, перпендикулярной оси массива. Интересно, что достаточно узкие пики могут быть достигнуты в массивах частиц размером 30 нм и более. Сужение коллективного резонанса и его сдвиг можно объяснить с помощью модели Друде для диэлектрической проницаемости частиц. Подставляя

$$\alpha = \frac{-A}{\omega - \omega_p + i\gamma}, \quad (21)$$

где ω_p - частота плазмона для отдельной частицы, а γ - ширина резонанса в

уравнении (18), приближенно находим

$$P \approx \frac{-AE_o}{\omega - \omega_p + i\gamma + AS} = \frac{-AE_o}{\omega - \{\omega_p - \text{Re}(AS)\} + i\{\gamma + \text{Im}(AS)\}}. \quad (22)$$

Действительная часть S имеет пик, когда длина волны приближается к расстоянию между частицами D , в то же время мнимая часть переходит от положительных значений к отрицательным. Когда $\text{Im}(S)$ отрицательна и достигает локального минимума, сумма $\{\gamma + \text{Im}(AS)\}$ также минимальна, поэтому самый резкий пик соответствует длине волны, которая немного больше интервала между наночастицами. Резкий рост S при $\lambda = D$ соответствует открытию нового дифракционного канала, когда все частицы в массиве излучают когерентно. Это явление известно как аномалия Рэля. Появление резкого резонанса при несколько меньшей энергии соответствующей $\min(\{\gamma + \text{Im}(AS)\})$ обычно называют аномалией Фано-Вуда. Мы детально рассмотрим их в последующих разделах.

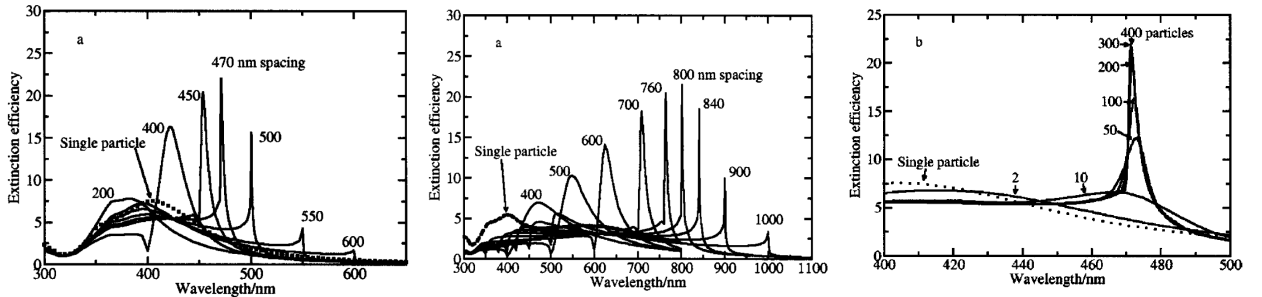


Рисунок 3 – Левая и центральная панели: Спектры экстинкции наночастиц серебра радиусом 50 и 100 нм в одномерной цепочке, состоящей из 400 частиц. Возбуждение плоской волны, вектор поляризации и волновой вектор перпендикулярны цепи. Правая панель: Спектры экстинкции одномерной цепочки из наночастиц радиусом 50 нм с длиной цепочки от 10 до 400 элементов. Расстояние между частицами 470 нм. Изображения взяты из работы [16].

МДД не только позволяет рассчитывать поля в системах дипольных частиц, его также используют для получения распределения полей вблизи более крупных частиц произвольной формы, которые представлены в виде сетки поляризуемых точек. Обычно при анализе сходимости метода отмечают, что точное значение $|E|^2$ на границе сложного объекта примерно в 2-3 раза

больше, чем предсказанное МДД с шагом пространственной сетки 1 нм. На расстоянии 5 нм от границы разница становится практически незначительной, и, таким образом, SERS-усиление занижается менее чем на один порядок. Хао и др. [13] проанализировали электромагнитные поля уединенных частиц с наиболее распространенными формами и сообщили о максимальном коэффициенте усиления 3000-4000 ($|E|^2$) для треугольной призмы, наностержня и сфероида с геометриями, обеспечивающими дипольный резонанс около 700 нм. В то же время сфера с большим радиусом 90 нм также имеет резонанс на 700 нм, но максимальное значение $|E|^2$ составляет всего 25. Исходя из общих соображений, можно сделать вывод, что резонансы на большей длине волны должны обеспечивать более высокий коэффициент усиления из-за повышения добротности металла $Q = \frac{\epsilon'^2}{\epsilon''}$ и, соответственно, длины распространения плазмона. В то же время, чем крупнее частица, тем значительнее радиационное затухание. Эти два фактора достигают баланса при некотором сравнительно небольшом размере частицы.

Следом за одиночными частицами значительный интерес исследователей вызывают металлические димеры и агрегаты. В результате многочисленных исследований было показано, что наиболее значительное усиление происходит между частицами, когда расстояние разделения составляет 1-2 нм. К сожалению, классическая электродинамика верна только для расстояний между частицами более 2 нм. Даже ограничивая расчеты этим расстоянием, было продемонстрировано, что димеры обеспечивают максимальную интенсивность $|E|^2$, по крайней мере, на порядок выше, чем у изолированной частицы. Например, димер двух сфер серебра размером 36 нм характеризуется двумя резонансами: квадрупольным при $\lambda = 430$ нм и дипольным при $\lambda = 520$ нм. Соответствующие коэффициенты усиления по интенсивности составляли 3500 и 11000, и их следует сравнить с резонансным усилением, равным 100 для одиночной сферы. Как и следовало ожидать, для димеров треугольных призм усиление было еще больше. Дипольный резонанс для возбуждения, поляризованного вдоль оси центров частиц, был смещен с 645 до 932 нм и обеспечивал максимальное усиление 53000 непосредственно между частицами (рисунок 4). Резонансы в

других поляризациях смещались по частоте незначительно и, как сообщалось, имели примерно такой же фактор ЭМ усиления, как если бы рассмотрению подлежали уединенные призмы.

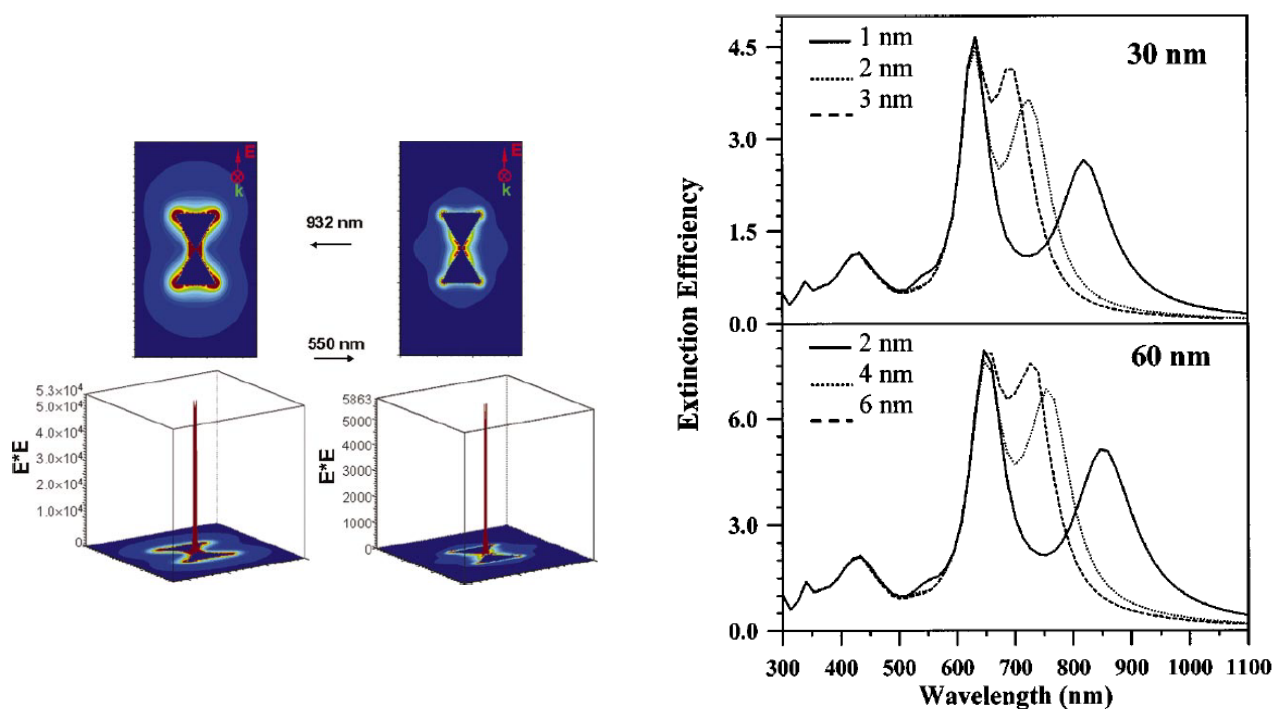


Рисунок 4 – Левая панель: контуры интенсивности поля вокруг димера из призм в конфигурации «вершина к вершине», изображенные в плоскости, проходящей через центры двух частиц. Возбуждение плоской волной с длиной волны 932 и 550 нм, поляризация указана на схеме в правом верхнем углу картинок. Правая панель: усредненные по ориентации спектры экстинкции для димеров призм в конфигурации «вершина к грани» с различным расстоянием между частицами. Верхняя часть - призма имеет толщину 6 нм, длину края 30 нм и усечена у вершин на 1 нм, нижняя часть - призма толщиной 12 нм, имеет длину края 60 нм и усечена у вершин на 2 нм. Результаты расчета МДД. Изображения взяты из работы [13].

Другое важное наблюдение заключается в том, что по мере того, как расстояние между частицами димера становится больше, дипольный резонанс с самой большой длиной волны смещается к меньшим длинам волн, очевидно, стремясь к резонансу отдельной частицы. Также было показано, что коэффициент усиления зависит от размера частиц и приблизительно зависит от d/a , где d - расстояние между частицами, а a - размер частицы. Изменяя размер и форму треугольной призмы (обрезая углы), можно также изменять положение и высоту резонансных пиков. Дипольный резонанс с поляризацией вдоль оси

центров частиц оказался наиболее чувствительным к изменению размеров и формы во всех исследованных системах.

Довольно подробный анализ зависимости резонансной длины волны от расстояния или размеров контактного слоя между двумя золотыми частицами можно найти в работе [17]. К сожалению, исследование проводилось с помощью методов классической электродинамики и не предполагало никаких квантовых поправок для межчастичных расстояний менее 2 нм. Эти исследования показали, что SERS-детектирование одиночных молекул может быть достигнуто в таких димерных системах, хотя молекулы должны быть расположены непосредственно внутри промежутков 1-2 нм для наиболее сильного возбуждения. Исследователи также продемонстрировали, что при сближении частиц и образовании гантелеподобного соединения возникает множество резонансных пиков, которые покрывают весь спектр излучения в области 500-1400 нм (см. рисунок 5).

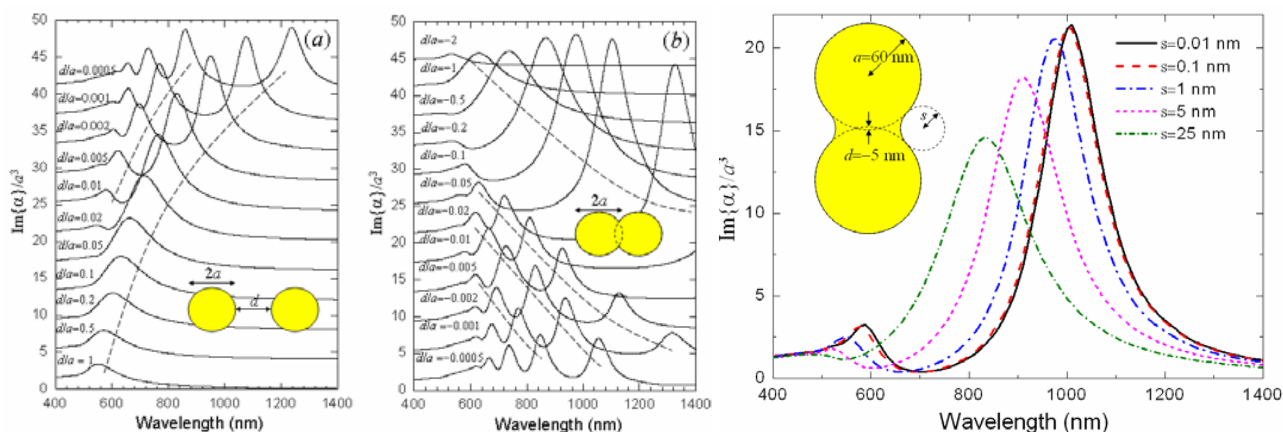


Рисунок 5 – Левая панель: (а) Зависимость от длины волны возбуждения мнимой части поляризуемости димера, образованного двумя Au сферами (радиус $a = 60$ нм), для различных межчастичных расстояний d (см. схему). Приложенное электрическое поле поляризовано вдоль межчастичной оси. (б) То же, что (а) но для частицы, состоящей из двух перекрывающихся сфер ($d < 0$). Пунктирные кривые показывают изменение положения резонанса. Правая панель: Зависимость мнимой части поляризуемости димера-гантели со сглаженной формой контакта от длины волны для сфер радиусом $a = 60$ нм и параметра перекрытия $d = -5$ нм. Соединение сглаживается тороидальной поверхностью внутреннего радиуса s , как показано на вставке. Изображения взяты из работы [17].

Другой популярной темой, связанной с локализованными поверхност-

ными плазмонами, является определение резонансов и коэффициента усиления одиночной наночастицы вблизи плоской поверхности. Чирачи и др. [18] показали важность модели нелокальной диэлектрической проницаемости при рассмотрении расстояний 2 нм и менее между наночастицей и металлической пленкой. Хотя любая локальная модель подразумевает, что все заряды расположены в бесконечно тонком поверхностном слое, фактическое распределение зарядов отличается от указанного из-за принципа запрета Паули и силы Кулона. Эти два эффекта приводят к отталкиванию электронов и могут быть учтены при гидродинамическом описании электронного газа внутри наночастицы и металлического слоя. Обозначая токи \mathbf{J} , можно записать уравнение дополненной модели Друде

$$\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{J}) + (\omega^2 + i\gamma\omega) \mathbf{J} = \frac{i\omega\omega_p^2}{4\pi} \mathbf{E} \quad (23)$$

где β - скорость звука в Ферми-вырожденной плазме электронов проводимости. Согласно этой модели продольная диэлектрическая проницаемость становится нелокальной, т.е. становится зависимой от волнового вектора, в то время как распределение плотности заряда ограничено слоем с длиной экранирования Томаса-Ферми $\lambda_{TF} \propto \beta/\omega_p$. Это неизбежно приводит к меньшему усилению, чем для чисто локальной модели. Исследования показывают, что локальная модель приводит к усилению поля в 4 раза большему, чем результат, предсказанный гидродинамической моделью, которая полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями. Более того, фактическая резонансная длина волны оказывается меньшей по сравнению с резонансной длиной волны в локальной модели. Электромагнитное поле экспоненциально затухает от поверхности металла и ограничивается слоем толщиной λ_{TF} . Очень важно отметить, что все расчеты и эксперименты проводились с р-поляризованной плоской волной, падающей под углом 75° к нормали (рисунок 6). Это достойное особого внимания исследование подтверждает, что моделирование электромагнитных проблем в сложных средах с локальными параметрами материала является правильным подходом, когда все характерные размеры и расстояния превышают 2 нм.

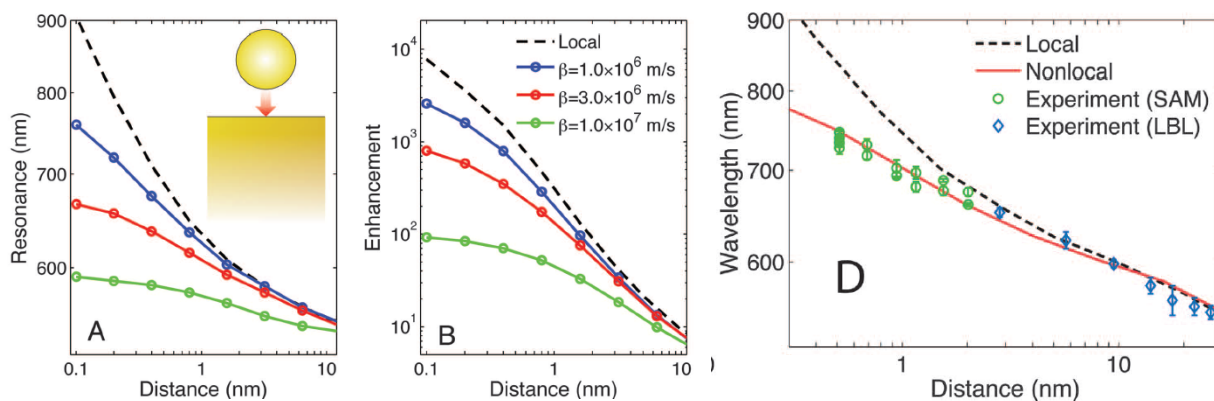


Рисунок 6 – Левая и центральная панели: сравнение зависимостей резонансной длины волны и коэффициента усиления поля от расстояния между наночастицей Au радиусом 30 нм и пленкой Au толщиной 300 нм. Пунктирная линия обозначает прогноз локальной модели Лоренца-Друде, а сплошные линии обозначают результаты, полученные с использованием нелокальной модели. Расчеты приведены для угла падения плоской волны в 75° . Отметим, что в отсутствие нелокальных эффектов максимальная длина волны рассеяния как минимум на $\sim 15\%$ больше. Нелокальность также ограничивает максимальный коэффициент усиления. Правая панель: Сравнение экспериментальных измерений с численными результатами при скорости звука $\beta = 1,27 \times 10^6$ м/с показывает справедливость модели нелокальности. Согласие демонстрирует, что гидродинамическая модель - мощный инструмент, включающий в рассмотрение квантовые эффекты в системах, размеры которых много больше атомарных. Изображения взяты из работы [18].

Другое исследование ГКРС в системе наночастица на металлическом зеркале было описано в [19]. Достаточно удаленные друг от друга наночастицы золота размером 35 нм были равномерно распределены поверх толстого (200 нм) слоя золота с разделительной пленкой из диоксида кремния толщиной в 3 нм. Разреженное покрытие наночастицами подложки было необходимо для изучения эффектов SERS, в которых преобладает взаимодействие уединенных наночастиц со слоем металла, и устранения дополнительных горячих точек, возникающих при образовании димеров и конгломератов наночастиц. Лазер с апертурой 15° использовался для возбуждения молекул тионина, покрывающих наночастицы и подложку. Как было показано в статье, коэффициент усиления сильно зависит от угла падения, а максимальное усиление достигается при угле падения $55-60^\circ$. Поэтому для моделирования пучка с нормальным падением использовалась плоская волна под углом 15° , в то время как при других

условиях моделируемые и фактические углы падения совпадали. Как и в случае димерной конфигурации, заметный коэффициент усиления был достигнут, когда поляризация поля имела большую нормальную к плоскости составляющую, создавая таким образом эффективный диполь из наночастицы и ее изображения. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов представлено на рисунке 7. Здесь коэффициент усиления рассчитывался как модуль электрического поля накачки в четвертой степени, усредненный по поверхности на расстоянии 1 нм от металлической сферы. Основной пик комбинационного рассеяния был обнаружен при рамановском сдвиге на 480 см^{-1} от частоты накачки, поэтому разница частот относительно мала по сравнению с длиной волны лазера 633 нм. Простое сравнение зависимостей коэффициента усиления и числа зарегистрированных рамановских сигналов в секунду от угла падения демонстрирует очень хорошее согласие. Максимум усиления достигается при основном угле 60° , когда падающая и отраженная волны конструктивно интерферируют. С уменьшением угла уменьшается и нормальная составляющая поля, а при больших углах фаза отраженного луча не совпадает с фазой падающего луча. Важность наличия компоненты поля, перпендикулярной плоскости поверхности, может быть доказана путем сравнения s- и p-поляризованных лучей. Было обнаружено, что интенсивность SERS при угле 60° в 6 раз больше, чем при нормальном падении в p-поляризации, в то время как интенсивность s-поляризации практически нечувствительна к изменению угла. Ожидаемо было обнаружено, что коэффициент усиления и измеренные интенсивности ГКРС сильно зависят от толщины разделительного слоя. Авторы подчеркивают, что наиболее эффективное возбуждение резонансов может быть достигнуто при использовании разделительных слоев с меньшей диэлектрической проницаемостью. Большие коэффициенты усиления связаны в основном с модами в зазорах между наночастицами и металлической пленкой, в то время как возбуждение и рассеяние распространяющихся плазмон-поляритонов на поверхности металлической пленки может обеспечить дополнительное усиление, когда на подложке адсорбируется больше частиц.

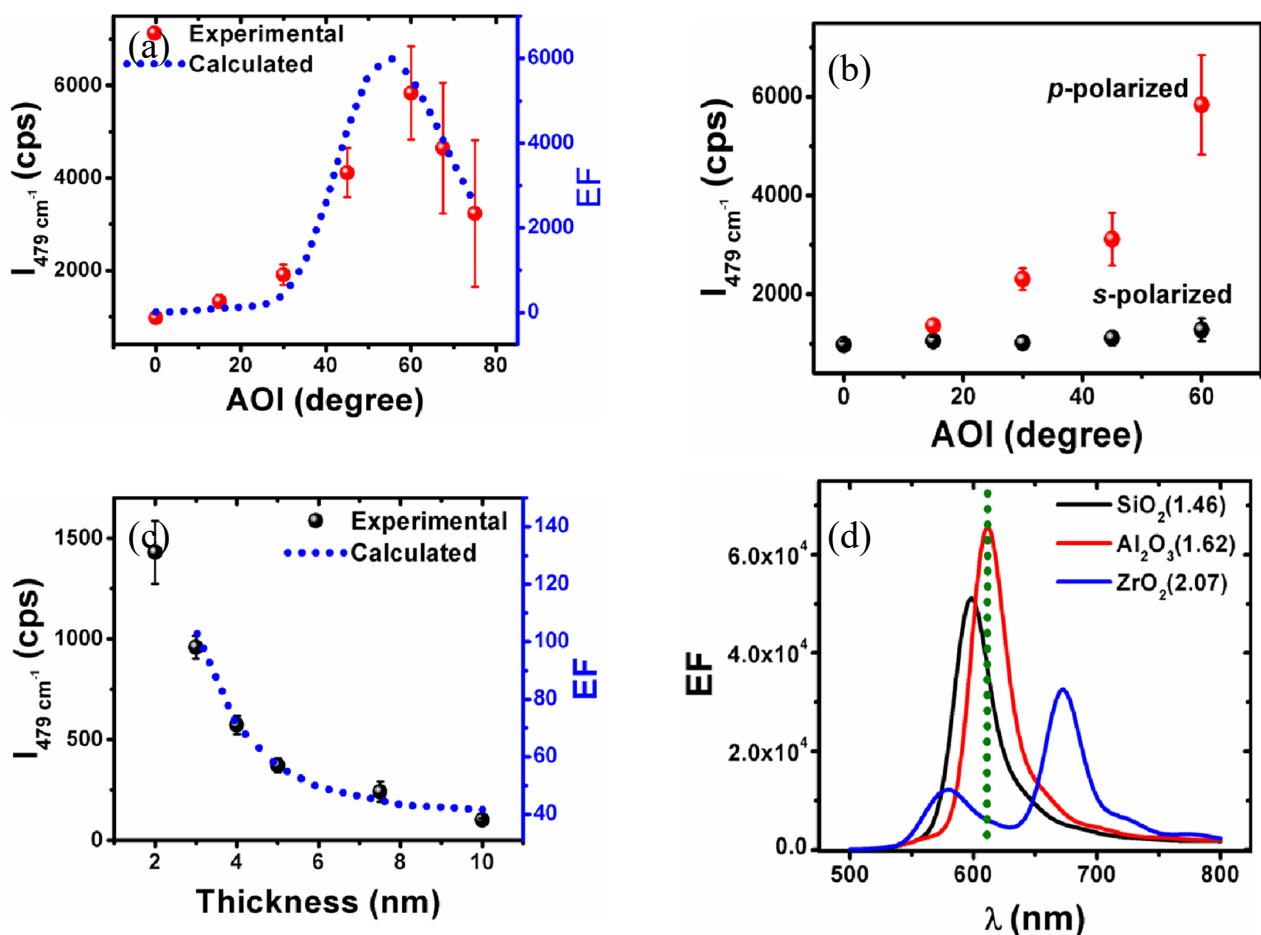


Рисунок 7 – Панель (а): Сравнение экспериментальных интенсивностей ГКРС для рамановского сдвига 479 cm^{-1} по сравнению с усредненными по поверхности коэффициентами усиления для разных углов падения. Панель (b): зависимость интенсивности ГКРС от угла падения для двух поляризаций возбуждающего луча. Расчеты и измерения проводились для сферической наночастицы золота 35 нм на золотой пленке толщиной 200 нм, разделенных пленкой SiO₂ толщиной 3 нм. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны 633 нм. Панель (с): Сравнение измеренной интенсивности ГКРС для рамановского сдвига 479 cm^{-1} с расчетными коэффициентами усиления электромагнитного поля при изменяемой толщине разделительного слоя SiO₂. Результат для нормального угла падения света. Панель (d): Расчетные коэффициенты усиления для конфигурации «наночастица над металлическим зеркалом» со слоем-разделителем 2 нм (материалы и показатели преломления приведены на вставке) в зависимости от длины волны возбуждения. Расчеты проводились для угла падения 45° . Изображения взяты из работы [19].

1.2 Поверхностные плазмон-поляритоны

Поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) представляют собой волны поверхностной плотности заряда, которые распространяются по границе раздела металл-диэлектрик и сопровождаются сильно сжатыми электромагнитными полями. Первоначально Арнольд Зоммерфельд в 1899 году теоретически предсказал существование электромагнитных волн с амплитудой, быстро спадающей с удалением от границы. Он назвал их поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ).

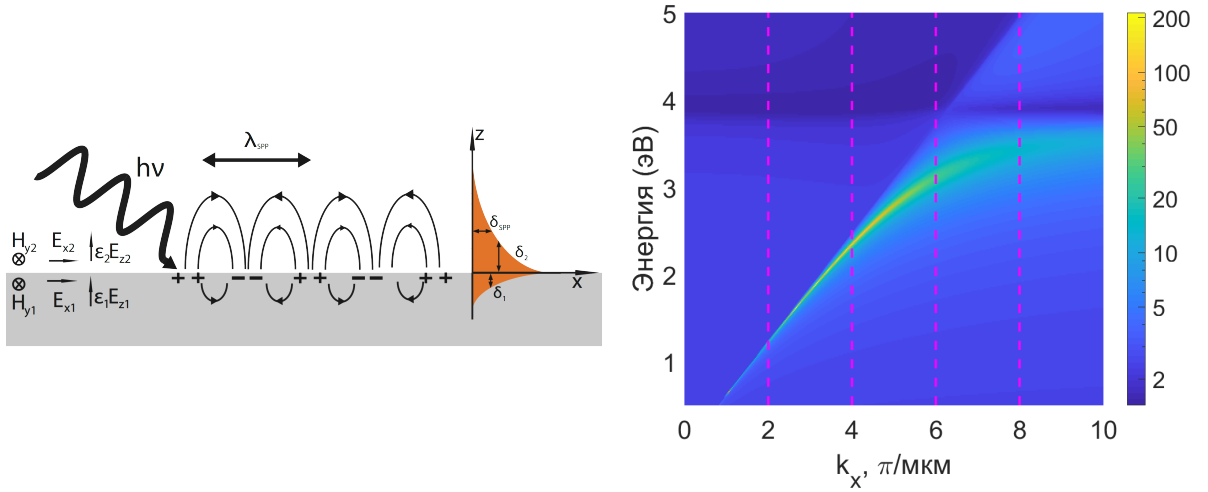


Рисунок 8 – Левая панель: схематическое изображение ППП, демонстрирующее, что ППП - это экспоненциально затухающая электромагнитная волна в р-поляризации, связанная с волной зарядовой плотности на границе раздела диэлектрик-металл. Правая панель: спектральная норма матрицы рассеяния вычисленной для границы воздух-серебро. Большие значения нормы соответствуют поверхностному плазмонному резонансу. Отметим, что дисперсия ППП находится ниже светового конуса в воздухе $\omega = ck$. Пунктирными линиями пурпурного цвета показаны границы четных зон Бриллюэна, возникающих при наложении условия периодичности $p = 1\mu m$ (k_x , эквивалентные Γ -точке).

Для описания ППП следует рассмотреть плоскую р-поляризованную волну, падающую на границу раздела металл-диэлектрик. Уравнения Максвелла гармонической по времени волны можно привести к виду волнового уравнения:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (24)$$

Мы предполагаем, что граница раздела материалов представляет собой плоскую поверхность $z = 0$, и поэтому диэлектрическая проницаемость является кусочно-непрерывной функцией z : $\varepsilon(z < 0, \omega) = \varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon(z > 0, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$. Запишем выражения для компонент вектора электрического поля в областях $z < 0$ и $z > 0$, обозначая области соответственно $j = 1, 2$:

$$E_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} \exp(ik_x x - i\omega t) \exp(ik_z z) \quad (25)$$

Тангенциальная составляющая волнового вектора k_x является сохраняющейся величиной, и нормальная составляющая k_z должна быть найдена из уравнения

$$k_{j,z}^2 = \varepsilon_j k^2 - k_x^2, \quad k = \frac{\omega}{c} \quad (26)$$

Все существующие в материалах заряды уже учтены при использовании соответствующих диэлектрических проницаемостей. В отсутствие свободных зарядов запишем:

$$\nabla \mathbf{D} = 0 \Leftrightarrow k_x E_{j,x} + k_{j,z} E_{j,z} = 0. \quad (27)$$

Комбинируя эти уравнения с граничными условиями

$$E_{1,x} = E_{2,x}, \quad \varepsilon_1 E_{1,z} = \varepsilon_2 E_{2,z}, \quad (28)$$

получим

$$\varepsilon_1 k_{2,z} = \varepsilon_2 k_{1,z}. \quad (29)$$

Наконец, закон дисперсии ППП имеет вид

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (30)$$

Нормальная составляющая волнового вектора определяется выражением

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} k^2. \quad (31)$$

Решение с экспоненциально убывающим полем существует, если только $k_{j,z}$ является мнимым, а k_x - действительным. Волны с мнимой компонентой волнового вектора принято называть эванесцентными. Таким образом, мы приходим к условию существования плазмона:

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0, \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0. \quad (32)$$

Металлы, такие как золото, серебро и медь, имеют большую отрицательную действительную часть диэлектрической проницаемости и относительно небольшую мнимую часть в оптическом диапазоне. Было обнаружено, что ППП действительно может быть возбужден на границе между такими металлами и диэлектриками. Например, используя формулу $L_{SPP} = \frac{1}{2\text{Im}(k_x)}$, можно оценить длину распространения ППП. На границе серебро-воздух при возбуждении красным светом она равна 60 мкм, а электромагнитное поле затухает в воздушном слое толщиной 400 нм.

Подчеркнем, что ППП характеризуется экспоненциально убывающим электромагнитным полем в обоих направлениях от границы раздела. Это общее свойство поверхностных состояний, поскольку локализация вблизи некоторой границы как раз означает отсутствие излучения в дальнее поле. Тем не менее возникает проблема возбуждения таких мод. К счастью, было разработано множество методов возбуждения ППП. Среди наиболее популярных - возбуждение эванесцентной волной в системе диэлектрик - воздушный зазор - металл при условии нарушенного полного внутреннего отражения в диэлектрике (конфигурация Отто), возбуждение на нижней границе металла в системе диэлектрик - тонкая металлическая пленка - воздух (конфигурация Кречмана) или возбуждение нано локализованными рассеивателями и излучателями [20]. Метод, который в рамках этой работы стоит выделить особенно, - это возбуж-

дение ППП с помощью периодической решетки. Исследования металлических и диэлектрических решеток начались гораздо раньше, чем целенаправленное изучение распространяющихся поверхностных плазмонов, но в конечном итоге эти два эффекта оказались чрезвычайно связаны друг с другом. Вуд [21] был первым, кто сообщил о резких спектральных особенностях, которые можно было наблюдать при падении р-поляризованного света на металлические дифракционные решетки. Такое специфическое для периодических структур поведение теперь называют аномалиями Вуда. Вскоре лорд Рэлей [22, 23] предложил связать эти особенности с открытием каналов дифракции, когда возникающая дифрагированная волна распространяется вдоль поверхности решетки. Условия открытия нового дифракционного канала можно оценить по формуле

$$\sin(\theta_m) = \sin(\theta_i) + m\lambda/d, \quad (33)$$

где θ_m и θ_i - угол под которым виден дифракционный максимум и угол падения, m - порядок дифракции.

Это объяснение подходило только к одному из двух видов аномалий, обнаруженных Вудом в спектре дифракционных решеток. В 1936 году Стронг [24] установил, что в решетках с одинаковым периодом, но сделанных из разных материалов, некоторые из аномалий Вуда возникают при различных частотах падающего излучения. Только в 1941 г. Фано [25] представил новое теоретическое исследование, которое дополнило объяснение Рэля и легло в основу современной теории дифракционных решеток и периодических систем. Фано показал, что физика решетки богаче, чем предполагалось ранее, и сообщил о двух видах аномалий: «резкая» аномалия или «край интенсивности», который возникает при выполнении условия Рэля, и «диффузная» аномалия, которая смещена в красную область относительно первой и «состоит из минимума и максимума интенсивности». Применяя дискретное преобразование Фурье к профилю решетки, он продемонстрировал, что тангенциальная компонента волнового вектора k_x падающей волны связывается с векторами обратной решетки $G_x^g = \frac{2\pi}{p}g$, $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Он явно указал резонанс-

ный знаменатель в поведении диффузной аномалии $\frac{1}{k_x + G_x^g - k'_{res} - ik''_{res}}$, где k_{res} есть комплексный волновой вектор ППП, в случае неглубокой решетки он определяется уравнением (30). Именно в этой работе был получен закон дисперсии (30), поэтому Фано стоит считать первооткрывателем плазмон-поляритонов. Диффузные аномалии, названные аномалиями Фано, вызваны плазмоном, гибридизованным на металлической решетке. Экспоненциально затухающая волна, необходимая для возбуждения ППП, возникает при условии $|k_x + G_x^g| > k_0$. Когда $|k_x + G_x^g|$ приближается к k_{res} , происходит возбуждение плазмона. Следует отметить, что геометрия решетки, особенно глубина канавок и параметр скважности, сильно влияют на добротность и длину распространения ППП. Являясь пределом бесконечно мелкой решетки, плоская поверхность не обеспечивает никакого связывания с фотонным континуумом вне металла, в то время как глубокая решетка имеет сильно изрезанную и увеличенную в площади металлическую поверхность, что приводит к излучению в дальнее поле, изменению закона дисперсии ППП и появлению дополнительной мнимой части k_{res} . Это утверждение будет тщательно исследовано в главе, посвященной результатам настоящей работы.

1.3 Методы расчета коэффициента усиления рамановского рассеяния

ГКРС возможен благодаря двум типам усиления: электромагнитному и химическому. Первый не зависит от молекул анализируемого вещества, за исключением учета их ориентации в пространстве. Химический коэффициент усиления связан с созданием химических связей аналит-субстрат, которые сдвигают резонансные энергии молекул и могут изменять тензор поляризуемости молекул по сравнению с теми же молекулами в свободном пространстве. В то время как вычисление химического усиления все еще является источником противоречий среди исследователей, ЭМ коэффициент усиления зачастую считается основным физическим явлением, стоящим за ГКРС. Самая простая и наиболее распространенная теоретическая оценка ЭМ коэффициента усиления представлена четвертой степенью амплитуды электрического поля

$|E(\omega_i)|^4$. Она не учитывает рамановский сдвиг частоты, ориентацию молекул и специфику поляризуемости. Опираясь на выводы и рассуждения из [26], далее мы представляем более строгий подход к вычислению коэффициента усиления и обсуждаем его применимость.

Классический подход к комбинационному рассеянию можно представить формулой поляризуемости на рамановской частоте ω_R под воздействием локального поля на частоте накачки ω_i :

$$\mathbf{p}_R = \hat{\alpha}_R(\omega_i, \omega_R) \mathbf{E}_{loc}, \quad (34)$$

где $\hat{\alpha}_R(\omega_i, \omega_R)$ есть тензор рамановской поляризуемости молекулы. Возбужденный диполь колеблется с частотой ω_R и излучает в дальнюю зону. При наличии неоднородной среды локальное электромагнитное поле представляет собой сумму падающей и отраженной (рассеянной) волн. Более того, рамановское излучение также модифицируется окружающей средой, которая представима как распределенная антенна, переизлучающая сигнал от диполя. Получение коэффициента усиления локального поля есть наиболее простая задача: после того, как проблема рассеяния ЭМ волны с амплитудой \mathbf{E}_{Inc} была решена и распределение поля $\mathbf{E}_{loc}(\omega_i, \mathbf{r})$ было получено, можно записать

$$F_{Loc}(\omega_i, \mathbf{r}) = \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega_i, \mathbf{r})|^2}{|\mathbf{E}_{Inc}|^2}. \quad (35)$$

Как обсуждалось ранее, металлические подложки и наночастицы обладают замечательным свойством удерживать сильные электромагнитные поля в небольших приповерхностных областях и, таким образом, усиливать падающее поле. Расположенные близко к металлической поверхности молекулы существенно изменяют свою диаграмму направленности $dP_{Rad}/d\Omega$, то есть угловое распределение мощности излучения. Более того, полная мощность излучения в сложной среде отличается от таковой в открытом пространстве. Это означает, что один и тот же диполь \mathbf{p} , помещенный в разные места, излучает более или менее интенсивно в зависимости от электромагнитных свойств окружа-

ющего пространства. Это наблюдение было сделано Парселлом [27] в 1946 году. В соответствии с законом сохранения энергии, чем выше интенсивность излучения, тем больше затухание диполя в отсутствие внешнего источника энергии. Радиационный коэффициент усиления излучения следует определять как отношение мощности излучения в нетривиальном окружении к мощности в свободном пространстве:

$$F_{\text{Rad}}(\omega_R) = P_{\text{Rad}}/P_0. \quad (36)$$

Поскольку сама задача об излучении диполя в неоднородном пространстве может быть довольно сложна, мы используем оптическую теорему взаимности (ОТВ). Для двух диполей \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 , расположенных в точках с координатами $\mathbf{r}_{1,2}$, электрические поля $\mathbf{E}_{1,2}$, производимые этими диполями, связаны соотношением [28]

$$\mathbf{p}_1 \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1) = \mathbf{p}_2 \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2). \quad (37)$$

Эта теорема приводит к значительному упрощению, если задачу расчета дипольного излучения заменить проблемой вычисления поля от некоторой пришедшей из дальней зоны волны. Предположим, нам нужно рассчитать излучение диполя \mathbf{p}_1 в дальнюю зону в направлении (θ, ϕ) . Поместим второй диполь в точку \mathbf{r}_2 так, чтобы радиус-вектор расстояния от первого диполя до второго \mathbf{r}_{12} был направлен в интересующем нас направлении. Теперь мы можем выбрать два направления, перпендикулярных вектору \mathbf{r}_{12} , например, в сферической системе координат это могут быть орты $\mathbf{e}_{s=\theta, \phi}$. Выбирая второй диполь параллельным одному из этих векторов, запишем

$$p_2 \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_1) \mathbf{e}_s = \mathbf{p}_1 \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1). \quad (38)$$

Если расстояние между диполями было принято достаточно большим $r_{12} \gg \lambda$, электрическое поле второго диполя можно аппроксимировать плоской волной.

Дальнее поле осциллирующего диполя равно

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{k^2 \exp(ikr)}{r^3} [[\mathbf{p}, \mathbf{r}], \mathbf{r}]. \quad (39)$$

В случае, если оба диполя расположены в свободном пространстве, поле второго диполя в месте расположения первого диполя равно

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1) = \frac{k^2 \exp(ikr_{12})}{r_{12}} p_2 \mathbf{e}_s. \quad (40)$$

Теперь учтем, что в неоднородной среде локальное поле второго диполя изменяется. Обозначив локальное поле, возбуждаемое в точке \mathbf{r}_1 \mathbf{e}_s -поляризованной плоской волной единичной амплитуды, как $\mathbf{E}^s(\theta, \phi)$, получаем \mathbf{e}_s - проекцию поля излучения первого диполя:

$$E_\theta = \frac{k^2 \exp(ikr_{12})}{r_{12}} \mathbf{p}_1 \mathbf{E}_s. \quad (41)$$

Сравнивая это выражение с формулой дипольного излучения в свободном пространстве, получим выражение для радиационного коэффициента усиления:

$$F_{\text{Rad}}(\omega_R, \theta, \phi) = (|\mathbf{p}_1 \mathbf{E}^{s_1}|^2 + |\mathbf{p}_1 \mathbf{E}^{s_2}|^2) / p_1. \quad (42)$$

Здесь \mathbf{E}^s - поля в месте расположения диполя \mathbf{p}_1 , возбуждаемые внешней плоской волной с поляризацией вдоль \mathbf{e}_s и единичной амплитудой, падающей под углами θ и ϕ . Важно отметить, что радиационное усиление сильно зависит от поляризации диполя. При определенных условиях наличие какой-либо структуры вблизи диполя приводит к различию F_{Rad} на 2-3 порядка для двух перпендикулярных поляризаций. Более того, общая мощность излучения может быть даже уменьшена по сравнению с мощностью в свободном пространстве (рисунок 9).

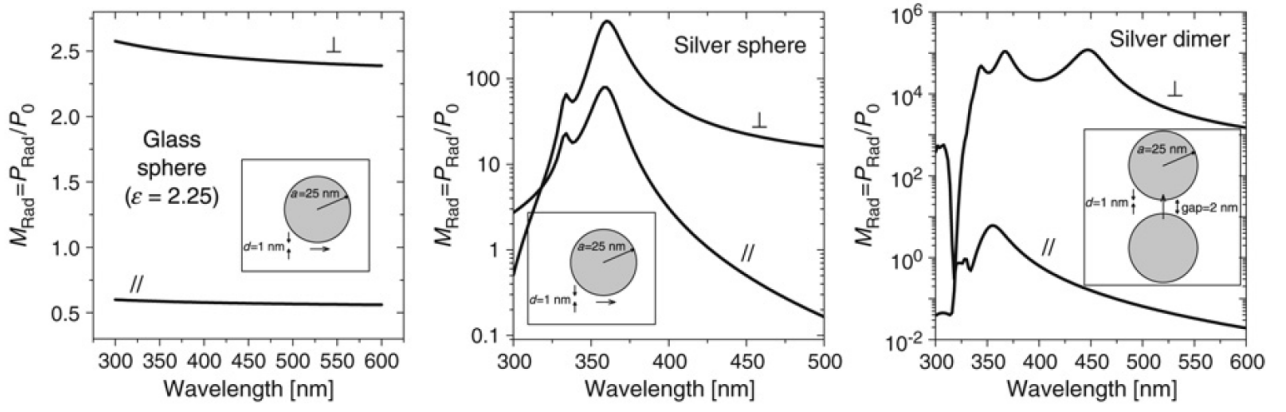


Рисунок 9 – Зависимость усиления излучения от длины волны, $M_{Rad} = P_{Rad}/P_0$ для диполя, перпендикулярного или параллельного сферической поверхности наночастицы. Примеры модификации дипольного излучения в воздухе на расстоянии $d = 1$ нм от стеклянной сферы (левая панель), серебряной сферы (центральная панель) или в зазоре димера серебра (правая панель). M_{Rad} характеризует, насколько больше (или меньше) энергии излучается в дальнем поле по сравнению с тем же диполем в свободном пространстве. Большие улучшения (~ 470) предсказываются на основном резонансе ($\lambda = 360$ нм) серебряной сферы, наибольшее усиление получено для димера, $\sim 10^5$ при $\lambda = 448$ нм. Изображения взяты из [26].

Итоговый коэффициент усиления сигнала ГКРС является произведением локального и радиационного коэффициентов усиления. Для регистрации неполяризованного рамановского сигнала при обратном рассеянии имеем:

$$F = F_{Loc}(\omega_i)F_{Rad}(\omega_R, \theta = 0) = F_{Loc}(\omega_i)(|\mathbf{e}_p \mathbf{E}^x(\omega_R)|^2 + |\mathbf{e}_p \mathbf{E}^y(\omega_R)|^2). \quad (43)$$

Для двух наиболее распространенных случаев поляризационных тензоров молекул можно дополнительно упростить эти уравнения. Для изотропной поляризации $\mathbf{p} = \alpha_R \mathbf{E}_{Loc}$ запишем

$$F = |\mathbf{E}_{Loc}(\omega_i)|^2 |\mathbf{E}^X(\omega_R)|^2 + |\mathbf{E}_{Loc}(\omega_i) \mathbf{E}^Y(\omega_R)|^2, \quad (44)$$

а для молекул с заданной осью поляризации $\mathbf{p} = \alpha_R(\mathbf{E}_{Loc} \mathbf{e}_p) \mathbf{e}_p$

$$F = |\mathbf{e}_p \mathbf{E}_{Loc}(\omega_i)|^2 |\mathbf{e}_p \mathbf{E}^X(\omega_R)|^2 + |\mathbf{e}_p \mathbf{E}_{Loc}(\omega_i)|^2 |\mathbf{e}_p \mathbf{E}^Y(\omega_R)|^2. \quad (45)$$

Хотя многие анализы, используемые в экспериментах ГКРС, характеризуются

одноосным тензором поляризации, ориентация самих молекул в большинстве случаев может считаться случайной. Поэтому для приемлемого согласия с экспериментально полученным коэффициентом усиления достаточно рассчитать верхний предел F в заданной поляризации детектирования \mathbf{e}_s как

$$F = |\mathbf{E}_{\text{Loc}}(\omega_i)|^2 |\mathbf{E}^s(\omega_R)|^2, \quad (46)$$

или для случая детектирования в обеих поляризациях $\mathbf{e}_{s_{1,2}}$

$$F = |\mathbf{E}_{\text{Loc}}(\omega_i)|^2 |\mathbf{E}^{s_1}(\omega_R)|^2 + |\mathbf{E}_{\text{Loc}}(\omega_i)|^2 |\mathbf{E}^{s_2}(\omega_R)|^2. \quad (47)$$

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ. ФУРЬЕ-МОДАЛЬНЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР.

Исследуемая нами структура представлена на рисунке 10. Периодическая 1D решетка из нанополосок SiO_2 выращена на подложке SiO_2 и покрыта слоем серебра толщиной 80 нм. Здесь и далее мы будем называть расстояние между границей подложки и верхней границей диэлектрических полосок высотой решетки (также высотой полосок или высотой нанонитей) h . Период структуры принят равным $p = 1$ мкм, а ширина нанополосок - $a = p/2$. Мы предполагаем, что молекулы аналита являются точечными объектами, равномерно покрывающими структуру на некотором расстоянии d от ее поверхности. В последующих численных расчетах расстояние d принималось равным 1 нм, если не указано иное.

Хотя в реальном эксперименте (с результатами которого в дальнейшем будет проведено сравнение) накачка была сформирована в виде гауссова пучка, и сигнал комбинационного рассеяния собирался в некотором телесном угле, мы проанализируем случай возбуждения плоской волной нормального падения и предположим, что сигнал комбинационного рассеяния также собирается с полярным углом $\theta = 0$. Такое упрощение значительно сокращает необходимое для расчета время и ресурсы компьютерной памяти. Порядок вычислений следующий. Следуя методу расчета SERS коэффициента усиления [29] для каждой заданной высоты диэлектрических полосок, мы моделируем рассеяние плоской ЭМ волны на интересующей нас структуре. Энергия волны выбирается равной либо $\omega_i = 1165$ мэВ (1064 нм), что соответствует излучению накачки, либо $\omega_R \in [1050, 950]$ мэВ для моделирования радиационного усиления рамановского сигнала в соответствии с теоремой взаимности. Мы вычисляем распределения электромагнитного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в плоскости, перпендикулярной направлению полосок, а затем выбираем геометрическое место точек, равноудаленных на расстояние d от фактической поверхности наноструктуры. Затем мы вычисляем коэффициент усиления $F(\mathbf{r})$ как произведение интенсивностей

электромагнитного поля, полученных на частотах накачки и комбинационного рассеяния. Наконец, коэффициент усиления интегрируется по поверхности элементарной ячейки (UCS=«unit cell surface»). Эта величина и будет мерой интегрированного коэффициента усиления для данного набора параметров наноструктуры по сравнению с сигналом ГКРС от аналогичного слоя молекул, расположенного в вакууме.

$$F^{int} = \int_{UCS, d=1nm} |\mathbf{E}(\omega_i, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega_R, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (48)$$

Все представленные здесь расчеты были выполнены с использованием Фурье

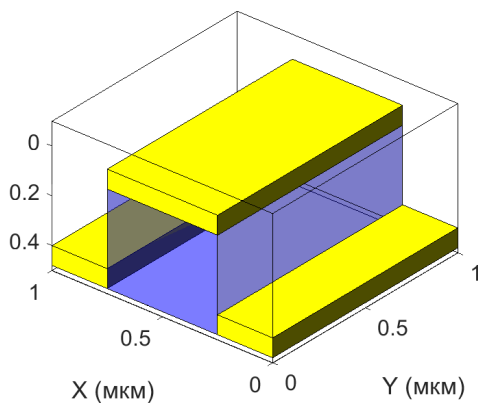


Рисунок 10 – Элементарная ячейка исследуемой структуры с высотой решетки $h = 400$ нм. Желтым обозначен слой серебра толщиной 80 нм, прозрачным синим обозначена диэлектрическая полоска из SiO_2 . Сверху структура окружена воздухом, снизу находится SiO_2 подложка.

модального метода (ФММ) с адаптивным пространственным разрешением [30, 31], ввиду его высокой точности и эффективности при численном моделировании периодических структур. Кратко рассмотрим основные особенности этого метода, следуя работе [32]. Для применения ФММ необходимыми условиями являются периодичность или однородность моделируемой структуры в двух направлениях и возможность разбить систему на набор слоев с трансляционной инвариантностью вдоль третьей оси. В каждом слое составляющих материалов диэлектрическая проницаемость определяется локальной (т.е. зависящей только от положения) функцией $\varepsilon(\mathbf{r})$. Метод работает не только в прямоугольных координатах $O\bar{x}^1\bar{x}^2\bar{x}^3$, так что для более общего подхода сформулируем процедуру в косоугольной системе:

$$\begin{aligned}
x &= \bar{x}^1 = x^1 + x^2 \sin \zeta + x^3 \sin \chi \cos \xi, \\
y &= \bar{x}^2 = x^2 \cos \zeta + x^3 \sin \chi \sin \xi, \\
z &= \bar{x}^3 = x^3 \cos \chi
\end{aligned}
\tag{49}$$

Имея два направления периодичности x_1 и x_2 и полагая структуру инвариантной относительно любых трансляций вдоль третьей оси,

$$\begin{aligned}
\epsilon^{\alpha\beta}(x^1 + mP^1, x^2 + nP^2, x^3) &= \epsilon^{\alpha\beta}(x^1, x^2, x^3), \\
\mu^{\alpha\beta}(x^1 + mP^1, x^2 + nP^2, x^3) &= \mu^{\alpha\beta}(x^1, x^2, x^3),
\end{aligned}
\tag{50}$$

воспользуемся известной теоремой Блоха и представим решения уравнений Максвелла для электрического и магнитного полей в виде:

$$\{E, H\}_\alpha(x^1, x^2, x^3) = \exp(ik_1x^1 + ik_2x^2)\{e, h\}_\alpha(x^1, x^2, x^3), \tag{51}$$

$$\{e, h\}_\alpha(x^1 + n_1P_1, x^2 + n_2P_2, x^3) = \{e, h\}_\alpha(x^1, x^2, x^3), \quad n_{1,2} \in \mathbb{Z} \tag{52}$$

Здесь $\alpha = 1, 2, 3$, $\{E, H\}_\alpha$ - это проекция электрического или магнитного поля на направление x^α , k_0 - модуль волнового вектора падающего излучения, $k_1 = k_0 n_0 \sin \theta \cos \phi$, $k_2 = k_0 n_0 \sin \theta \cos(\phi + \zeta)$ - тангенциальные компоненты волнового вектора внутри структуры в косоугольной геометрии (Рис. 11).

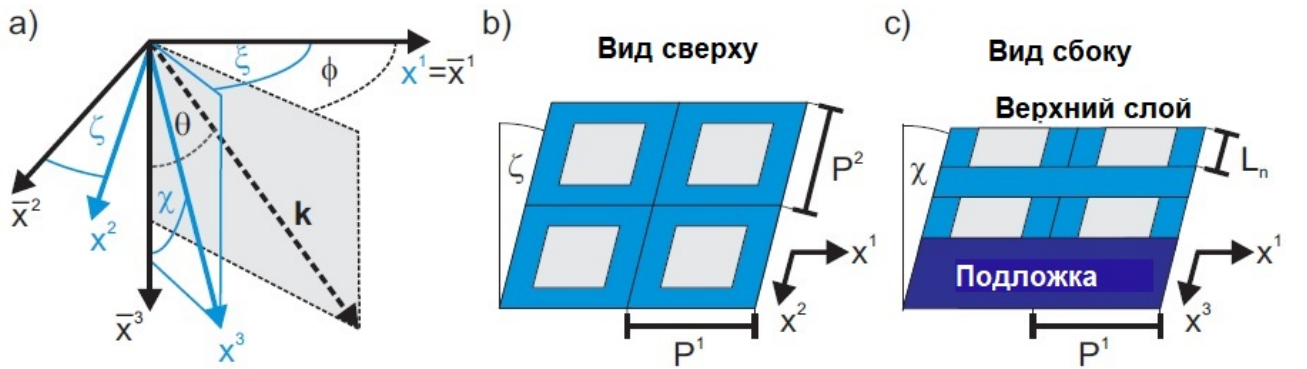


Рисунок 11 – Изображение модельной периодической структуры (b, c) и сопряженной с ней косоугольной системы координат (a).

Подставим электромагнитные поля в виде (52) в уравнения Максвелла

($\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$ обозначает полностью антисимметричный символ Леви-Чивиты):

$$\epsilon^{\alpha\beta\gamma} \partial_\beta E_\gamma = ik_0 \mu^{\alpha\beta} H_\beta \quad (53)$$

$$\epsilon^{\alpha\beta\gamma} \partial_\beta H_\gamma = -ik_0 \epsilon^{\alpha\beta} E_\beta \quad (54)$$

Например, для ротора магнитного поля при $\alpha = 1$ имеем:

$$ik_2 h_3 + \partial_2 h_3 - \partial_3 h_2 = -ik_0 \sum_\beta \epsilon^{1\beta} e_\beta \quad (55)$$

Применив преобразование Фурье для периодических внутри элементарной ячейки функций e, h и ϵ, μ , получим систему дифференциальных уравнений, следующих из (54)

$$\begin{aligned} (k_2 + G_{2n})H_{3mn} + i\partial_3 H_{2mn} &= -k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\epsilon}_{mn,pq}^{1\alpha} E_{\alpha pq} \\ -i\partial_3 H_{1mn} - (k_1 + G_{1m})H_{3mn} &= -k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\epsilon}_{mn,pq}^{2\alpha} E_{\alpha pq} \\ (k_1 + G_{1m})H_{2mn} - (k_2 + G_{2n})H_{1mn} &= -k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\epsilon}_{mn,pq}^{3\alpha} E_{\alpha pq}. \end{aligned} \quad (56)$$

Аналогично, ротор электрического поля при Фурье-преобразовании распадается на систему уравнений:

$$\begin{aligned} (k_2 + G_{2n})E_{3mn} + i\partial_3 E_{2mn} &= k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\mu}_{mn,pq}^{1\alpha} H_{\alpha pq} \\ -i\partial_3 E_{1mn} - (k_1 + G_{1m})E_{3mn} &= k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\mu}_{mn,pq}^{2\alpha} H_{\alpha pq} \\ (k_1 + G_{1m})E_{2mn} - (k_2 + G_{2n})E_{1mn} &= k_0 \sum_{\alpha,p,q} \hat{\mu}_{mn,pq}^{3\alpha} H_{\alpha pq}. \end{aligned} \quad (57)$$

Здесь мы обозначили Фурье-образы полей и материальных параметров следу-

ющим образом:

$$\begin{aligned}
 U_{\alpha mn}(x^3) &= \frac{1}{P^1 P^2} \int_V u_\alpha(x^1, x^2, x^3) \exp(-iG_{1m}x^1 - iG_{2n}x^2) dx^1 dx^2, \\
 \hat{\sigma}_{mn,pq}^{\alpha\beta}(x^3) &= \frac{1}{P^1 P^2} \int_V \sigma^{\alpha\beta}(x^1, x^2, x^3) \times \\
 &\quad \times \exp(-i(G_{1m} - G_{1p})x^1 - i(G_{2n} - G_{2q})x^2) dx^1 dx^2.
 \end{aligned} \tag{58}$$

$G_{\alpha m} = 2\pi m/P^\alpha$ - вектор обратной решетки по направлению α , V - объем ячейки периодичности. В дальнейшем будем обозначать $k_\alpha + G_{\alpha n} = K_{\alpha n}$.

Как видно, разложения выполнены по полному базису функций. Для численного моделирования используется усеченный вариант преобразования Фурье, который проводится по ограниченному числу гармоник. Разложение в ряд Фурье кусочно-непрерывной функции (такой, как тензоры ϵ и μ на границе двух сред) представляет собой плохо сходящийся к заданной функции ряд, который к тому же обладает неустранимыми артефактами вблизи разрывов функции, известными как феномен Гиббса. Для решения этой проблемы (напомним, что в правых частях полученной системы уравнений стоит Фурье-образ непрерывных на границе индукций полей) применяются так называемые правила факторизации Ли [33], разработанные специально для Фурье-преобразований подобного рода. В случае, когда требуется взять Фурье-преобразование от произведения f двух функций g и h , имеющих разрывы в одних и тех же точках, причем произведение этих функций заведомо непрерывно в этих точках, вычисления нужно проводить по схеме

$$\vec{f} = [g^{-1}]^{-1} \vec{h} \quad \text{вместо} \quad \vec{f} = [g] \vec{h}. \tag{59}$$

В этих обозначениях вектора \vec{f} , \vec{h} есть вектора Фурье-амплитуд в усеченном базисе, а $[g]$ и $[g^{-1}]$ являются квадратными матрицами, которые возникают при взятии дискретного преобразования Фурье от произведения функций gf .

Теперь необходимо избавиться от Фурье-гармоник продольной x^3 компоненты полей. Для этого воспользуемся выкладками, полученными в работе [34]. Определим новые тензорные выражения, сопоставляя блочные матрицы

$\tilde{\epsilon}$, $\tilde{\mu}$ с блочными 3×3 матрицами $\hat{\epsilon} = \{\hat{\epsilon}_{mn,pq}^{\alpha\beta}\}$, $\hat{\mu} = \{\hat{\mu}_{mn,pq}^{\alpha\beta}\}$ по правилу:

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon^{11} - \epsilon^{13}(\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{31} & \epsilon^{12} - \epsilon^{13}(\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{32} & \epsilon^{13}(\epsilon^{33})^{-1} \\ \epsilon^{21} - \epsilon^{23}(\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{31} & \epsilon^{22} - \epsilon^{23}(\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{32} & \epsilon^{23}(\epsilon^{33})^{-1} \\ (\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{31} & (\epsilon^{33})^{-1}\epsilon^{32} & (\epsilon^{33})^{-1} \end{pmatrix}, \quad (60)$$

аналогичное выражение записывается для тензора магнитной проницаемости. Теперь, используя эти выражения, запишем уравнения распространения гармоник поперечных компонент полей вдоль оси x^3 :

$$-i\partial_3 \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{E}}_{\parallel} \\ \vec{\mathcal{H}}_{\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{N}}(\tilde{\mu}, \tilde{\epsilon}) & -\vec{\mathcal{L}}(\tilde{\mu}, \tilde{\epsilon}) \\ \vec{\mathcal{L}}(\tilde{\mu}, \tilde{\epsilon}) & \vec{\mathcal{N}}(\tilde{\mu}, \tilde{\epsilon}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{E}}_{\parallel} \\ \vec{\mathcal{H}}_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (61)$$

Выражение 61 — цель всех сделанных нами преобразований, основная формула, в которой мы очередной раз для простоты ввели компактные обозначения, а именно:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{N}}(A, B) &= \begin{pmatrix} -A^{23}\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1 B^{31} & A^{23}\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1 B^{32} \\ A^{13}\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_2 B^{31} & -A^{13}\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2 B^{32} \end{pmatrix}, \\ \hat{\mathcal{L}}(A, B) &= \frac{1}{k_0} \begin{pmatrix} -k_0^2 A^{21} - \mathbf{K}_1 B^{33}\mathbf{K}_2 & -k_0^2 A^{22} + \mathbf{K}_1 B^{33}\mathbf{K}_1 \\ k_0^2 A^{11} - \mathbf{K}_2 B^{33}\mathbf{K}_2 & k_0^2 A^{12} - \mathbf{K}_2 B^{33}\mathbf{K}_1 \end{pmatrix}, \\ (\mathbf{K}_\alpha)_{mn,pq} &= (k_\alpha + G_{\alpha n})\delta_{mp}\delta_{nq}. \end{aligned} \quad (62)$$

К тому же:

$$\vec{\mathcal{F}}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{E}}_{\parallel} \\ \vec{\mathcal{H}}_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathcal{E}}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{E}}_1 \\ \vec{\mathcal{E}}_2 \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathcal{H}}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{H}}_1 \\ \vec{\mathcal{H}}_2 \end{pmatrix}. \quad (63)$$

Каллиграфический вектор $\vec{\mathcal{U}}_\alpha$ состоит из Фурье-амплитуд проекций ЭМ полей на ось x^α , полученных по формуле (58).

Поскольку мы предполагаем трансляционную инвариантность вдоль оси x^3 , матрица в правой части дифференциального уравнения (61), определяющая распространение волн в среде, постоянна внутри каждого отдельного слоя

структуры, а значит, решение стоит искать в простейшем виде

$$\lambda \vec{\mathcal{F}}_{\parallel} = \mathcal{M} \vec{\mathcal{F}}_{\parallel}. \quad (64)$$

Поля в n -ом слое структуры в этом случае примут вид

$$U_{\alpha}^{(n)}(x^1, x^2, x^3) = e^{ik_1 x^1 + ik_2 x^2 + i\lambda_n x^3} \sum_{p,q} U_{\alpha pq}^{(n)} e^{iG_{1p} x^1 + iG_{2q} x^2}. \quad (65)$$

Заметим, что мы пришли к задаче на собственные значения и собственные векторы матрицы \mathcal{M} , полученной из уравнений Максвелла с использованием Фурье-преобразования полей блоховского вида. Получившиеся решения уравнения называют модами Фурье-Блоха. Возрастание или убывание их амплитуды при распространении внутри структуры обусловлено положительной или отрицательной мнимой частью собственных значений, которые мы обозначим $\{\lambda_n^{\pm}\}$.

Пусть для численного решения задачи в усеченном пространстве Фурье было выбрано $(2N_1 + 1) \times (2N_2 + 1)$ гармоник. Соответственно, для векторов обратной решетки $G_{\alpha m} = 2\pi m/P^{\alpha}$ предполагается, что $m = 0, \pm 1, \dots, \pm N_{\alpha}$. Теперь запишем вид Фурье-гармоник в координатном пространстве:

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathcal{E}}_{\parallel}(x^3) \\ \mathcal{H}_{\parallel}(x^3) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\parallel}^{+} & \mathcal{E}_{\parallel}^{-} \\ \mathcal{H}_{\parallel}^{+} & \mathcal{H}_{\parallel}^{-} \end{pmatrix}}_{\equiv \mathcal{F}_{\parallel}} \begin{bmatrix} \exp(i\Lambda^{+} x^3) & 0 \\ 0 & \exp(i\Lambda^{-} x^3) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{A}^{+} \\ \vec{A}^{-} \end{pmatrix}. \quad (66)$$

Вектора \vec{A}^{\pm} представляют собой набор коэффициентов, определяющих комплексную амплитуду гармоник в точке $x^3 = 0$. Распространение волн, как видно, определяется экспоненциальными множителями. Λ^{\pm} - диагональная матрица из соответствующих элементов λ_n^{\pm} . Матрицы распространяющихся вдоль направления оси x^3 и обратно полей $\mathcal{H}_{\parallel}^{\pm}, \mathcal{E}_{\parallel}^{\pm}$ образуют матрицу \mathcal{F}_{\parallel} .

Можно добиться упрощения полученного уравнения на собственные значения. В частности, если положить, что $\varepsilon^{3\alpha}, \varepsilon^{\alpha 3}$ равны нулю для $\alpha \neq 0$, точно так

же, как и соответствующие компоненты магнитной проницаемости, то тензор $\hat{\mathcal{N}}$ становится равным нулю. Дифференциальное уравнение (61) теперь можно преобразовать к виду

$$(\lambda_n^\pm)^2 \vec{\mathcal{E}}_{\parallel n}^\pm = -\hat{\mathcal{L}}(\tilde{\mu}, \tilde{\varepsilon}) \hat{\mathcal{L}}(\tilde{\varepsilon}, \tilde{\mu}) \vec{\mathcal{E}}_{\parallel n}^\pm. \quad (67)$$

Здесь n отвечает различным собственным векторам и собственным значениям. Поэтому для простоты введем одну диагональную матрицу Λ с элементами $\lambda_n^+ = -\lambda_n^-$ и все соответствующие собственные вектора объединим в матрицу \mathcal{E}_{\parallel} . Магнитное поле при этом удовлетворяет

$$\mathcal{H}_{\parallel}^\pm = \pm \mathcal{H}_{\parallel}, \quad \mathcal{H}_{\parallel} = \hat{\mathcal{L}}(\tilde{\varepsilon}, \tilde{\mu}) \mathcal{E}_{\parallel} \Lambda^{-1}, \quad (68)$$

а матрица \mathcal{F}_{\parallel} предстает в виде

$$\mathcal{F}_{\parallel \text{ simple}} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\parallel} & \mathcal{E}_{\parallel} \\ \mathcal{H}_{\parallel} & -\mathcal{H}_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (69)$$

Можно продвинуться далее в вычислениях, если рассматривать преобразования координат вида $\partial \bar{x}^\alpha / \partial x^\beta = \text{const}$, а слои материала считать однородными и изотропными. В этом случае матрицы $\tilde{\varepsilon}$ и $\tilde{\mu}$ примут простой вид

$$\tilde{f}_{mn,pq}^{\alpha\beta} = \delta_{mp} \delta_{nq} \tilde{g}^{\alpha\beta} \times \begin{cases} f^{-1} & \text{для } \alpha = \beta = 3 \\ 1 & \text{для } \alpha = 3 \vee \beta = 3 \\ f & \text{иначе} \end{cases} \quad (70)$$

Используя такой вид тензоров материальных параметров в системе уравнений (64), можно обнаружить, что уравнения распадаются на независимые части для различных Фурье-гармоник:

$$(\lambda_{mn} + K_{1m} \tilde{g}^{13} + K_{2n} \tilde{g}^{23}) \begin{pmatrix} E_{1mn} \\ E_{2mn} \end{pmatrix} = -L_{mn} \begin{pmatrix} H_{1mn} \\ H_{2mn} \end{pmatrix}, \quad (71)$$

$$(\lambda_{mn} + K_{1m}\tilde{g}^{13} + K_{2n}\tilde{g}^{23}) \begin{pmatrix} H_{1mn} \\ H_{2mn} \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon}{\mu} L_{mn} \begin{pmatrix} E_{1mn} \\ E_{2mn} \end{pmatrix}, \quad (72)$$

причем 2×2 матрица L_{mn} определена как

$$L_{mn} = \frac{1}{k_0\varepsilon} \begin{pmatrix} -k_0^2\varepsilon\mu\tilde{g}^{21} - K_{1m}\tilde{g}^{33}K_{2n} & -k_0^2\varepsilon\mu\tilde{g}^{22} + K_{1m}\tilde{g}^{33}K_{1m} \\ k_0^2\varepsilon\mu\tilde{g}^{11} - K_{2n}\tilde{g}^{33}K_{2n} & k_0^2\varepsilon\mu\tilde{g}^{12} + K_{2n}\tilde{g}^{33}K_{1m} \end{pmatrix}. \quad (73)$$

Собственные значения λ_{mn} каждой Фурье-гармоники могут быть извлечены при подстановке уравнений (71,72) друг в друга:

$$(\lambda_{mn} + K_{1m}\tilde{g}^{13} + K_{2n}\tilde{g}^{23})^2 \begin{pmatrix} U_{1mn} \\ U_{2mn} \end{pmatrix} = -\frac{\varepsilon}{\mu} L_{mn}^2 \begin{pmatrix} U_{1mn} \\ U_{2mn} \end{pmatrix} \quad (74)$$

Здесь за $U_{\alpha mn}$ как обычно обозначены $E_{\alpha mn}$ и $H_{\alpha mn}$.

Поскольку матрица L_{mn}^2 диагональна удовлетворяет соотношению

$$-\frac{\varepsilon}{\mu} L_{mn}^2 = \left(\frac{K_{mn}^3}{g^{33}} \right)^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (75)$$

где K_{mn}^3 определен как

$$K_{mn}^3 = \left\{ g^{33} \left[k_0^2\varepsilon\mu - (K_{1m})^2 g^{11} - (K_{2n})^2 g^{22} - 2K_{1m}K_{2n}g^{12} \right] + \right. \\ \left. + (K_{1m}g^{13} + K_{2n}g^{23})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (76)$$

можно выписать явный вид собственных значений λ_{mn}^{\pm} :

$$K_{3mn}^{\pm} \equiv \lambda_{mn}^{\pm} = \frac{1}{g^{33}} \left[\pm K_{mn}^3 - (K_{1m}g^{13} + K_{2n}g^{23}) \right]. \quad (77)$$

Окончательно, приведем здесь аналитическое решение для полей:

$$E_{\alpha}^{(\beta,m,n,\pm)}(x^1, x^2, x^3) = e^{\beta\pm} e^{iK_{1m}x^1 + iK_{2n}x^2 + iK_{3mn}^{\pm}x^3}. \quad (78)$$

$e_{\alpha mn}^{\beta\pm}$ определяет поляризацию, это единичный вектор. Индекс β обозначает поляризацию волн.

Теперь, когда был определен алгоритм нахождения решений уравнений Максвелла в каждом отдельном слое, покажем, каким образом из них можно составить полное решение задачи рассеяния падающей волны. Определим матрицу рассеяния, как матрицу, связывающую амплитуды входящих в структуру и исходящих Фурье-гармоник

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \vec{A}_N^+ \\ \vec{A}_1^- \end{pmatrix}}_{\equiv |0\rangle} = \underbrace{\begin{pmatrix} S_{N1}^{++} & S_{NN}^{+-} \\ S_{11}^+ & S_{1N}^- \end{pmatrix}}_{\equiv S_{N1}} \underbrace{\begin{pmatrix} \vec{A}_1^+ \\ \vec{A}_N^- \end{pmatrix}}_{\equiv |I\rangle}. \quad (79)$$

Матрицу рассеяния можно получить из матрицы переноса с учетом граничных условий. Рассмотрим распространение волн вдоль оси x^3 на расстояние L . Амплитуды в точке x_0 и $x_0 + L$ связаны диагональной матрицей распространения, для каждой волны фаза будет зависеть от соответствующего собственного значения в уравнении (64).

$$\begin{bmatrix} \vec{A}_n^+(x_0^3 + L) \\ \vec{A}_n^-(x_0^3 + L) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \exp(i\Lambda_n^+ L) & 0 \\ 0 & \exp(i\Lambda_n^- L) \end{bmatrix}}_{\equiv \mathbb{P}_n(L)} \begin{bmatrix} \vec{A}_n^+(x_0^3) \\ \vec{A}_n^-(x_0^3) \end{bmatrix}. \quad (80)$$

Учет граничных условий проведем из соображений равенства тангенциальных компонент ЭМ полей на границе двух слоев с порядковыми номерами $n - 1$ и n :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\parallel n-1}^+ & \mathcal{E}_{\parallel n-1}^- \\ \mathcal{H}_{\parallel n-1}^+ & \mathcal{H}_{\parallel n-1}^- \end{pmatrix}}_{\equiv \mathcal{F}_{\parallel n-1}} \begin{pmatrix} \vec{A}_{n-1}^+ \\ \vec{A}_{n-1}^- \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\parallel n}^+ & \mathcal{E}_{\parallel n}^- \\ \mathcal{H}_{\parallel n}^+ & \mathcal{H}_{\parallel n}^- \end{pmatrix}}_{\equiv \mathcal{F}_{\parallel n}} \begin{pmatrix} \vec{A}_n^+ \\ \vec{A}_n^- \end{pmatrix}. \quad (81)$$

Амплитуды слева и справа от границы связаны матрицей перехода

$$\mathbb{T}_{n(n-1)} = \mathcal{F}_{\parallel n-1}^{-1} \mathcal{F}_{\parallel n}. \quad (82)$$

Полная матрица рассеяния будет являться продуктом последовательного пе-

ремножения полученной в предыдущем слое матрицы рассеяния с матрицей переноса, отвечающей прохождению через слой или переходу через границу раздела двух сред:

$$\mathbb{S}_{N1} = \mathbb{T}_{N(N-1)} * \mathbb{P}_{N-1}(-L_{N-1}) * \mathbb{T}_{(N-1)(N-2)} * \dots * \mathbb{P}_2(-L_2) * \mathbb{T}_{21} * \mathbb{S}_{11}, \quad (83)$$

где \mathbb{S}_{11} есть единичная матрица. Операция умножения матрицы переноса на матрицу рассеяния здесь определена как

$$\mathbb{X} * \mathbb{Y} = \begin{pmatrix} -\mathbb{W}_{11}^{-1}\mathbb{Y}_{11} & -\mathbb{W}_{11}^{-1}\mathbb{W}_{12} \\ \mathbb{Y}_{21} - \mathbb{Y}_{22}\mathbb{X}_{21}\mathbb{W}_{11}^{-1}\mathbb{Y}_{11} & \mathbb{Y}_{22}\mathbb{X}_{22} - \mathbb{Y}_{22}\mathbb{X}_{21}\mathbb{W}_{11}^{-1}\mathbb{W}_{12} \end{pmatrix} \quad (84)$$

В подложке и верхнем слое, мы предполагаем, периодичности нет, более того, обычно это изотропные материалы без поглощения. Однако, даже не накладывая таких ограничений, можно утверждать, что в полубесконечных пространствах подложки и верхнего слоя будут распространяться только те волны, собственные значения λ_n которых не имеют мнимой части, поскольку только они будут распространяться в среде без затухания. Такие моды называются открытыми каналами, их поля также описываются выражением (78).

Поскольку в большинстве экспериментов оптические спектры измеряются на расстояниях, много больших длины затухания эванесцентных полей, можно выделить так называемую малую матрицу рассеяния, отражающую связь только между открытыми каналами в подложке и в верхнем полупространстве. Квадраты модулей ее элементов, нормированные на вектор Поинтинга, представляют собой коэффициенты отражения и прохождения, наблюдаемые в экспериментах рассеяния. При этом поглощение в структуре определяется как разница между величиной падающего потока ЭМ поля и потоками отраженных, прошедших и дифрагированных волн.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

3.1 Спектры поглощения одномерно-периодической структуры при нормальном падении света и типы возникающих резонансов

Перед тем, как применить весь разработанный формализм для расчета коэффициента усиления, стоит попробовать сделать качественный прогноз, основанный на физических свойствах исследуемой наноструктуры. Поскольку нас интересуют сильные электромагнитные поля, возбуждаемые в точках нахождения молекул, мы сосредоточимся на поиске резонансов, ответственных за усиление поля. Резонансы также определяют распространение возбуждений вдоль поверхности структуры, что потенциально приводит к дополнительным вкладам соседних элементарных ячеек в интенсивность SERS при облучении гауссовым пучком. Интересующая нас структура является периодической и имеет металлические включения, поэтому, помимо локализованных плазмонов, в структуре существуют ППП и квазиволноводные моды, обладающие возможностью связываться с внешним излучением. Резонансное поведение отражается в совокупности процессов рассеяния структуры в виде полюса первого порядка $R/(\omega - \omega_{res})$ [35], поэтому локальные максимумы нормы матрицы рассеяния соответствуют частотам $\omega = \text{Re}(\omega_{res})$. Электромагнитные поля внутри структуры также характеризуются таким резонансным членом, вследствие чего вблизи резонансов наблюдается усиление поглощения.

Графики рассчитанных энергетических спектров поглощения представлены на рисунке 12. Расчеты спектров и полей 1D-периодических структур проводились с использованием $N_g = 151$ гармоники Фурье. На панели (а) можно обнаружить только две различимые моды, которые лишь слегка отклоняются от закона дисперсии электромагнитных волн в воздухе и SiO_2 . Эти дисперсионные кривые соответствуют ППП, распространяющимся на периодически модулированных границах раздела металл-воздух и металл-диэлектрик. При относительно небольшой высоте решетки зазор между металлическими

частями либо отсутствует ($h < 80$ нм), либо достаточно мал, чтобы обеспечить ближнепольную, т.е. с использованием преимущественно эванесцентных мод, связь плазмонов на верхнем и нижнем металлических слоях. В этом случае применима обычная формула для дисперсии ППП, вложенная в первую зону Бриллюэна:

$$k_{SPP} = k_x + G_x; \quad k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}. \quad (85)$$

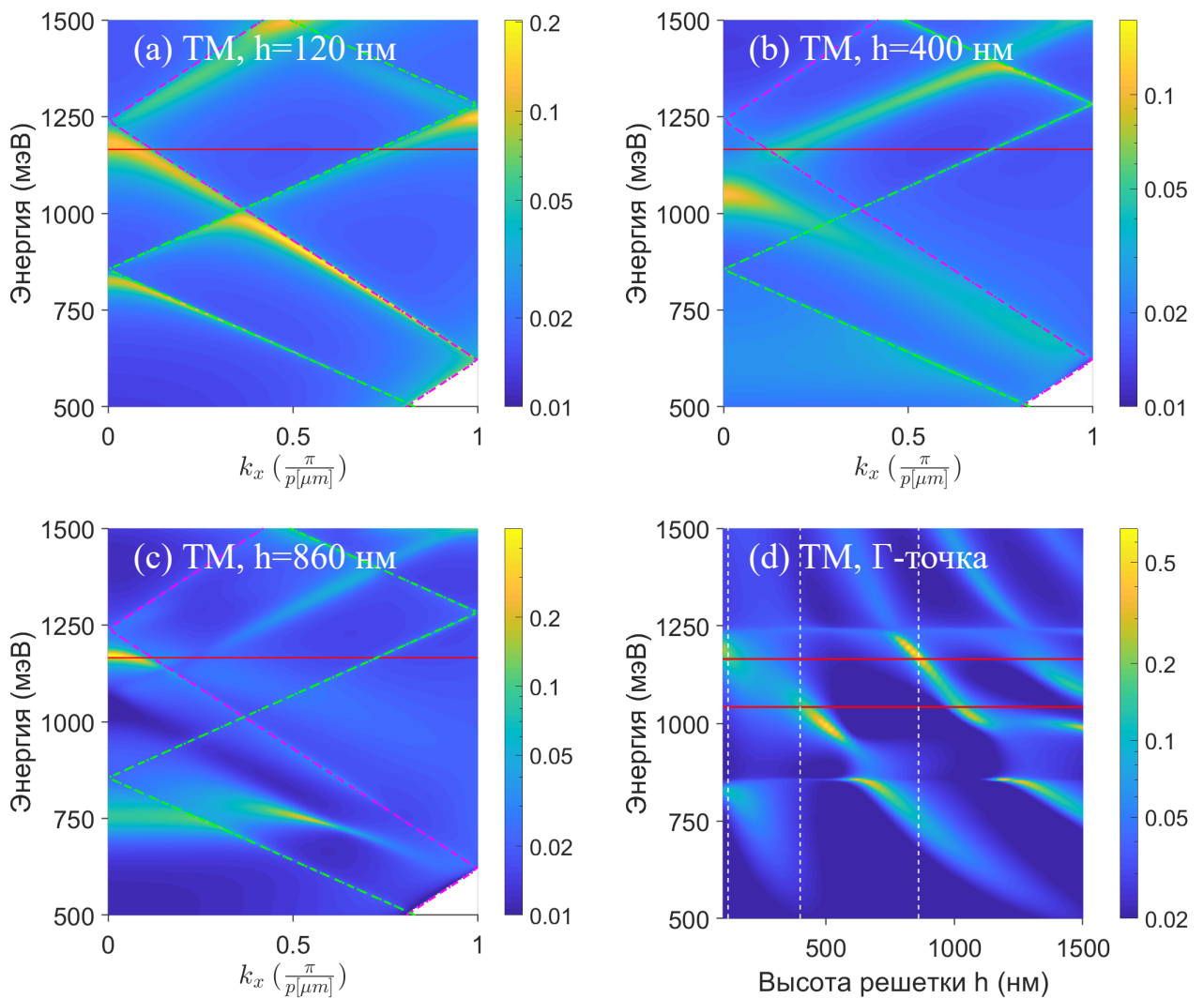


Рисунок 12 – Спектры поглощения для 1D структуры с периодом $p = 1$ мкм и высотой диэлектрических полосок $h = 120, 400$ и 860 нм - панели (а), (б), (в) соответственно. Повышенное поглощение отражает наличие резонансной моды. Панель (д) - Спектр поглощения для той же структуры при нормальном падении волны как функция высоты диэлектрических нанополосок. Белые пунктирные линии соответствуют высоте $h = 120, 400$ и 860 нм и приведены для удобства сравнения.

Можно отметить, что возбуждение резонанса на частоте накачки может быть достигнуто при относительно небольших углах падения, то есть при пространственно широких гауссовых пучках возбуждения. В то же время, для получения заметного вклада резонансных мод на частоте комбинационного рассеяния могут потребоваться углы сбора сигнала до 10-15 градусов. Чем больше высота решетки, тем ниже оказывается энергия верхней моды, достигая частот рамановского сигнала при высоте 400 нм. Определенно, уравнение (85) не может быть использовано для описания резонансных мод при больших высотах h . Эволюцию энергии этой моды в Γ -точке с высотой полосок можно проследить на панели (d) рисунка 12: дисперсионная кривая начинается при энергии 1200 мэВ на высоте $h = 100$ нм и доходит до 700 мэВ при 1000 нм, пересекая уровень открытия дифракции в подложку при 860 мэВ. В следующих параграфах мы продемонстрируем, что такая зависимость от высоты нанополосок обусловлена связью ППП, возникающих на верхнем и нижнем металлических слоях, через моды Фабри-Перо модулированного диэлектрического слоя. Верхний и нижний слои с металлическими включениями в этой геометрии играют роль отражателей вертикального резонатора. Моды Фабри-Перо можно легко отличить от резонансных мод металлических подсистем, поскольку последние должны демонстрировать независимые от толщины решетки усиление поля и поглощение. Можно сделать вывод, что негибридизованные резонансные моды металлических подсистем оказываются слабее по сравнению с образующимися модами Фабри-Перо и вносят вклад в фоновое усиление. Спектры поглощения показывают, что в диапазоне высот 100-1000 нм максимумы усиления ГКРС должны определяться двумя входными резонансами на частоте $\omega_i = 1165$ мэВ ($h = 100, 900$ нм) и одним выходным резонансом при $\omega_R \in [950, 1050]$ мэВ ($h = 500$ нм). Очень важно подчеркнуть, что при рамановском сдвиге в 100 мэВ простейшее приближение $|E(\omega_i)|^4$ для коэффициента усиления не в состоянии предсказать серединный пик $h = 500$ нм. Мы обнаружили, что эти 3 значения резонансной высоты хорошо согласуются с экспериментально измеренными высотами пиковых SERS-усилений для двумерной решетки с теми же геометрическими параметрами [8]. Можно возразить, что поглощение

- не лучшая физическая величина для оценки усиления, потому что поглощение определяется вкладом металла $\int \alpha_m(\mathbf{r})|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$, в то время как $\alpha(\mathbf{r})$ равен нулю в точках, где, как мы предполагаем, находятся молекулы. Тем не менее, все горизонтальные поверхности наноструктуры покрыты серебряными пленками, вертикальные резонансы Фабри-Перо в диэлектрических нанополосках также возникают между двумя слоями с металлическими включениями. Поэтому любое усиление поля в области локализации молекул должно сопровождаться усилением поля на металлических поверхностях.

3.2 Резонансы типа Фабри-Перо при нормальном падении света

В литературе можно найти оценки длины волны для резонанса Фабри-Перо с использованием модели простейшего резонатора $\lambda_{FP} = 2Ln_{\text{eff}}$ [36], где L - толщина резонатора, а n_{eff} - эффективный показатель преломления внутри полости. Такой подход не может привести к правильным результатам, поскольку он не учитывает ни зависящую от энергии фазу отражения, ни многообразие дифрагированных волн в модулированном слое. Чтобы получить более глубокое представление о модах Фабри-Перо, необходимо проанализировать моды промежуточного слоя воздух-диэлектрик. Здесь важно подчеркнуть, что с этого момента мы различаем два вида мод. Первые - это моды модулированного слоя, которые не зависят от толщины слоя или верхней и нижней частей структуры, распространяются и затухают вдоль оси z и описываются уравнением (78). Моды второго типа - это моды Фабри-Перо, которые формируются из мод модулированного слоя за счет отражения от границ слоя.

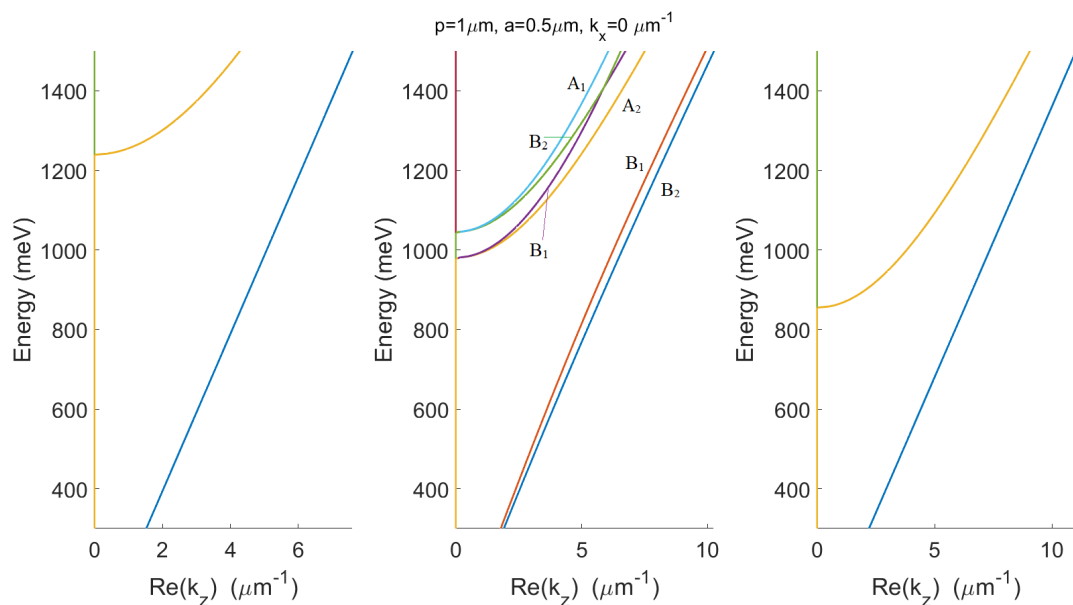


Рисунок 13 – k_z компоненты волновых векторов распространяющихся мод в верхнем слое (воздух), модулированном диэлектрическом слое ($\text{SiO}_2 + \text{воздух}$) и подложке (SiO_2). Появление новой моды с $\text{Re}(k_z) > 0$ означает открытие дифракционного канала. Маркировка (B), $A_{1,2}$ обозначает представления группы точечной симметрии C_{2v} , которые соответствуют полям мод.

На рисунке 13 показано, что при энергиях $\omega < 1000$ мэВ в структуре с периодом решетки $p = 1$ мкм существуют только две распространяющиеся в серединном слое моды (ТМ и ТЕ). В подложке и верхних слоях эти моды вырождены из-за изотропии и однородности материальных констант. Все вертикальные резонансы Фабри-Перо в модулированном диэлектрическом слое будут определяться этими двумя модами при энергии $\omega < 1000$ мэВ и условии достаточной высоты решетки, а именно $\exp(-2 \text{Im}(k_z)h) \ll 1$. Напротив, по мере приближения к открытию новых дифракционных каналов в промежуточном слое, в резонаторе должны появляться новые моды. Для мод резонатора, которые состоят преимущественно из вновь открытых дифрагированных мод, эффективный показатель преломления будет очень низким, так что зависимость усиления от высоты h при энергиях, близких к открытию дифракции, будет иметь широкие и удаленные друг от друга максимумы.

Согласно [37] резонансы Фабри-Перо, возникающие между двумя подси-

стемами \mathbb{A} и \mathbb{B} , удовлетворяют уравнению

$$\mathcal{M} |O^{\text{FP}}\rangle = 0, \quad \mathcal{M} = \begin{pmatrix} 1 & -\mathcal{P}S_{\text{du}}^{\mathbb{A}} \\ -\mathcal{P}S_{\text{ud}}^{\mathbb{B}} & 1 \end{pmatrix}, \quad (86)$$

где $S^{\mathbb{A},\mathbb{B}}$ есть матрицы рассеяния верхней и нижней подсистем, индексы u и d соответствуют волнам, идущим вверх (против оси z) и вниз (по направлению оси z). Индексы следует читать справа налево, так что ud есть отражение снизу вверх. \mathcal{P} - диагональная матрица распространения в промежуточном слое с элементами $\exp(ik_z L)$, L - толщина промежуточного слоя, $|O^{\text{FP}}\rangle$ - вектор, построенный из амплитуд d -волн на верхней границе структуры \mathbb{B} и амплитуд u -волн на нижней границе структуры \mathbb{A} . Для незамкнутых систем решения уравнения (86) могут существовать только при энергиях с ненулевой отрицательной мнимой частью из-за потерь на излучение и поглощение. Это определение можно изменить таким образом, чтобы в него входили только действительные энергии. Потребуем, чтобы m -ая мода Фабри-Перо $|O_d^{\text{FP}(m)}\rangle$ на нижнем интерфейсе до отражения являлась собственным вектором оператора полного цикла распространения внутри резонатора (отражение от нижнего интерфейса $S_{\text{ud}}^{\mathbb{B}}$ - распространение вверх \mathcal{P} - отражение от верхнего интерфейса $S_{\text{du}}^{\mathbb{A}}$ - распространение вниз \mathcal{P}). Его собственное значение α_m связано с шириной и силой резонанса:

$$\mathcal{P}S_{\text{du}}^{\mathbb{A}}\mathcal{P}S_{\text{ud}}^{\mathbb{B}} |O_d^{\text{FP}(m)}\rangle = |O_d^{\text{FP}(m)}\rangle \alpha_m, \quad S^{\mathbb{A}} \otimes S^{\mathbb{B}}(\omega) \sim \frac{1}{|1 - \alpha(\omega)|}. \quad (87)$$

Здесь $S^{\mathbb{A}} \otimes S^{\mathbb{B}}(\omega)$ обозначает матрицу рассеяния полной системы, состоящей из подсистем \mathbb{A} и \mathbb{B} . Собственные значения α матрицы Фабри-Перо (87) можно изобразить в виде кривой в трехмерном пространстве $\{\text{Re}(\alpha), \text{Im}(\alpha), \xi\}$, т.е. как комплексную функцию некоторого параметра ξ , например, энергии. Для наших целей уместней выбрать некоторую постоянную энергию и исследовать зависимость решений (87) от толщины резонатора. На рисунке 14 показано, что мода резонатора, определенная как собственный вектор оператора отражения внутри

резонатора, на самом деле присутствует на всех толщинах, но ее резонансная природа, то есть существенное усиление оптических свойств, проявляется только тогда, когда соответствующее собственное значение α приближается к единице. Количество резонансов в резонаторе зависит от количества слабо затухающих или незатухающих мод промежуточного слоя. При энергии 800 мэВ существуют только две заметные моды резонатора, в то время как при энергии 1150 мэВ уже 6 мод резонатора формируются из 6 открытых мод промежуточного слоя. Отражения на зеркалах резонатора связывают моды слоя между собой в моды резонатора с учетом симметрии структуры.

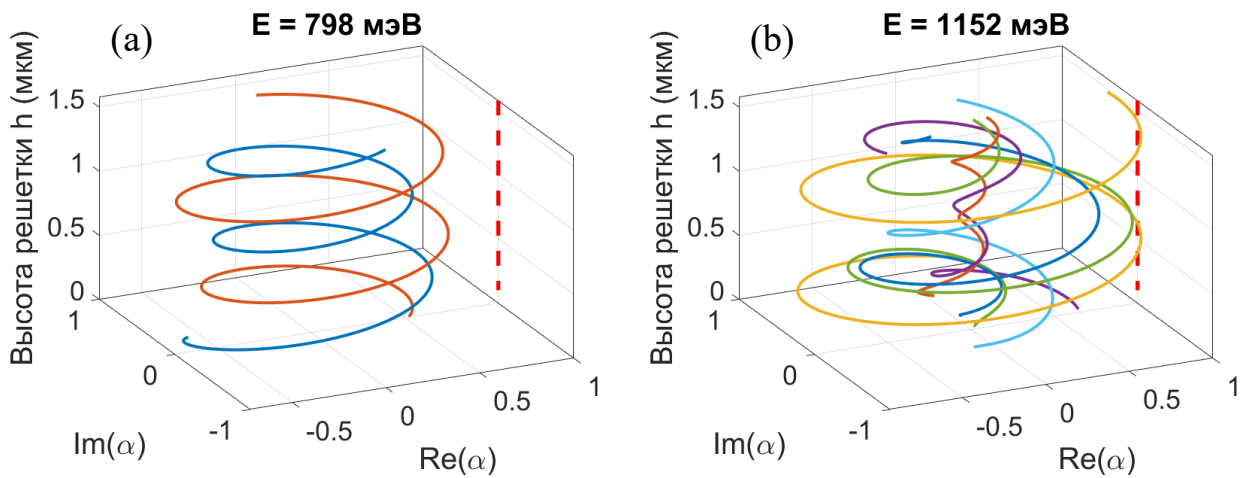


Рисунок 14 – Собственные значения матрицы Фабри-Перо в зависимости от высоты h для одномерной решетки с $p = 1$ мкм при энергии (a) $\omega = 798$ мэВ, и (b) $\omega = 1152$ мэВ, т.е. ниже и выше энергии открытия дифракции. Красным пунктиром обозначена прямая $\alpha = 1$.

Чтобы продемонстрировать, что моды различной симметрии не взаимодействуют друг с другом, проведем анализ с помощью методов теории групп. Поскольку моделируемая структура обладает одной осью вращения второго порядка вдоль оси z и двумя вертикальными зеркальными плоскостями xz и yz , моды срединного слоя, а также моды резонатора, должны рассматриваться как представления точечной группы симметрии C_{2v} . Выполняя операции симметрии \hat{A} принадлежащие C_{2v} над распределениями полей $\mathbf{E}^{\text{mode}}(\mathbf{r})$ мод, можно определить возникающие множители $\hat{A}\mathbf{E}^{\text{mode}}(\mathbf{r}) = \chi\mathbf{E}^{\text{mode}}(\mathbf{r})$, $\chi = \pm 1$, которые являются характерами соответствующих представлений в случае одномерной решетки. Отметим, что для случая двумерной решетки представления

не являются одномерными, и при преобразованиях симметрии моды переходят не сами в себя, а в другие моды, принадлежащие тому же представлению, но процедура определения представлений остается аналогичной. Действительно, было обнаружено (см. рисунок 15), что матрицы отражения имеют ненулевые элементы R_{ij} только в том случае, если моды i -го и j -го слоя обладают одинаковой симметрией. Матрица полного цикла внутри резонатора может быть выражена как прямая сумма 4 подматриц, соответствующих 4 неприводимым представлениям. Вот почему моды резонатора, являющиеся собственными векторами этих подматриц, также должны подчиняться законам симметрии. Отметим, что представления A_1, B_1 соответствуют модам с ТМ поляризацией, а представления A_2, B_2 - поляризации ТЕ.

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1
B_2	+1	-1	-1	+1

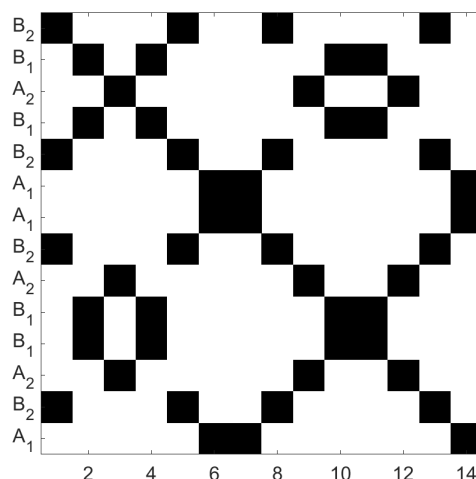


Рисунок 15 – Таблица характеров для точечной группы C_{2v} и условное изображение матрицы резонатора при 1000 мЭВ (структура заполненности может измениться при переходе к другим энергиям из-за пересечения законов дисперсии для разных мод). Моды отсортированы таким образом, что сначала идут распространяющиеся моды в порядке убывания $\text{Re}(k_z)$, затем следуют эванесцентные моды в порядке возрастания $\text{Im}(k_z)$, по оси X отложены номера мод, в то время как по оси Y указаны представления, соответствующие этим модам. Матрица резонатора построена так, что элемент R_{ij} есть отражение из j -го канала в i -й канал. Закрашенные черным ячейки соответствуют ненулевым элементам матрицы.

В случае, когда в структуре присутствует малое число распространяющихся мод с $\text{Im}(k_z) = 0$, можно попытаться использовать одномодовое приближение для определения дисперсионных соотношений резонансных мод

Фабри-Перо. Действительно, при достаточно большой толщине промежуточно-го слоя L фактор распространения $\exp(ik_z L)$ стремится к нулю для всех затухающих мод, и только распространяющиеся моды промежуточного слоя могут образовывать моду резонатора. В одномерной периодической наноструктуре с $p = 1$ мкм две распространяющиеся моды при $\omega < 1000$ мЭВ разделены по симметрии, так что отражения со сменой поляризации запрещены. Можно сделать вывод, что все резонансные моды ниже 1000 мЭВ в ТМ-поляризации на рисунке 12 сформированы из этой единственной открытой ТМ-моды. Мы обозначаем эту моду индексом i . В этом случае матричное уравнение (87) может быть сведено к скалярному уравнению на компоненты i -ой моды:

$$R_{ii}^{\mathbb{A}}(\omega)R_{ii}^{\mathbb{B}}(\omega)\exp(2ik_z^{(i)}(\omega)L) = \alpha(\omega). \quad (88)$$

Отметим, что в обычном резонаторе Фабри-Перо, состоящем из двух зеркал с коэффициентами отражения $r_{1,2}$ и расстоянием L между ними, пропускание и отражение определяются аналогичным знаменателем вида $1/(1 - r_1 r_2 \exp(2ikL))$.

Хотя формула (88) выглядит довольно просто, стоит воспользоваться несколькими приближениями, чтобы получить явную зависимость $\omega_{res}(L)$. Заменяем резонансное условие $\min(|1 - \alpha(\omega)|)$ на $Im(\alpha(\omega)) = 0$ и запишем:

$$2k_z^{(i)}(\omega)L + \text{Arg}(R_{ii}^{\mathbb{A}}(\omega)R_{ii}^{\mathbb{B}}(\omega)) = 2\pi j, \quad j \in \mathfrak{R} \quad (89)$$

Рисунок 13 демонстрирует, что основная мода $k_z^{(i)}(\omega)$ может быть аппроксимирована линейной зависимостью, мы также предполагаем, что линейная аппроксимация возможна для фазы отражения $\text{Arg}(R_{ii}^{\mathbb{A}}(\omega)R_{ii}^{\mathbb{B}}(\omega))$:

$$k_z^{(i)}(\omega) = \omega/c^*, \quad \text{Arg}(R_{ii}^{\mathbb{A}}(\omega)R_{ii}^{\mathbb{B}}(\omega)) = \phi_0 + \omega\tau. \quad (90)$$

Комбинируя выражения (89) и (90) мы получим окончательное выражение, описывающее поведение энергии резонансных мод при изменении высоты

нанополосок в исследуемой структуре

$$\omega_{res}(L) = \frac{2\pi j + \phi_0}{2L/c^* - \tau}. \quad (91)$$

Возможно также оценить скорость распространения света в модулированном слое по формуле $c^* = c/\bar{n}$, где \bar{n} есть усредненный по объему показатель преломления, не забывая при этом, что зависимость $k_z^{(i)}(\omega)$ не является строго линейной (см. рисунок 17 (d)). Отметим, что для нашей структуры $L = h - 0.08$ мкм.

На рисунке 16 для сравнения приведены зависимости энергии резонансных мод от высоты решетки, полученные в трех различных приближениях:

- как положения локальных максимумов функции $\frac{1}{|1 - \alpha(\omega, h)|_{\omega=\text{const}}}$, α вычислены по формуле (87);
- как решения уравнения (89), значения $\text{Arg}(R_{ii}^{\text{A}}(\omega)R_{ii}^{\text{B}}(\omega))$ для разных энергий были рассчитаны с помощью ФММ и приводятся на рисунке 17 (e);
- как решения уравнения (91), линейная интерполяция $\text{Arg}(R_{ii}^{\text{A}}(\omega)R_{ii}^{\text{B}}(\omega))$ была проведена для низких энергий $\omega < 800$ мэВ, затем данные были экстраполированы в диапазоне 800-1500 мэВ (желтая сплошная линия на рисунке 17 (e)).

Удовлетворительное согласие наблюдается между одномодовым резонансным приближением и резонансами, полученными как собственные значения оператора полного цикла внутри резонатора. Мы дополнительно исследуем вклад основной ТМ-моды в моды вертикального резонатора, вычисляя $|O_{d,i}^{\text{FP}(m)}|^2$, где m - номер моды резонатора. Действительно, при $\omega < 1000$ мэВ резонансная ТМ-мода полностью сформирована из единственной открытой ТМ-моды модулированного слоя, в то время как на более высоких частотах резонансные моды представляют собой линейные комбинации многих открытых мод (рисунок 17 (a, b)). Линейное приближение для фазы отражения также предоставляет возможность предсказывать положения резонансов, но не позволяет воспроизвести особенности проведения резонансов вблизи дифракционных открытий.

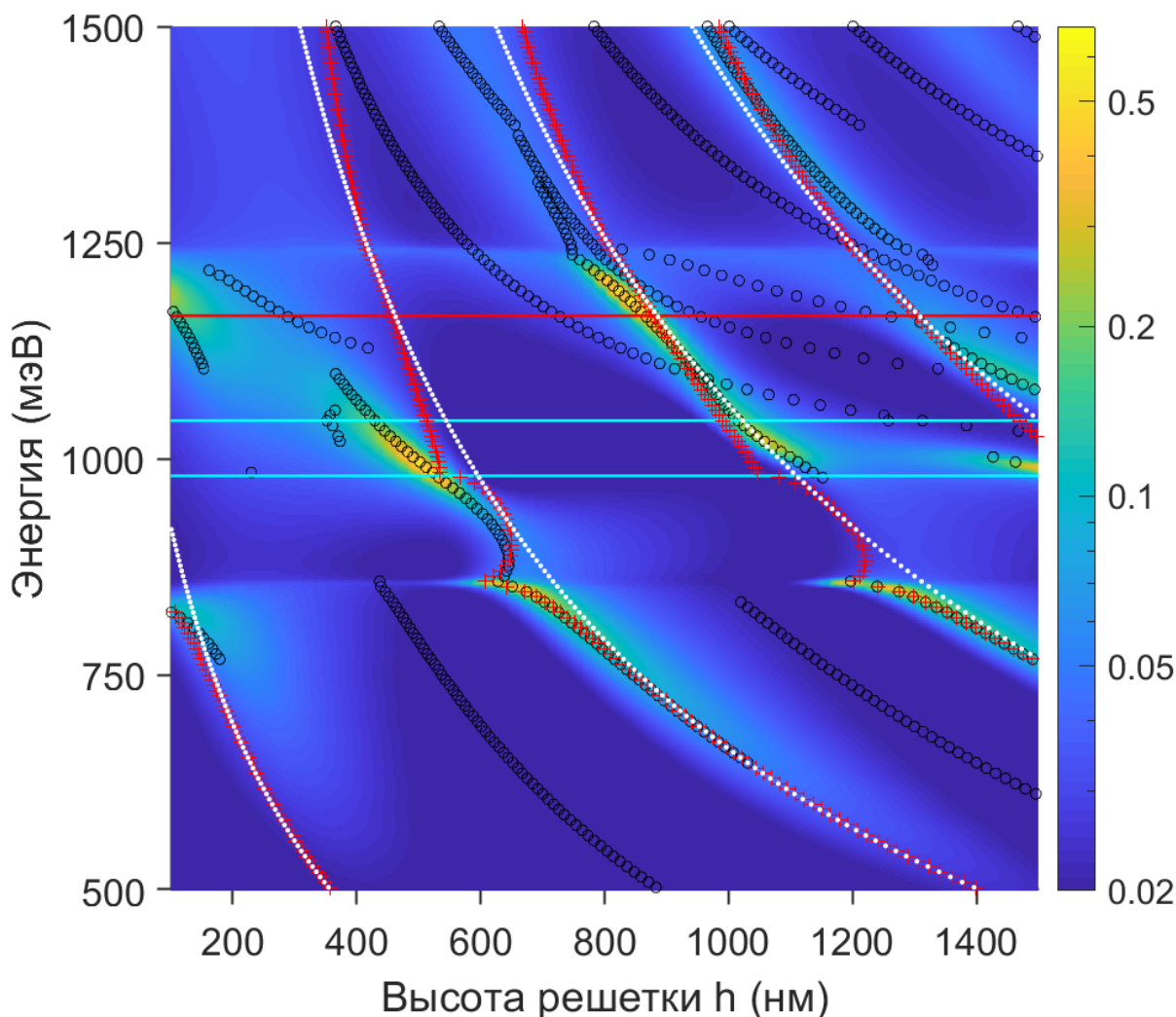


Рисунок 16 – Спектр поглощения при нормальном падении плоской волны в ТМ-поляризации как функция высоты диэлектрических нанополосок. Черными кружками обозначены резонансы Фабри-Перо, рассчитанные как локальные максимумы функции $\frac{1}{|1 - \alpha(\omega, h)|_{\omega=\text{const}}}$, где α является собственным значением оператора полного цикла внутри резонатора в уравнении (87). Резонансы, визуально не совпадающие с максимумами поглощения, соответствуют ТЕ-поляризации. Красными крестиками отмечены резонансы, полученные в одно-модовом приближении (88). Решения уравнения (91) отмечены белыми пунктиром. Сплошными линиями голубого цвета обозначены энергии открытия дифракционных каналов в модулированном слое воздух-SiO₂.

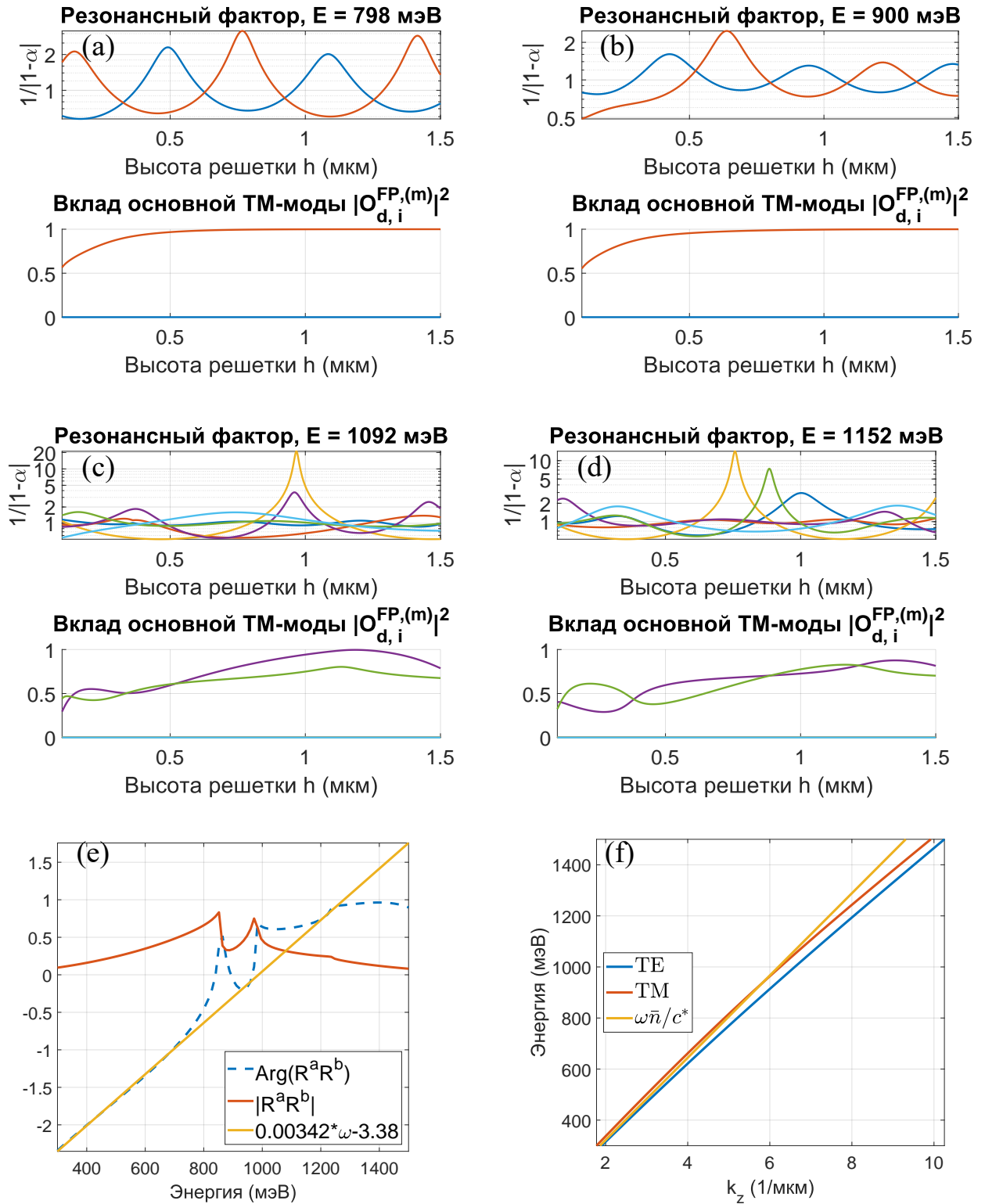


Рисунок 17 – Панели (a), (b), (c), (d): резонансный фактор $1/|1 - \alpha|$, вычисленный с использованием формулы (87), и вклад основной ТМ-моды в моды резонатора. Вклады в моды резонатора показаны теми же цветами, что и соответствующие модам резонансные факторы. Панель (e) - Амплитуда, фаза отражения и линейная аппроксимация фазы отражения для основной ТМ-моды в зависимости от энергии. Панель (f) - законы дисперсии основных ТЕ- и ТМ-мод и линейное приближение $k_z = \omega \bar{n}/c$, где $\bar{n} = (1.45 + 1)/(2)$ есть усредненный по объему показатель преломления в слое SiO_2 -воздух.

3.3 Эффективность ГКРС при нормальном падении света

Для определения усиления ГКРС были рассчитаны распределения интенсивности поля ТМ-поляризованных плоских волн на частотах накачки и комбинационного рассеяния $\omega_i = 1165$ мэВ и $\omega_R = 1042$ мэВ (рисунок 18). Видно, что рамановский сдвиг по частоте порядка 10% существенно меняет картину распределения. Более того, максимальная напряженность поля на рамановской частоте уменьшается в 10 раз, что согласуется с отсутствием резонансной моды для заданных h и ω (см. Рисунок 12 (а)). Хотя максимальные интенсивности достигаются на краях металлических включений, основной вклад в интеграл от интенсивности по поверхности структуры дают центральные области плоских поверхностей. Вклад можно оценить по кривой интеграла $\int_0^s |E(s')|^2 ds'$ (синяя сплошная линия на рисунке 18 (с) - (е), (d) - (f)). Подчеркнем, что интенсивность поля на удаленных от краев участках поверхности слабо спадает с расстоянием d , в то время как интенсивности на краях резко уменьшаются при изменении расстояния d от 1 нм до 10 нм.

Наконец, нами были рассчитаны распределения поля, возбужденного ТМ-поляризованной плоской волной, на расстоянии $d = 1$ нм от поверхности для набора наноструктур с высотой диэлектрических полосок h от 100 до 1000 нм. Используя полученные значения интенсивности, мы вычислили коэффициент усиления SERS по формуле (48). Результаты представлены на рисунке 19.

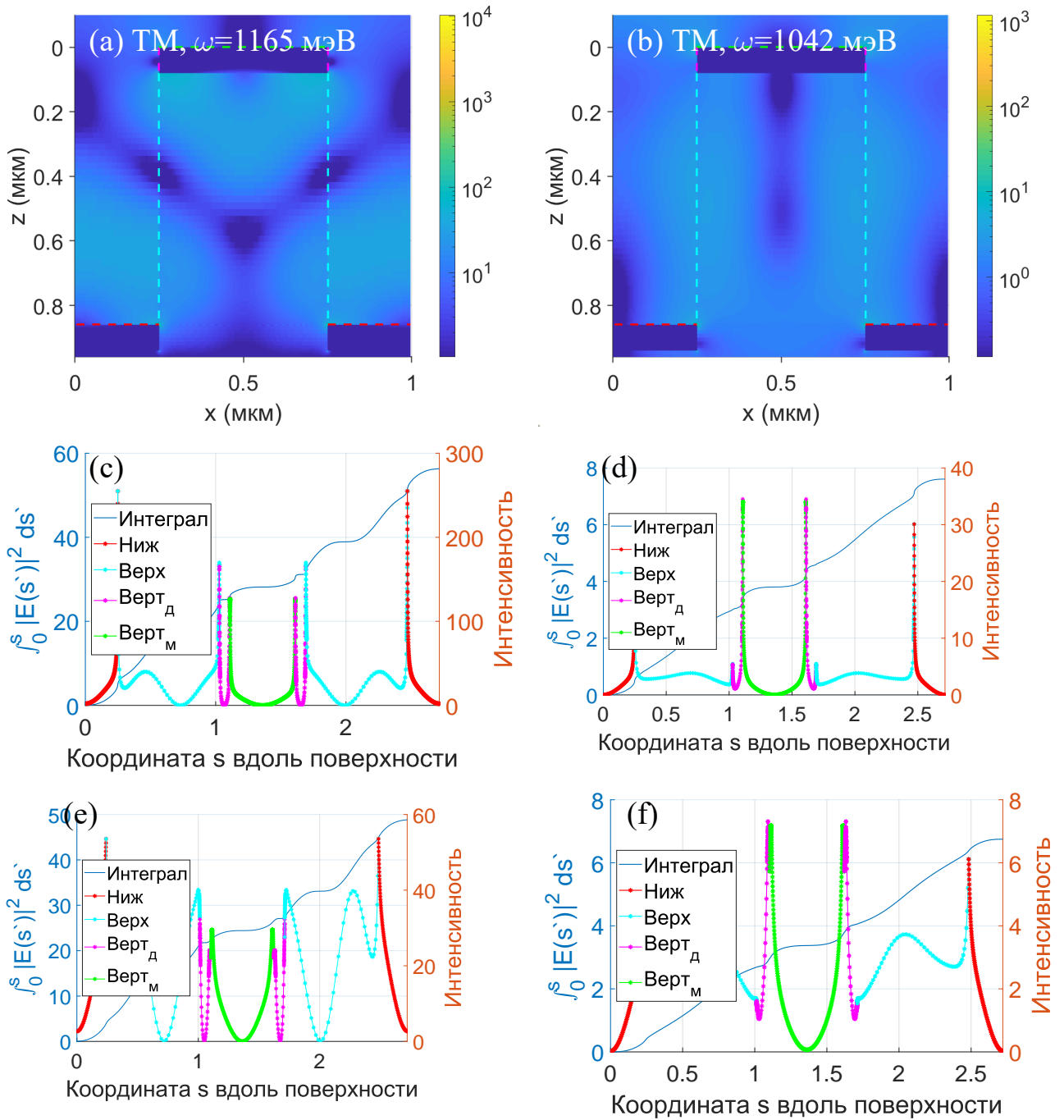


Рисунок 18 – Распределения интенсивности поля, рассчитанные для структуры с высотой диэлектрических нанополосок равной 860 нм. Возбуждение плоской волной нормального падения с единичной амплитудой. Поля рассчитываются при $\omega_i = 1165$ мэВ (a), (c), (e) и $\omega_R = 1042$ мэВ (b), (d), (f). Графики (c) и (d) соответствуют напряженности поля на поверхности, расположенной на расстоянии $d = 1$ нм от фактической поверхности структуры, в то время как (e) и (f) соответствуют расстоянию $d = 10$ нм (правая ось ординат). Вклады различных поверхностей обозначены согласно цветовой легенде в соответствии с пунктирными линиями на панелях (a), (b). Синяя сплошная линия соответствует кумулятивному интегралу от напряженности поля (левая ось ординат).

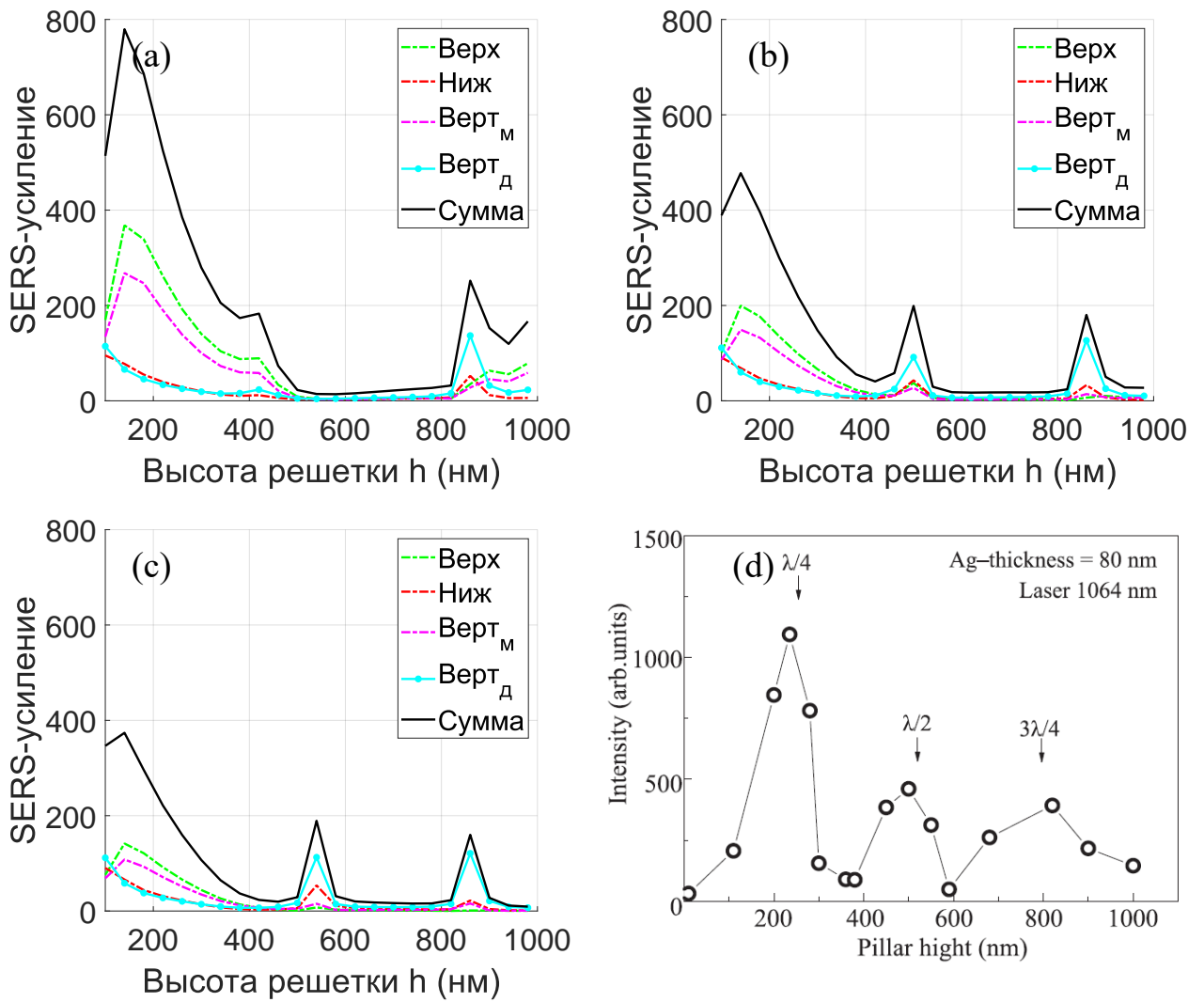


Рисунок 19 – Коэффициент усиления ГКРС, проинтегрированный по поверхности элементарной ячейки, для частоты накачки $\omega_i = 1165$ мЭВ и рамановского сигнала $\omega_R =$ (a) 1042 мЭВ, (b) 1000 мЭВ, (c) 975 мЭВ. Пунктирными линиями (см. цветовую легенду панели) показаны вклады в усиление от различных граней структуры: верхняя (зеленый) и нижняя (красный) горизонтальные металлические поверхности, вертикальные металлические (пурпурный) и диэлектрические (голубой) поверхности отображаются в соответствии с пунктирными линиями на панели (a) рисунка 18. SERS-усиление рассчитано для молекул на расстоянии 1 нм от поверхности структуры. Панель (d): экспериментально измеренная зависимость интенсивности рамановского рассеяния от высоты диэлектрических столбиков для 2D структуры с параметрами $a = 500$ нм, $p = 1000$ нм из работы [8].

Хорошо видно, что сигналы с разными рамановскими сдвигами усиливаются различным образом. Более того, при меньших рамановских сдвигах средний пик смещается в сторону меньших высот решетки, в конце концов сливаясь с более интенсивным первым пиком на ~ 200 нм. Такое поведение

прекрасно согласуется с теоретическим описанием резонансных мод, представленным ранее. Наблюдаемые три максимума усиления вызваны резонансами Фабри-Перо, возникающими между слоями с металлическими включениями. Подобная зависимость коэффициента усиления была ранее обнаружена экспериментально для 2D-периодических решеток с точно такими же размерами и материалами [8]. Первый пик соответствует резонансу первой моды на частоте накачки, второй пик - резонансу той же моды на частоте комбинационного рассеяния, а последний резонанс возникает как следствие возникновения резонанса второй по счету моды Фабри-Перо на частоте накачки. Здесь под первой и второй модой Фабри-Перо подразумевается $j = 1, 2$ в уравнениях (89), (91).

Несмотря на большое сходство между расчетными и измеренными профилями коэффициента усиления, точные значения отличаются в $10^4 - 10^6$ раз (усиления сигнала ГКРС порядка 10^8 были достигнуты в работе [7]). В литературе обычно избегают обсуждения этой проблемы, используя условные единицы и проводя качественное сравнение. Мы также не претендуем на точность этих численных результатов по причинам, которые были определены с самого начала нашего исследования: невозможность учесть дефекты поверхности в наших расчетах. Различные численные и экспериментальные исследования, описанные в литературе, продемонстрировали, что, варьируя форму, размер и положение металлических наночастиц и систем наночастиц, можно управлять резонансной частотой и получать среднее увеличение интенсивности $10^1 - 10^4$ или максимальное увеличение интенсивности до $10^4 - 10^7$. Обращаясь к истории открытия ГКРС, мы делаем вывод, что шероховатые металлические поверхности являются центральным условием для наблюдения явления, имеют чисто стохастическое поведение и не могут быть учтены в ФММ на настоящей стадии развития метода. Тем не менее, приведенный анализ наглядно демонстрирует, что это не является препятствием для успешного определения положения максимумов усиления. Теоретически профиль коэффициента усиления можно предсказать, основываясь только на свойствах модели идеальной решетки, при условии, что экспериментальные методы измерения воспроизводятся от образца к образцу, а метод осаждения металла стандартизирован.

Вся концепция SERS-спектроскопии на решетке представляется эффективным подходом по трем причинам: относительная простота изготовления решетки, возможность управлять профилем усиления путем изменения микромасштабных, а не наноразмерных параметров и дополнительное усиление, полученное из усредненных по поверхности структуры вкладов горячих точек.

Описанный метод расчета коэффициента усиления ГКРС, хотя и прост в использовании, все же имеет ряд недостатков. Наиболее очевидным является то, что гауссов пучок есть суперпозиция плоских волн с ненулевыми углами падения. Наиболее сильная недооценка усиления происходит, если сильная и узкая резонансная мода присутствует при некоторым малым k_x . Чтобы оценить возможность такого упущения в нашем случае, мы рассмотрели серию плоских волн с углами падения θ от 0 до 15 градусов ($\phi = 0$) и для каждой геометрии падения проинтегрировали интенсивность поля по поверхности структуры (рисунок 20). В реальном гауссовом пучке резонансные моды накачки на высоте решетки $h = 100$ и 860 нм сильно заметны при малых углах $\theta < 4^\circ$, в то время как при $h = 500$ нм все углы нерезонансные. Рассматривая усиление при энергии комбинационного рассеяния 1042 мэВ, можно увидеть эволюцию некоторой моды, которая присутствует в Γ -точке при 400 нм и смещается к углу $\theta = 10^{circ}$ при $h = 100$ нм. Эта мода определенно приводит к повышению коэффициента усиления при $h = 100$ нм по сравнению с усилением при нормальном падении плоской волны в случае, если сигнал комбинационного рассеяния собирается под углами $\theta \geq 10$. Еще один фактор, который следует учитывать, заключается в том, что резонансные моды могут распространяться по поверхности структуры далеко от центра возбуждающего гауссова пучка, что также должно увеличивать резонансные максимумы усиления по сравнению с нерезонансным фоном.

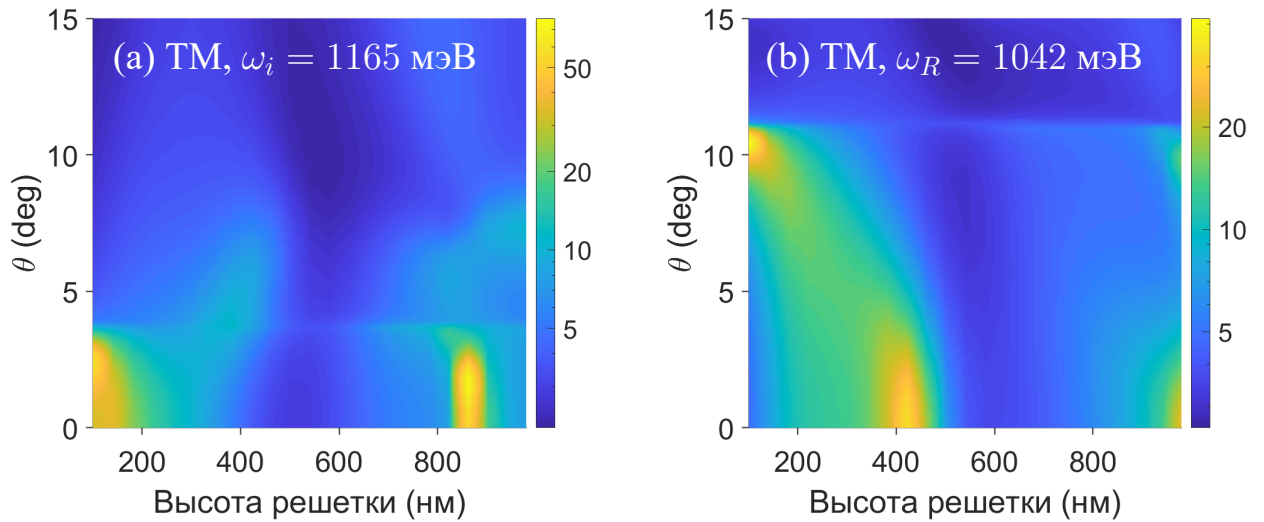


Рисунок 20 – Интенсивность поля, проинтегрированная по поверхности структуры $p = 1$ при $\omega_i = 1165$ мэВ и $\omega_R = 1042$ мэВ (панели (а), (б) соответственно) как функция высоты диэлектрических полосок и угла падения. Возбуждение плоскими волнами единичной амплитуды. Интенсивность рассчитывалась на расстоянии $d = 1$ нм от реальной поверхности структуры.

3.4 Оптимизация структуры для увеличения эффективности ГКРС

Объяснение экспериментальных наблюдений может принести значительную пользу, но основная роль теории - предсказывать новые явления или, по крайней мере, находить возможные способы улучшения существующих результатов. Для получения более высоких коэффициентов усиления необходимо создать систему, в которой одновременно присутствуют поверхностные моды на частотах накачки и комбинационного рассеяния света. В последней экспериментальной работе [8] коэффициенты усиления, измеренные на двумерных решетках с симметрией C_{4v} в ко- и кросс-поляризациях, различались не более чем в 2 раза. Это означает, что, нарушив эту симметрию, можно обеспечить резонанс накачки в одной поляризации и резонанс комбинационного рассеяния в другой поляризации. При увеличении периода структуры зона Бриллюэна $[-\frac{\pi}{p}, \frac{\pi}{p}]$ сжимается, поэтому энергии всех мод в Γ -точке смещаются в сторону меньших энергий. Докажем это утверждение, воспользовавшись приближением пустой решетки. Возьмем монотонно возрастающий закон дисперсии некоторой моды $\omega(k_x)$ и вложим его в первую зону Бриллюэна решетки

с периодом p_1 , что приведет к возникновению резонанса в Γ -точке $\omega_1^\Gamma = \omega \left(k_x = \frac{2\pi}{p_1} \right)$. Для большего периода p_2 аналогичная энергия в Γ -точке равна $\omega_2^\Gamma = \omega \left(k_x = \frac{2\pi}{p_2} \right) < \omega_1^\Gamma$. В то же время увеличение размера диэлектрического столбика a в промежуточном слое также влияет на дисперсионные соотношения мод слоя, сдвигая их в сторону меньших энергий (см. рисунок 13, $a = 0$ соответствует воздуху, $a = p$ соответствует однородному диэлектрическому слою). При моделировании структуры с $p_x = 1$ мкм, $p_y = 1.1$ мкм и размером столбиков $a_{x,y} = p_{x,y}/2$ было обнаружено, что законы дисперсии мод в перекрестных поляризациях сдвинуты друг относительно друга на 10%. К сожалению, при энергиях выше порога дифракции в промежуточном слое возникает слишком много резонансных мод со сложным поведением, и подобие выходит неидеальным. Ранее мы видели, что в нерезонансных условиях поле может быть в ~ 10 раз меньше, чем в резонансном случае (рисунок 18), поэтому такая слегка растянутая геометрия может обеспечить дополнительный порядок усиления.

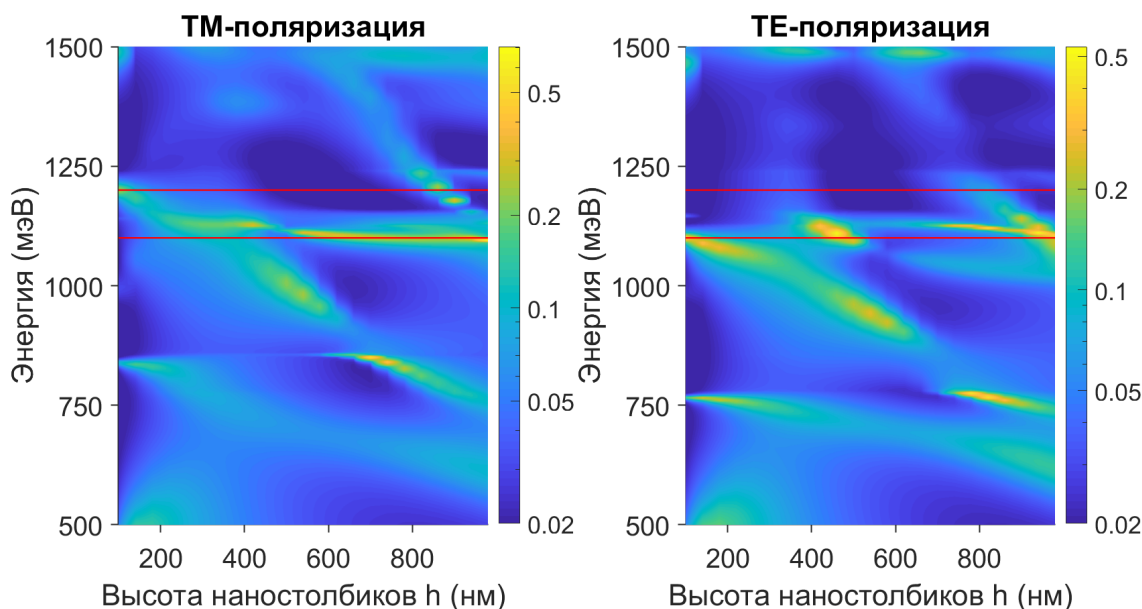


Рисунок 21 – Спектр поглощения при нормальном падении плоской волны на двумерную структуру с периодами $p_x = 1$ мкм, $p_y = 1.1$ мкм и размером наностолбиков $a_{x,y} = p_{x,y}/2$ как функция высоты диэлектрических столбиков и энергии падающей волны.

4. ВЫВОДЫ

В ходе исследования были получены следующие основные результаты:

- Математический аппарат Фурье модального метода был применен для решения уравнений Максвелла в периодической наноструктуре металл/диэлектрик. Были изучены дисперсионные зависимости поверхностных и квазиволноводных мод заданной наноструктуры.
- Было показано, что экспериментально полученные пики усиления ГКРС, измеренные на реальных структурах, вызваны именно этими резонансными модами.
- Было обнаружено, что структуры с малой высотой решетки демонстрируют резонансные моды, которые являются обычными поверхностными плазмон-поляритонами в слабом периодическом потенциале, тогда как при больших высотах дисперсионное соотношение было сильно изменено из-за Фабри-Перо гибридизации.
- Для описания зависимости энергии резонансов в Γ -точке от высоты решетки была разработана теория резонансов Фабри-Перо в промежуточном модулированном слое.
- На основе оптической теоремы взаимности были рассчитаны коэффициенты усиления ГКРС для одномерных решеток металл/ диэлектрик.
- На основе проведенного анализа резонансных мод был предложен оптимизированный дизайн наноструктуры металл/диэлектрик для повышения интенсивности сигнала ГКРС.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наш расчет показывает относительно низкое значение коэффициента усиления $\sim 10^2$. Мы объясняем это тем, что модель структуры имеет идеализированную прямоугольную форму и не содержит никаких признаков беспорядка или нанорельефа. Напротив, все экспериментальные и теоретические работы показывают, что максимальная эффективность ГКРС может быть достигнута только на металлических структурах с неровной поверхностью. Такая неизбежная при реальном изготовлении наноструктуризация приводит к усилению локального поля, и, в результате, к дополнительному усилению сигнала, которое не должно изменять общую зависимость коэффициента усиления от высоты решетки. Этот дополнительный фактор усиления определяется технологией нанесения металла и потенциально может быть включен в численный расчет с помощью некоторого эмпирического параметра. Развитие этой теории выходит за рамки данной работы, главная задача которой – выявить физические явления, лежащие в основе эффективного, регулярного и воспроизводимого усиления рамановского сигнала на металл-диэлектрических решетках. Мы показываем, что коэффициенты усиления могут быть получены в условиях, когда исследуемая структура демонстрирует сильные коллективные резонансы на частотах накачки и комбинационного рассеяния света. Эти резонансные моды структуры были смоделированы с использованием современных вычислительных методов. Мы надеемся, что наша работа приведет к созданию наноструктур для рамановской спектроскопии с теоретически обоснованной повышенной эффективностью ГКРС.

Допущена к защите
Зав.кафедрой

подпись зав.кафедрой

Научный руководитель:
доктор ф.-м. наук, профессор
Тиходеев Сергей Григорьевич

подпись научного руководителя

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2):163–166, 1974.
2. Judith et al Langer. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano*, 14(1):28–117, sep 2020. PMID: 31478375.
3. P. Mandal, A. Nandi, and S. Anantha Ramakrishna. Propagating surface plasmon resonances in two-dimensional patterned gold-grating templates and surface enhanced Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 112(4):044314, aug 2012.
4. Shaoying Wu, Yang Shen, and Chongjun Jin. Surface-enhanced Raman scattering induced by the coupling of the guided mode with localized surface plasmon resonances. *Nanoscale*, 11(30):14164–14173, 2019.
5. Xiaobin Xu, Dihan Hasan, Lei Wang, Swapnajit Chakravarty, Ray T. Chen, D. L. Fan, and Alan X. Wang. Guided-mode-resonance-coupled plasmonic-active SiO₂ nanotubes for surface enhanced raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 100(19):191114, may 2012.
6. Cristiano Matricardi, Christoph Hanske, Juan Luis Garcia-Pomar, Judith Langer, Agustín Mihi, and Luis M. Liz-Marzán. Gold nanoparticle plasmonic superlattices as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. *ACS Nano*, 12(8):8531–8539, aug 2018. PMID: 30106555.
7. Yana Fedotova, V. Kukushkin, Victor Solovyev, and Igor Kukushkin. Spoof plasmons enable giant Raman scattering enhancement in near-infrared region. *Optics Express*, 27:32578, 10 2019.
8. V. Kukushkin, V. Kirpichev, E. Morozova, Victor Solovyev, Yana Fedotova, and I. Kukushkin. Metastructures for the giant enhancement of Raman scattering in the near infrared spectral range. *JETP Letters*, 112:31–36, 07 2020.

9. Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
10. Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering by a Sphere*, chapter 4, pages 82–129. John Wiley & Sons, Ltd, 1998.
11. Aleksandar D. Rakić, Aleksandra B. Djurišić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.*, 37(22):5271–5283, Aug 1998.
12. Arkadiusz Ciesielski, Lukasz Skowronski, Marek Trzcinski, and Tomasz Szoplik. Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing. *Applied Surface Science*, 421:349–356, nov 2017. 7th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry.
13. Encai Hao and George C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 120(1):357–366, 2004.
14. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3):668 – 677, 2003.
15. Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4):1491–1499, Apr 1994.
16. Shengli Zou, Nicolas Janel, and George C. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *The Journal of Chemical Physics*, 120(23):10871–10875, 2004.
17. Isabel Romero, Javier Aizpurua, Garnett W. Bryant, and F. Javier García de Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, 14(21):9988–9999, Oct 2006.
18. Antoine Moreau, Cristian Ciraci, Jack Mock, Ryan Hill, Qiang Wang, Benjamin Wiley, Ashutosh Chilkoti, and D. Smith. Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. *Nature*, 492:86–89, 12 2012.

19. Syed Mubeen, Shunping Zhang, Namhoon Kim, Seungjoon Lee, Stephan Krämer, Hongxing Xu, and Martin Moskovits. Plasmonic properties of gold nanoparticles separated from a gold mirror by an ultrathin oxide. *Nano Letters*, 12(4):2088–2094, mar 2012. PMID: 22414097.
20. Lukas Novotny and Bert Hecht. *Surface plasmons*, pages 369 – 413. Cambridge University Press, 2 edition, 2012.
21. R.W. Wood. XLII. on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(21):396–402, 1902.
22. John William Strutt. On the dynamical theory of gratings. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 79(532):399–416, 1907.
23. Lord Rayleigh. III. note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(79):60–65, 1907.
24. John Strong. Effect of evaporated films on energy distribution in grating spectra. *Phys. Rev.*, 49:291–296, Feb 1936.
25. U. Fano. The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld’s waves). *J. Opt. Soc. Am.*, 31(3):213–222, Mar 1941.
26. Eric C. Le Ru and Pablo G. Etchegoin. Chapter 4 - SERS enhancement factors and related topics. In Eric C. Le Ru and Pablo G. Etchegoin, editors, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, pages 185–264. Elsevier, Amsterdam, 2009.
27. E. Mills Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69:681, 1946.
28. L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ. Chapter X - the propagation of electromagnetic waves. In L.D. Landau and E.M. Lifshitz, editors, *Electrodynamics*

of *Continuous Media*, volume 8 of *Course of Theoretical Physics*, pages 290–330. Pergamon, Amsterdam, second edition edition, 1984.

29. E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin. Rigorous justification of the $|E|^4$ enhancement factor in surface enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 423(1):63–66, 2006.

30. S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, and Teruya Ishihara. Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 66:045102, Jul 2002.

31. Thomas Weiss, Gérard Granet, Nikolay A. Gippius, Sergei G. Tikhodeev, and Harald Giessen. Matched coordinates and adaptive spatial resolution in the Fourier modal method. *Opt. Express*, 17(10):8051–8061, May 2009.

32. Thomas Weiss. *Advanced numerical and semi-analytical scattering matrix calculations for modern nano-optics*. PhD thesis, 01 2011.

33. Lifeng Li. Use of Fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13(9):1870–1876, Sep 1996.

34. Lifeng Li. Fourier modal method for crossed anisotropic gratings with arbitrary permittivity and permeability tensors. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 5(4):345–355, apr 2003.

35. Nikolay A. Gippius, Thomas Weiss, Sergei G. Tikhodeev, and Harald Giessen. Resonant mode coupling of optical resonances in stacked nanostructures. *Opt. Express*, 18(7):7569–7574, Mar 2010.

36. Jiajie Xu, Phillip Guan, Pavel Kvasnička, Heng Gong, Jiří Homola, and Qiuming Yu. Light transmission and surface-enhanced Raman scattering of quasi-3D plasmonic nanostructure arrays with deep and shallow Fabry-Pérot nanocavities. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(22):10996–11002, 2011.

37. Thomas Weiss, Nikolay A. Gippius, Gérard Granet, Sergei G. Tikhodeev, Richard Taubert, Liwei Fu, Heinz Schweizer, and Harald Giessen. Strong resonant mode coupling of Fabry-Pérot and grating resonances in stacked two-layer systems.

Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 9(4):390–397, 2011. TaCoNa-Photonics 2010.

38. P. Lalanne, Wei Yan, Kevin Vynck, Christophe Sauvan, and Jean-Paul Hugonin. Light interaction with photonic and plasmonic resonances. *Laser & Photonics Reviews*, 12, 05 2017.