

УДК 535.375.51:539.194+621.396.67.091.22

САМОСОГЛАСОВАННАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА В АЗОПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМОННОЙ НАНОАНТЕННЫ

А.Р. Газизов^{1,2}, С.С. Харинцев^{1,2}, М.Х. Салахов^{1,3}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований,
г. Казань, 420111, Россия

³Академия наук Республики Татарстан, г. Казань, 420111, Россия

Аннотация

В статье проведено моделирование комбинационного рассеяния в системе «антенна–образец». Система состоит из анизотропной молекулы азохромофора, ковалентно связанной с цепью полимера, и анизотропной плазмонной антенны, расположенной вблизи молекулы. Предложена модель ближнеполевого взаимодействия в системе диполей, которая учитывает изменение поляризуемости антенны и молекулы из-за взаимного влияния их ближнего поля друг на друга. С помощью предложенной модели построены спектры усиленного зондом комбинационного рассеяния света в продольной и поперечной поляризациях для обоих изомеров азохромофора. Собственная поляризуемость молекулы и раман-тензоры мод колебаний определены путем квантово-механических расчетов молекулы с одним мономером по теории функционала плотности.

Ключевые слова: азохромофор, азополимерная пленка, плазмонная антенна, гигантское комбинационное рассеяние, поляризация ближнего поля, теория функционала плотности, тензор поляризуемости, раман-тензор

Введение

Полимеры, которые содержат молекулы азохромофора, присоединенные ковалентной связью к полимерной цепи, являются функциональными материалами, позволяющие использовать ориентацию азохромофоров для хранения информации [1]. Из-за дифракции минимальный объем хранения определяется размером фокального пятна. С помощью оптики ближнего поля можно снизить минимальный объем хранения вплоть до размера одной молекулы хромофора ~ 1 нм, что позволяет потенциально увеличить плотности записи с ~ 160 до 10^7 МБ/см² из-за локализации света. Чтобы охарактеризовать ориентацию азохромофора в трехмерном пространстве на наномасштабе, может быть использована спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС, англ. TERS) с контролируемой поляризацией в сочетании с атомно-силовой микроскопией (АСМ) [1, 2]. Комбинационное рассеяние усиливается лишь вблизи зонда, который является оптической антенной, преобразуя свободные электромагнитные волны в локализованное ближнее поле [3, 4]. Использование ближнего поля позволяет управлять поляризацией света во всех трех измерениях, поэтому появляется возможность экспериментальной реконструкции компонент раман-тензора. В последнее десятилетие ГКРС с контролем поляризации в ближнем поле используют для определения

направления дипольного момента наноантенны (см. [5, 6] и симметрии образца и исследования локальных механических напряжений (см. [7, 8]). Ранее различные модели были предложены группами Р. Осиковского [9], Л. Новотного [10, 11], П. Верма [5]. Во всех этих моделях коэффициент усиления наноантенны для данной задачи считается известным *a priori*. При этом в результате усиления спектр ГКРС молекулы может значительно изменяться по сравнению со спектром неусиленного КРС. Возникает необходимость теоретического описания усиления комбинационного рассеяния света анизотропной молекулой в ближнем поле, в котором коэффициент усиления заранее неизвестен, для определения спектра ГКРС.

Целью настоящей работы было изучение эффектов усиления и изменения спектров КРС в продольной и поперечной поляризациях. Мы исследовали, как изменяется комбинационный спектр молекулы в присутствии анизотропного зонда. В качестве азокромофора взята молекула 4-амино-4'-нитроазобензола (красителя дисперсного оранжевого 3, DO3) в виде цис- и транс-изомеров, соединенная ковалентно со звеном полимера ОАХФ (см. [12]). Расчет раман-поляризуемостей проводился численно по методу теории функционала плотности (DFT). В качестве модели оптической антенны была использована золотая сфероидальная наночастица с радиусом кривизны 25 нм и эксцентриситетом 0.7.

1. Результаты и их обсуждение

Рассматривая рассеяние света в системе «зонд–образец» в оптической микроскопии ближнего поля, Л. Новотный в своих статьях (например, в [3]) раскладывает его на элементарные процессы взаимодействия между зондом и образцом, которые рассеивают падающее излучение \mathbf{E}_{in} . Каждое из этих взаимодействий, в свою очередь, представляется в виде последовательных процессов распространения и рассеяния света на объекте. Таким образом, общее излучаемое поле \mathbf{E}_{out} можно записать в виде суммы, подстрочные индексы для каждого члена обозначают порядок, в котором объекты (образец – S или зонд – P) рассеивают или испускают излучение:

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_S + \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_{SP} + \mathbf{E}_{PS} + \mathbf{E}_{SPS} + \mathbf{E}_{PSP} + \dots$$

В такой модели спектроскопия ГКРС соответствует члену \mathbf{E}_{PSP} , но с входными и выходными частотами, которые отличаются на величину, соответствующую энергии колебательных мод. Однако в этой модели описания взаимодействия света с образцом при ГКРС невозможно объяснить то, что для разных образцов необходим свой коэффициент усиления, который становится тем самым зависимым от образца. Объединенная система «зонд–образец» может быть описана с помощью одной функции Грина $\mathbf{G} = \mathbf{G}_P + \mathbf{G}_S$, где \mathbf{G}_P и \mathbf{G}_S – функции Грина зонда и образца соответственно. Проблема, однако, заключается в том, что \mathbf{G}_S определяется в присутствии зонда и не отражает свойства одного только образца [3].

В работе группы Р. Осиковского [13] было показано, что деполяризация падающего света на кончике наноантенны приводит селективному усилению отклика определенных мод колебаний. Из имеющихся экспериментальных работ [3–8, 13] можно сделать вывод, что в основе селективного усиления лежит анизотропия тензора поляризуемости наноантенны, а также его зависимость от свойств образца.

В предлагаемом нами подходе учитываются дипольные моменты, которые дополнительно возбуждаются зондом и молекулой посредством индукции при взаимодействии друг на друге, так как локальное поле в местах их расположения отличается от падающего поля. Как правило, электрическое поле вокруг кончика наноантенны определяется с использованием формализма функции Грина [14].

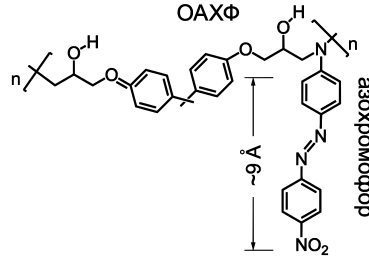


Рис. 1. Структура молекулы DO3, связанной с полимером OAXF

В приближении точечного диполя электрическое поле в системе «зонд–образец» может быть записано следующим образом:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \hat{\alpha}_{\text{eff}} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (1)$$

где \mathbf{E}_0 – напряженность падающего лазерного поля, ω – его угловая частота, $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega)$ – функция Грина в свободном пространстве и $\hat{\alpha}_{\text{eff}}$ – эффективная поляризуемость зонда, зависящая от свойств антенны и образца. Чтобы найти эффективную поляризуемость антенны, запишем локальное поле в месте расположения антенны

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_0, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0, \omega) + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega) \hat{\alpha}_2 \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega). \quad (2)$$

Используя определение эффективной поляризуемости $\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}_i \mathbf{E}_i = \hat{\alpha}_i^{\text{eff}} \mathbf{E}_0$, выразим $\hat{\alpha}_{\text{eff}}$ из уравнений (1) и (2). Она принимает вид

$$\hat{\alpha}_{\text{eff}} = \left(\overleftrightarrow{\mathbf{I}} - \frac{\omega^4}{\varepsilon_0^2 c^4} \hat{\alpha}_1 \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega) \hat{\alpha}_2 \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; \omega) \right)^{-1} \hat{\alpha}_1 \left(\overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega) \hat{\alpha}_2 \right). \quad (3)$$

В рамках приближения точечного диполя диполь наноантенны помещается в центр кривизны вершины сфероида [14], его продольная поляризуемость равна поляризуемости вытянутого эллипсоида (см. [15]), а поперечная поляризуемость определяется формулой Клаузиуса–Моссотти (см. [15]). Зная поляризуемость зонда $\hat{\alpha}_1$, локальное поле в месте молекулы можно найти по формуле (1). Помимо собственной поляризуемости молекулы из-за локального поля модифицируются также и раман-поляризуемости нормальных мод колебаний молекулы.

Раман-поляризуемость определяется выражением $\hat{\alpha}_n^R = (\partial \hat{\alpha}_2 / \partial q_n) q_n$, где q_n – нормальная координата моды колебания молекулы. Раман-активная мода создает вокруг себя оптическое поле на смещенной частоте $\omega_n = \omega \pm \Omega_n$, которое наводит на зонде дипольный момент. Благодаря ближнеполевому взаимодействию и зонд, и молекула приобретают дополнительные дипольные моменты на смещенной частоте. В результате система «антенна–молекула» ведет себя как диполь на смещенной частоте ω_n с суммарным дипольным моментом, равным:

$$\mathbf{p}_{\text{out}}(\omega_n) \approx \left(\overleftrightarrow{\mathbf{I}} + \frac{\omega_n^2}{\varepsilon_0 c^2} \hat{\alpha}_{\text{eff}}(\omega_n) \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}; \omega_n) \right) \hat{\alpha}_n^R \mathbf{E}_2. \quad (4)$$

Для изучения эффектов усиления зондом КРС с контролируемой поляризацией было проведено квантово-химическое моделирование анизотропной молекулы – азокромофора DO3, ковалентно присоединенной к цепи полимера OAXF (см. [12], рис. 1). Расчет проводился для обоих изомеров, так как в нормальных условиях

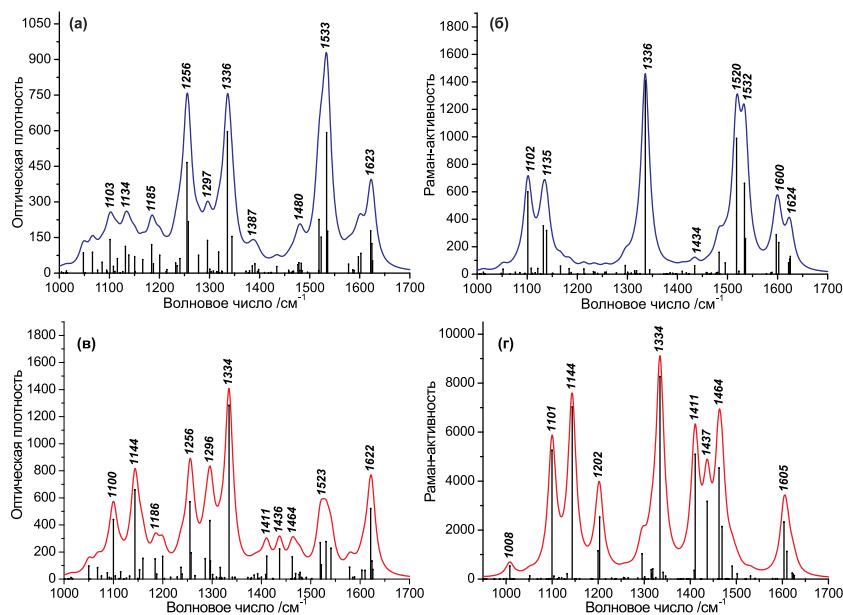


Рис. 2. Расчетные спектры ИК-поглощения (а) и нерезонансного КРС (б) для цис-изомера и ИК-поглощения (в) и нерезонансного КРС (г) для транс-изомера молекулы DO3. Масштабный множитель $x = 0.981$

азополимер содержит оба изомера DO3. Оптические параметры мод колебаний изомеров молекулы DO3 рассчитаны *ab initio* по теории функционала плотности (DFT), с использованием гибридного функционала Беке с корреляцией Ли – Янга – Парра (B3LYP) (см. [16, 17]), тройного-дзета базисного набора def2-TZVP (см. [18]), и дисперсионной коррекции Гримма D3 с затуханием Беке – Джонсона (см. [19, 20]). Так как пленка считается тонкой (толщина < 5 нм), влияние остальной части цепи окружающего полимера не учитывалось. Расчет проводился в программном пакете Orca 3.0.3 (см. [21]) на вычислительном кластере КФУ.

На рис. 2 представлены расчетные спектры инфракрасного поглощения и нерезонансного КР неполяризованного света без усиления для цис-изомера и транс-изомера азокромофора соответственно. Расчетные интенсивности мод колебаний показаны вертикальными полосками, непрерывный спектр получен сложением лоренцевых контуров мод, искусственно уширенных на 10 см^{-1} . Частоты нормальных мод умножены на масштабирующий коэффициент, равный 0.981. В табл. 1 указаны расчетные (ν_p), масштабированные (ν_m) и экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) волновые числа и интерпретация мод колебаний обоих изомеров молекулы.

Сравнивая инфракрасные спектры поглощения на рис. 2, а, в, можно заметить, что в среднем цис-изомер в полимере ОАХФ поглощает примерно в 2 раза меньше света, чем транс-изомер. Аналогично по спектрам КРС на рис. 2, б, г видно, что цис-изомер в среднем примерно в 5 раз менее раман-активен, чем транс-изомер. Так как при нормальной температуре доля цис-изомера в смеси мала по сравнению с долей транс-изомера [22], малые раман-активность и оптическая плотность цис-изомера делают сложной задачу его обнаружения в пленке ОАХФ при использовании традиционной спектроскопии ИК-поглощения и КРС.

При моделировании ось Z была направлена вдоль вектора собственного дипольного момента молекулы, сфероидальный зонд расположен над ней на расстоянии 2 нм по оси Z . При вычислении эффективных тензоров поляризуемости и раман-тензоров по формулам (4), (3) и (1) использовалась сумма ближнеполевой

Табл. 1

Соотнесение волновых чисел и мод колебаний в спектрах молекулы DO3

Моды цис-изомера		Моды транс-изомера		Линии в спектре		Интерпретация моды
$\nu_p/\text{см}^{-1}$	$\nu_m/\text{см}^{-1}$	$\nu_p/\text{см}^{-1}$	$\nu_m/\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}}^{(\text{ИК})}/\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}}^{(\text{КР})}/\text{см}^{-1}$	
1123	1102	1122	1101	1105	1104	C-NO ₂ -валентное колебание, C-H-деформационное колебание
1155	1133	1166	1144	1138	1139	C-NN-валентное колебание
1226	1203	1226	1203		1197	C-H-деформационное колебание
1281	1257	1279	1255	1242		C-NN-, C-H-валентные колебания
1322	1297	1325	1300	1315	1315	C-NH-, C-H-валентные колебания
1361	1335	1361	1335	1338	1336	NO ₂ -симметричные колебания
1438	1411	1438	1411	1387	1392	N=N-, C-C-валентные колебания
1464	1436	1464	1436	1420	1423	C-H-, N=N-валентные колебания
1506	1477	1492	1464	1457	1446	C-C-антисимметричные колебания обоих колец
1520	1491	1520	1491		1450	C-C-кольца, N=N-валентные колебания
1561	1531	1561	1531	1511		NO ₂ -антисимметричные колебания
1635	1604	1635	1604		1587	C-C-колебания кольца, колебания в мономере
1652	1621	1652	1621	1600		C-C-колебания кольца, колебания в мономере

и среднеполевой частей функции Грина свободного пространства из работы [23], диэлектрическая функция золота была взята из работы [24]. Было проведено моделирование ГКРС в системе при Z -поляризации падающего света с длиной волны 632 нм. На рис. 3 изображены спектры ГКРС в поляризации рассеянного света вдоль оси Z и поперечной поляризации на обоих изомерах молекулы. Видно, что в поперечной поляризации усиление практически отсутствует (усиление в ~ 2 раза), в то время как в продольной поляризации оно составляет $\sim 10^5$ раз. Несмотря на то что цис-изомер менее раман-активен, его отклик ГКРС в поперечной поляризации превышает отклик транс-изомера (рис. 3, б, г), в то время как отклик в Z -поляризации меньше в ~ 7 раз. Следовательно, предложенная модель позволяет объяснить зависимость коэффициента усиления наноантенны от свойств образца. Оба изомера молекулы, благодаря различной анизотропии своего тензора поляризуемости, наводят на зонде дополнительный дипольный момент, зависящий от ориентации главных осей тензора относительно вектора дипольного момента изомера. Это приводит к различному усилению определенных мод колебаний. По характеристическим линиям симметричных и антисимметричных колебаний нитрогруппы в спектрах ГКРС можно зондировать цис-изомер в пленке. Вследствие иной ориентации нитрогруппы относительно дипольного момента цис-изомера, антисимметричные колебания (1530 см^{-1}) имеют более интенсивную линию в Z -поляризации, а симметричные (1340 см^{-1}) – в спектре ГКРС в поперечной поляризации.

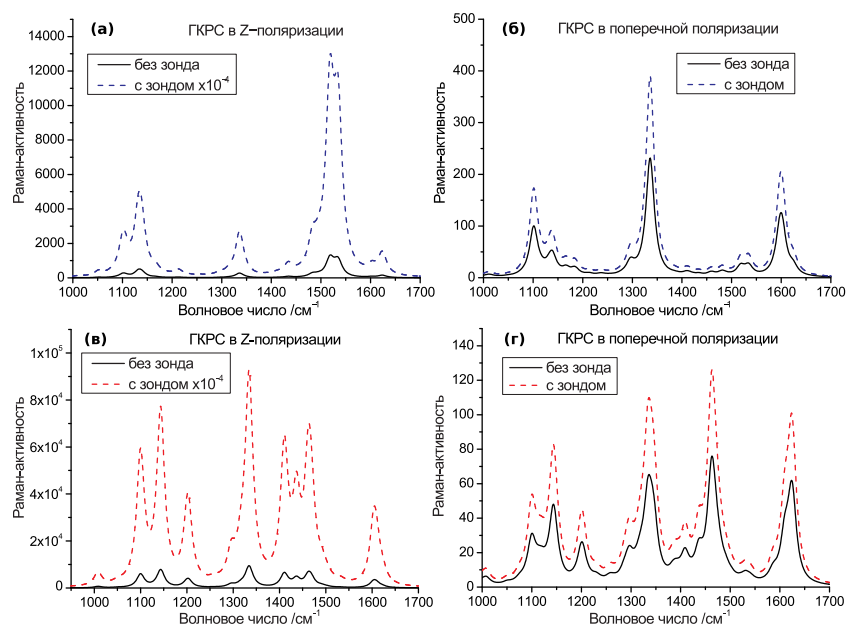


Рис. 3. Смоделированные спектры ГКРС на молекуле DO3, связанной со звеном полимера: а) цис-изомер в Z-поляризации рассеянного света, б) цис-изомер в поперечной поляризации, в) транс-изомер в Z-поляризации, г) транс-изомер в поперечной поляризации. Масштабный множитель $x = 0.981$

Заключение

На основе предложенной модели проведено моделирование усиленного зондом КРС в продольной и поперечной поляризациях для транс- и цис-изомеров азохромофора DO3, связанного ковалентно с мономером ОАХФ. Найдено объяснение зависимости усиления линий в спектре ГКРС от поляризации и оптических свойств образца. Для определения собственных оптических параметров молекулы проведено численное моделирование DFT и соотнесение мод колебаний. Показана возможность зондирования цис-изомера молекулы DO3 в полимерной пленке по спектрам ГКРС в продольной поляризации.

Благодарности. Авторы выражают благодарность К.Л. Шухиной и А.И. Фишману (Казанский федеральный университет) за помощь в анализе мод колебаний молекулы и за получение и предоставление экспериментальных спектров ИК-поглощения и КРС изучаемой молекулой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством образования и науки РФ (госзадание № 3.7737.2017/7.8) и при использовании оборудования Центра коллективного пользования Казанского федерального университета. Работа выполнена при поддержке МОН РФ (номер контракта 14.575.21.0149 (RFMEFI57517X0149)).

Литература

1. *Kharintsev S.S., Fishman A.I., Saikin S.K., Kazarian S.G.* Near-field Raman dichroism of azo-polymers exposed to nanoscale dc electrical and optical poling // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8, No 47. – P. 19867–19875. – doi: 10.1039/c6nr07508h.

2. *Mino T., Saito Y., Yoshida H., Kawata S., Verma P.* Molecular orientation analysis of organic thin films by z-polarization Raman microscope // *J. Raman Spectrosc.* – 2012. – V. 43, No 12. – P. 2029–2034. – doi: 10.1002/jrs.4118.
3. *Novotny L., van Hulst N.* Antennas for light // *Nat. Photonics.* – 2011. – V. 5. – P. 83–90. – doi: 10.1038/nphoton.2010.237.
4. *Краснок А.Е., Максимов И.С., Денисюк А.И., Белов П.А., Мирошниченко А.Е., Симовский К.Р., Кившарь Ю.С.* Оптические наноантенны // *Усп. физ. наук.* – 2013. – Т. 183, Вып. 11. – С. 561–589. – doi: 10.3367/UFNr.0183.201306a.0561.
5. *Mino T., Saito Y., Verma P.* Quantitative analysis of polarization-controlled tip-enhanced raman imaging through the evaluation of the tip dipole // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8, No 10. – P. 10187–10195. – doi: 10.1021/nm5031803.
6. *Mino T., Saito Y., Verma P.* Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 109, No 4. – Art. 041105, P. 1–5. – doi: 10.1063/1.4960016.
7. *Saito Y., Verma P.* Polarization-controlled Raman microscopy and nanoscopy // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V. 3, No 10. – P. 1295–1300. – doi: 10.1021/jz300213t.
8. *Yano T, Ichimura T., Kuwahara S., H'Dhili F., Uetsuki K, Okuno Y., Verma P., Kawata S.* Tip-enhanced nano-Raman analytical imaging of locally induced strain distribution in carbon nanotubes // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – Art. 3592, P. 1–7. – doi: 10.1038/ncomms3592.
9. *Ossikovski R., Nguyen Q., Picardi G.* Simple model for the polarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, No 4. – Art. 045412, P. 1–9. – doi: 10.1103/PhysRevB.75.045412.
10. *Cançado L.G., Jorio A., Ismach A., Joselevich E., Hartschuh A., Novotny L.* Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103, No 18. – Art. 186101, P. 1–4. – doi: 10.1103/PhysRevLett.103.186101.
11. *Maximiano R.V., Beams R., Novotny L., Jorio A., Cançado L.G.* Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, No 13. – Art. 235434, P. 1–8. – doi: 10.1103/PhysRevB.85.235434.
12. *Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimanskaya A.V.* Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 552. – P. 114–121. – doi: 10.1016/j.cplett.2012.09.053.
13. *Merlen A., Valmalette J.C., Gucciardi P.G., Lamy de la Chapelle M., Frigout A., Ossikovski R.* Depolarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – V. 40, No 10. – P. 1361–1370. – doi: 10.1002/jrs.2424.
14. *Novotny L., Hecht B.* Principles of Nano-Optics. – N. Y.: Cambridge Univ. Press, 2006. – 559 p.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. VIII: Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
16. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, No 7. – P. 5648–5652. – doi: 10.1063/1.464913.
17. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, No 2. – P. 785–789. – doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
18. *Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7, No 18. – P. 3297–3305. – doi: 10.1039/B508541A.

19. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. – 2011. – V. 32, No 15. – P. 1456–1465. – doi: 10.1002/jcc.21759.
20. Grimme S., Ehrlich S., Antony J., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. – 2010. – V. 132, No 7. – Art. 154104, P. 1–19. – doi: 10.1063/1.3382344.
21. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2, No 1. – P. 73–78. – doi: 10.1002/wcms.81.
22. Kharintsev S.S., Shukhina K.L., Fishman A.I., Saikin S.K. Effect of secondary relaxation transitions on photo-induced anisotropy in glassy azobenzene-functionalized polymers // J. Mat. Chem. C. – 2017. – V. 5, No 27. – P. 6828–6833. – doi: 10.1039/C7TC01652B.
23. Arnoldus H.F. Representation of the near-field, middle-field, and far-field electromagnetic Green's functions in reciprocal space // J. Opt. Soc. Am. B. – 2001. – V. 18, No 4. – P. 547–555. – doi: 10.1364/JOSAB.18.000547.
24. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6, No 12. – P. 4370–4379. – doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.

Поступила в редакцию
12.09.17

Газизов Алмаз Рашитович, аспирант кафедры оптики и нанофотоники, техник-проектировщик Центра коллективного пользования; научный сотрудник

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований
ул. Баумана, д. 20, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: equus.meteores@gmail.com

Харинцев Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники; старший научный сотрудник

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований
ул. Баумана, д. 20, г. Казань, 420111, Россия

Салахов Мякзюм Халимулович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники; Президент АН РТ

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
Академия наук Республики Татарстан
ул. Баумана, д. 20, г. Казань, 420111, Россия

ISSN 2541-7746 (Print)

ISSN 2500-2198 (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA.
SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)
2018, vol. 160, no. 1, pp. 61–71

Self-Consistent Model for Enhancement of the Raman Scattering of Polarized Light in Azo-Polymer Film with a Plasmonic Nanoantenna

A.R. Gazizov^{a,b}, S.S. Kharintsev^{a,b}, M.Kh. Salakhov^{a,c}*

^a*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^b*Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan, 420111 Russia*

^c*Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, 420111 Russia*

E-mail: **equus.meteores@gmail.com*

Received September 12, 2017

Abstract

This paper is devoted to modeling of the Raman scattering in the “antenna – sample” system. The system consists of an anisotropic azo-dye molecule attached covalently to a polymer chain and a plasmonic antenna located near the molecule. A model of near-field interaction in a system of dipoles has been proposed. The model takes into account changes in the polarizabilities of both the antenna and the molecule due to the mutual influence of their near field on each other. Based on the proposed model, the spectra of the tip-enhanced Raman scattering in longitudinally and transversely polarized field for both isomers of azo-chromophore have been simulated. The static polarizability of the molecule and the Raman-tensors of the vibration modes have been determined by the quantum chemical calculations of a molecule with one monomer according to the density functional theory.

Keywords: azo-chromophore, azo-polymer film, plasmonic antenna, tip-enhanced Raman scattering, near-field polarization, density functional theory, polarizability tensor, Raman tensor

Acknowledgments. We are grateful to K.L. Shukhina and Prof. A.I. Fishman (Kazan Federal University) for their help in the analysis of oscillation modes of the molecule and for obtaining and providing us with the experimental spectra of IR absorption and Raman scattering for the studied molecule.

The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment no. 3.7737.2017/7.8) and performed by using the equipment of the Center of Shared Facilities of Kazan Federal University. The work was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (contract no. 14.575.21.0149 (RFMEFI57517X0149)).

Figure Captions

Fig. 1. The structure of the Disperse Orange 3 (DO3) molecule attached to the CFAO polymer.

Fig. 2. The calculated spectra of IR absorption (*a*) and non-resonance Raman scattering (*b*) for the cis-isomer and spectra of IR absorption (*c*) and non-resonance Raman scattering (*d*) for trans-isomer of the DO3 molecule. Scale factor $x = 0.981$.

Fig. 3. The simulated tip-enhanced Raman spectra of the DO3 molecule attached to the polymer repeat unit: *a*) cis-isomer in z-polarization of the scattered light, *b*) cis-isomer in transversal polarization, *c*) trans-isomer in z-polarization, *d*) trans-isomer in transversal polarization. Scale factor $x = 0.981$.

References

1. Kharintsev S.S., Fishman A.I., Saikin S.K., Kazarian S.G. Near-field Raman dichroism of azo-polymers exposed to nanoscale dc electrical and optical poling. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, no. 47, pp. 19867–19875. doi: 10.1039/c6nr07508h.
2. Mino T., Saito Y., Yoshida H., Kawata S., Verma P. Molecular orientation analysis of organic thin films by z-polarization Raman microscope. *J. Raman Spectrosc.*, 2012, vol. 43, no. 12, pp. 2029–2034. doi: 10.1002/jrs.4118.
3. Novotny L., van Hulst N. Antennas for light. *Nat. Photonics*, 2011, vol. 5, pp. 83–90. doi: 10.1038/nphoton.2010.237.
4. Krasnok A.E., Maksimov I.S., Denisyuk A.I., Belov P.A., Miroshnichenko A.E., Simovskii K.R., Kivshar' Yu.S. Optical nanoantennas. *Usp. Fiz. Nauk*, 2013, vol. 183, no. 11, pp. 561–589. doi: 10.3367/UFNr.0183.201306a.0561. (In Russian)
5. Mino T., Saito Y., Verma P. Quantitative analysis of polarization-controlled tip-enhanced Raman imaging through the evaluation of the tip dipole. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 10, pp. 10187–10195. doi: 10.1021/nn5031803.
6. Mino T., Saito Y., Verma P. Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, no. 4, art. 041105, pp. 1–5. doi: 10.1063/1.4960016.
7. Saito Y., Verma P. Polarization-controlled Raman microscopy and nanoscopy. *J. Phys. Chem.*, 2012, vol. 3, no. 10, pp. 1295–1300. doi: 10.1021/jz300213t.
8. Yano T., Ichimura T., Kuwahara S., H'Dhili F., Uetsuki K., Okuno Y., Verma P., Kawata S. Tip-enhanced nano-Raman analytical imaging of locally induced strain distribution in carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, art. 3592, pp. 1–7. doi: 10.1038/ncomms3592.
9. Ossikovski R., Nguyen Q., Picardi G. Simple model for the polarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, no. 4, art. 045412, pp. 1–9. doi: 10.1103/PhysRevB.75.045412.
10. Caňado L.G., Jorio A., Ismach A., Joselevich E., Hartschuh A., Novotny L. Mechanism of near-field Raman enhancement in one-dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, no. 18, art. 186101, pp. 1–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.186101.
11. Maximiano R.V., Beams R., Novotny L., Jorio A., Caňado L.G. Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 85, no. 13, art. 235434, pp. 1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.85.235434.
12. Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimanskaya A.V. Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, vol. 552, pp. 114–121. doi: 10.1016/j.cplett.2012.09.053.
13. Merlen A., Valmalette J.C., Gucciardi P.G., Lamy de la Chapelle M., Frigout A., Ossikovski R. Depolarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, vol. 40, no. 10, pp. 1361–1370. doi: 10.1002/jrs.2424.
14. Novotny L., Hecht B. *Principles of Nano-Optics*. New York, Cambridge Univ. Press, 2006. 559 p.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika* [Course of Theoretical Physics]. Vol. VIII: Electrodynamics of Continuous Media. Moscow, Nauka, 1982. 621 p. (In Russian)
16. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652. doi: 10.1063/1.464913.

17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
18. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, no. 18, pp. 3297–3305. doi: 10.1039/B508541A.
19. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 2011, vol. 32, no. 15, pp. 1456–1465. doi: 10.1002/jcc.21759.
20. Grimme S., Ehrlich S., Antony J., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, no. 7, art. 154104, pp. 1–19. doi: 10.1063/1.3382344.
21. Neese F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 73–78. doi: 10.1002/wcms.81.
22. Kharintsev S.S., Shukhina K.L., Fishman A.I., Saikin S.K. Effect of secondary relaxation transitions on photo-induced anisotropy in glassy azobenzene-functionalized polymers. *J. Mat. Chem. C*, 2017, vol. 5, no. 27, pp. 6828–6833. doi: 10.1039/C7TC01652B.
23. Arnoldus H.F. Representation of the near-field, middle-field, and far-field electromagnetic Green's functions in reciprocal space. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, vol. 18, no. 4, pp. 547–555. doi: 10.1364/JOSAB.18.000547.
24. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379. doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.

Для цитирования: Газизов А.Р., Харинцев С.С., Салахов М.Х. Самосогласованная модель усиления комбинационного рассеяния поляризованного света в азополимерной пленке с помощью плазмонной наноантенны // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 61–71.

For citation: Gazizov A.R., Kharintsev S.S., Salakhov M.Kh. Self-consistent model for enhancement of the Raman scattering of polarized light in azo-polymer film with a plasmonic nanoantenna. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 61–71. (In Russian)