

小颗粒金属表面吸附原子的 荧光和共振荧光*

李 孝 申

朱诗尧

方俊鑫

(中国科学院上海冶金研究所)

(中国科学院国际材料物理中心)

(上海交通大学应用物理系)

提 要

本文使用表面修饰的光学布洛赫方程和镜象法, 对小颗粒金属表面吸附原子的荧光和共振荧光等光学特性进行理论研究。着重讨论吸附原子的自发辐射寿命、跃迁频移、共振荧光谱、偶极矩的压缩以及吸收线宽等, 研究小颗粒金属的尺寸效应以及吸附原子与它之间距离的变化对上述光学性质的影响。

关键词: 荧光、共振荧光、压缩、小颗粒固体、吸附原子、尺寸效应。

一、引 言

众所周知, 当一块固体的尺寸减小到一定程度后, 其物理性质会发生显著的变化。这一现象通常称为尺寸效应。近些年来, 小颗粒金属的电磁性质引起了不少研究人员的兴趣^[1, 2]。文献 [1] 综述了用量子力学和随机相位近似处理小颗粒金属的电磁性质方面的工作; 文献 [2] 综述了用经典方法处理小颗粒固体的表面元激发方面的工作。本文将采用表面修饰的光学布洛赫方程(简称为SBE)^[3]与修正的镜象法相结合的途径^[4], 研究小颗粒金属表面吸附原子的自发辐射性质以及与外激光场的相互作用。在具体的处理中, 我们将把小颗粒金属近似地看作是一个小金属圆球体^[1, 2], 而吸附原子则含有两个能级^[3, 5~7], 同时, 原子又可看作是辐射着电磁波的电偶极子, 它与金属球中的镜象相耦合。当原子离金属球很近时, 它的光学性质无疑会受金属球性质变化以及它与球的距离变化的双重影响。本文直接使用文献 [3] 导出的光学布洛赫方程, 并在反射场中计入复反射系数因子^[4], 对吸附原子的自发辐射性质和与激光相互作用下的行为进行分析和讨论。

二、自发辐射性质

当外场不存在时的光学布洛赫方程为^[3]

$$\begin{pmatrix} \langle \dot{s}^+ \rangle \\ \langle \dot{s}^2 \rangle \\ \langle \dot{s}^- \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i(\omega_{21} + \Omega^s) - \Gamma & 0 & 0 \\ 0 & -2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & -i(\omega_{21} + \Omega^s) - \Gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle s^+ \rangle \\ \langle s^2 \rangle \\ \langle s^- \rangle \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ \Gamma \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

收稿日期: 1988年4月1日; 收到修改稿日期: 1988年10月6日

* 本课题得到国家自然科学基金会资助。

式中 $\Gamma = \nu^0 + \nu^s$, 均匀空间中的衰变率 $\nu^0 = (2/3)(n|p|^2\omega^3/c^3)$, 表面感应的衰变率 $\nu^s = |p|^2 I_m f(d, R)$, 表面感应的跃迁频移为 $\Omega^s = |p|^2 R_e f(d, R)$; ω_{21} 为吸附原子两个能级间的跃迁频率; s^+ , s^- 和 s^z 分别是吸附原子的偶极矩算符和反转算符; $|p\rangle$ 是电偶极算符矩阵元; 而 $f(d, R)$ 是吸附原子与颗粒表面的距离 d 和颗粒半径 R 的函数, 它与反射电场之间的关系是

$$E_R = |p|f(d, R)s^- = pf(d, R), \quad (2)$$

式中 E_R 是反射场强 \mathbf{E}_R 沿吸附原子偶极矩 \mathbf{p} 的投影, 它决定于颗粒的尺寸、性质以及与原子的距离。当 E_R 确定后, 吸附原子的自发衰变性质便也随之确定。

本问题的几何结构如图 1 所示。为简单起见, 这里仅考虑吸附原子的偶极矩取向为切向^[4]。根据电象法, 原子在理想金属球内的象为 $\mathbf{p}' = -[R/(R+d)]^3\mathbf{p}$, \mathbf{p} 与 \mathbf{p}' 之间的距离为 $a = d\{1 + [R/(R+d)]\}$ 。根据 Kuhn^[4] 的能量转移方法, 引入复反射系数 $|r|e^{-i\delta}$ 来处理非理想导体球情况, r 与 δ 的值取决于球的性质。这样, 不难求得反射场强在吸附原子处的值为

$$E_R = n\left(\frac{\omega}{c}\right)^3 [\hat{R}/(\hat{R} + \hat{d})]^3 |p| |r| (\hat{a}^{-3} - i\hat{a}^{-2} - \hat{a}^{-1}) e^{i(\hat{a} - \delta)}, \quad (3)$$

其中 n 为周围介质的折射率, 并已定义无量纲量

$$\hat{R} = (n\omega R/c), \quad \hat{d} = (n\omega d/c), \quad \hat{a} = (n\omega a/c). \quad (4)$$

结合(2)、(3)两式可求得函数

$$f(d, R) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 n |r| [\hat{R}/(\hat{R} + \hat{d})]^3 (\hat{a}^{-3} - i\hat{a}^{-2} - \hat{a}^{-1}) e^{i(\hat{a} - \delta)}. \quad (5)$$

从(5)式可看出颗粒尺寸 R 的作用, 这一点是大块固体衬底情况^[3, 4, 6~8]所没有的。

从(1)和(5)可得自发衰变率 Γ 和频移 Ω^s 分别为

$$\Gamma = 1 + \frac{3}{2} |r| [\hat{R}/(\hat{R} + \hat{d})]^3 [(\hat{a}^{-1} - \hat{a}^{-3}) \sin(\hat{a} - \delta) + \hat{a}^{-2} \cos(\hat{a} - \delta)], \quad (6)$$

$$\Omega^s = \frac{3}{2} |r| [\hat{R}/(\hat{R} + \hat{d})]^3 [(\hat{a}^{-1} - \hat{a}^{-3}) \cos(\hat{a} - \delta) - \hat{a}^{-2} \sin(\hat{a} - \delta)], \quad (7)$$

其中已使用均匀空间中的衰变率 ν^0 为单位。当原子离颗粒非常近时(即 $\hat{d} \rightarrow 0$), 或者当颗粒的半径远大于原子与颗粒的距离(即 $\hat{R} \gg \hat{d}$)时, 则有

$$\Gamma = 1 + \frac{3}{2} |r| \{[(2\hat{d})^{-1} - (2\hat{d})^{-3}] \sin(2\hat{d} - \delta) + (2\hat{d})^{-2} \cos(2\hat{d} - \delta)\}, \quad (8)$$

$$\Omega^s = \frac{3}{2} |r| \{[(2\hat{d})^{-1} - (2\hat{d})^{-3}] \cos(2\hat{d} - \delta) - (2\hat{d})^{-2} \sin(2\hat{d} - \delta)\}. \quad (9)$$

(8)和(9)式与大块理想导体($\delta = \pi$)^[9]或导体^[4]的结果相符。然而, 当 \hat{R} 较小时, 尺寸效应就变得十分重要。

众所周知, 吸附原子的自发衰变寿命是衰变率的倒数, 即 $T = (1/\Gamma)$ 。图 2 和图 3 是以银颗粒为例; 取 $|r|^2 = 0.94$ 和 $\delta = 136^\circ$ ^[4]时, 衰变寿命和频移与 \hat{R} 和 \hat{d} 的关系, 从图中可明显地看到自发衰变寿命 T 和频移 Ω^s 随距离 \hat{d} 变化中的振荡现象, 它起因于入射场与反射场

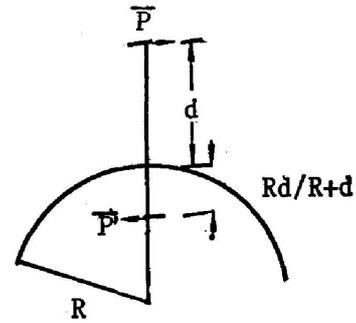


Fig. 1 The dipole with moment \mathbf{p} induces an image dipole with \mathbf{p}' in the metal sphere

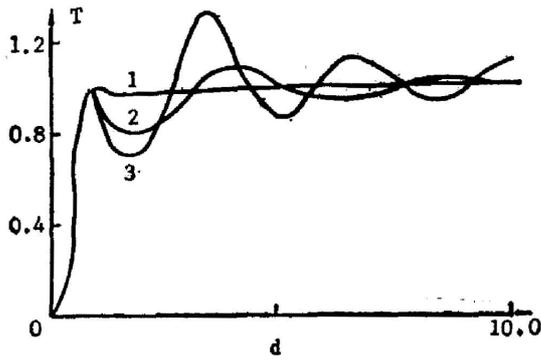


Fig. 2 Life time T vs distance \hat{d} ,
curve 1- $\hat{R}=1$, curve 2- $\hat{R}=10$, curve 3- $\hat{R}=\infty$

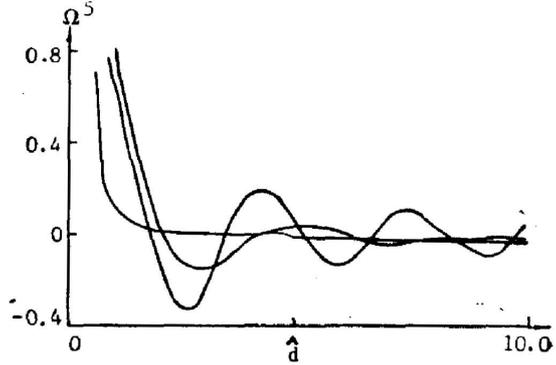


Fig. 3 Frequency shift Ω^s vs distance \hat{d} ,
curve 1- $\hat{R}=1$, curve 2- $\hat{R}=10$, curve 3- $\hat{R}=\infty$

之间的干涉。当颗粒尺寸非常小时,上述振荡现象受到抑制,这便是尺寸效应的体现*。

三、共振荧光谱

当吸附原子处于外场中时,光学布洛赫方程为^[3]

$$\begin{pmatrix} \dot{\langle s^+ \rangle} \\ \dot{\langle s^z \rangle} \\ \dot{\langle s^- \rangle} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i(\Delta + \Omega^s) - \Gamma & i\Omega & 0 \\ i\Omega^*/2 & -2\Gamma & -i\Omega/2 \\ 0 & -i\Omega^* & -i(\Delta + \Omega^s) - \Gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle s^+ \rangle \\ \langle s^z \rangle \\ \langle s^- \rangle \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ \Gamma \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

其中, E 和 ω_L 分别是外激光场的振幅和频率, $\Delta = \omega_{21} - \omega_L$, 拉比 (Rabi) 频率 $\Omega = 2|p|E$, 并已使用转动坐标系^[5]。利用(10)式与文献[10]的方法便可求得共振荧光谱的非相干部分

$$\left. \begin{aligned} \tilde{g}(\nu) &= \frac{1}{2} |\Omega|^4 \Gamma \left(D^2 + \frac{1}{2} |\Omega|^2 + 4\Gamma \right) / \left(\frac{1}{2} |\Omega|^2 + |z|^2 \right) (x^2 + y^2), \\ D &= \nu - \omega_L, \quad z = \Gamma + i(\Delta + \Omega^s), \\ x &= 2\Gamma \left(\frac{1}{2} |\Omega|^2 + |z|^2 \right) - 4\Gamma D^2, \quad y = D [|\Omega|^2 + (\Delta + \Omega^s)^2 + 5\Gamma^2 - D^2]. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

(11)式的部分数值结果如图4所示,其中具有 t^{-1} 量纲的量都是以 ν^0 作为单位。从图4(a)

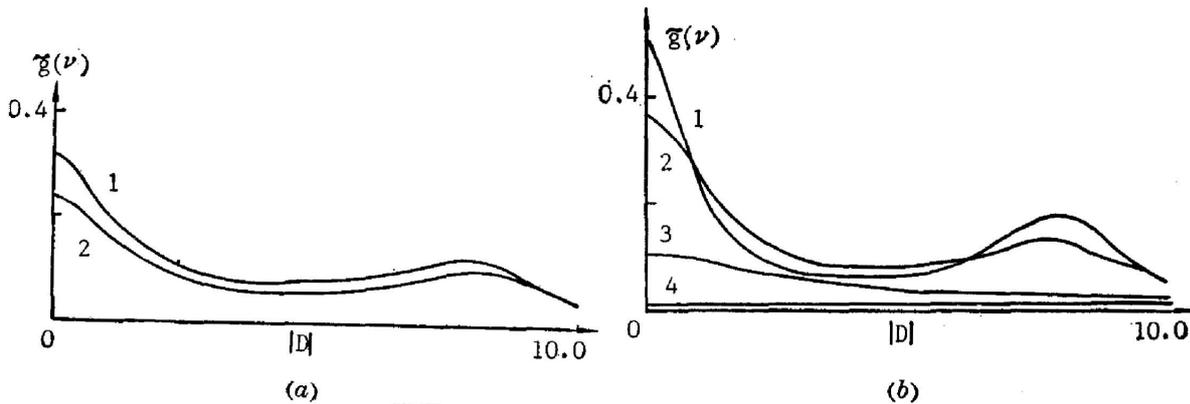


Fig. 4 Resonance fluorescence spectrum, $|D| = |\nu - \omega_2|$, $\Delta = 1$, $|\Omega|^2 = 64$,
(a) $\hat{R} = 0.5$, curve 1- $\hat{R} = 1$, curve 2- $\hat{R} = 10$;
(b) $\hat{R} = 10$, curve 1- $\hat{d} = 4.0$, curve 2- $\hat{d} = 2.0$, curve 3- $\hat{d} = 0.4$, curve 4- $\hat{d} = 0.25$

* 本文的结果与早先的^[3,4,7,8]相比,有很大不同。

可知,当 \hat{d} 固定时,颗粒大小的变化将导致共振荧光谱中各峰的高度和宽度和边带的中心位置的相应变化。众所周知,两个边带的存在是起因于吸附原子能级的交流斯塔克(Stark)效应。显然,此效应会受到小颗粒金属存在的影响,图 4(b)显示了在 \hat{R} 固定时,谱线形状对距离 \hat{d} 的依赖关系。显然,不同的 \hat{d} 会导致不同的峰的宽度和边带的位置。当 \hat{d} 减小后,即吸附原子和颗粒的距离很近时,边带、甚至三个峰都会消失。这一现象的出现可解释如下:当吸附原子非常接近于固体颗粒表面时,原子向固体表面的能量转移过程^[4,8]变得十分强烈。即当原子处于激发态时,因衬底通过近电磁场作为媒介而吸收能量,导致原子更快地衰变。在外场激发下,原子跃至激发态后,衰变所发出的能量中相当一部分被衬底吸收而不作为散射场辐射出去。因此,外激光场入射的能量便通过吸附原子作为媒介,间接地由固体所吸收,以致使散射光强太弱,无法显现三峰或单峰结构。

四、吸附原子偶极矩的压缩效应

近几年来,压缩效应引起了人们极大的兴趣。文献[11]研究了共振荧光过程中,自由空间中原子的压缩现象,并得到了场和原子变量存在压缩与否的判别式

$$(\Delta\sigma_i)^2 < \frac{1}{2} |\langle \sigma_3 \rangle|, \quad (i=1, 2) \tag{12}$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(s^+ + s^-), \quad \sigma_2 = \frac{1}{2i}(s^+ - s^-), \tag{13}$$

式中 σ_1, σ_2 分别为原子偶极矩的色散部分和吸收部分。仍为反转算符。不难证明,判别式(12)对本问题也仍适用。为讨论方便起见,这里不妨令

$$Q_i = (\Delta\sigma_i)^2 - \frac{1}{2} |\langle \sigma_3 \rangle|, \quad (i=1, 2) \tag{14}$$

因而可把判别式(12)改写为

$$Q_i < 0, \tag{15}$$

利用(10)式和(13)式可求得稳态下的涨落为

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\sigma_1)^2 &= \frac{\frac{1}{4} - \frac{1}{4}(\Delta + \Omega^2)|\Omega|^2}{\left(\frac{1}{2}|\Omega|^2 + |z|^2\right)^2}, \\ (\Delta\sigma_2)^2 &= \frac{\frac{1}{4} - \frac{1}{4}I^2|\Omega|^2}{\left(\frac{1}{2}|\Omega|^2 + |z|^2\right)^2}, \\ \langle \sigma_3 \rangle &= \frac{-\frac{1}{2}|z|^2}{\left(\frac{1}{2}|\Omega|^2 + |z|^2\right)}. \end{aligned} \right\} \tag{16}$$

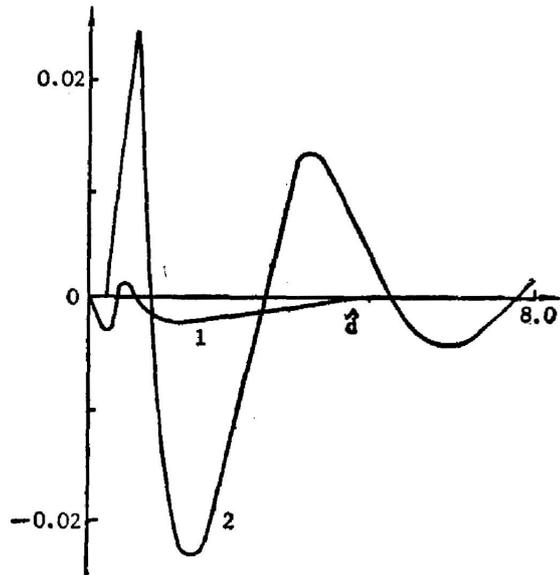


Fig. 5 Q_2 vs \hat{d} when $|\Omega|^2=2, \Delta=0$.
curve 1 - $\hat{R}=1$, curve 2 - $\hat{R}=10$

显然,由(6)、(7)、(14)、(16)式便可对压缩效应是否存在进行分析。图 5 就是我们所求得的结果中的一部分。从图中可看出 Q_2 随 \hat{d} 变化曲线的振荡行为,以及这些行为对颗粒半径 \hat{R}

的依赖关系。曲线在横轴下面的部分表示吸附原子偶极矩的吸收分量得到压缩。我们发现,除了文献[11]已提到的影响压缩态存在的因素之外,这里的颗粒尺寸以及吸附原子与颗粒间的距离同样是重要的因素。在本问题中,处于颗粒表面附近的吸附原子辅射的电磁场遭颗粒表面的部分反射,并伴随着吸附原子向表面的能量转移过程。反射场又反作用于吸附原子,以致影响它的动力学行为和统计性质。反射场的振幅和相位强烈地依赖于固体颗粒的尺寸、性质以及它与吸附原子间的距离。因此,毫无疑问,原子偶极矩涨落量便强烈地依赖于 \hat{R} 和 \hat{d} (这里因为反射系数 $|r|$ 暂被看作是固定的)。

五、外激光场强度涨落所带来的影响

在上面的讨论中,没有考虑激光场实际存在强度涨落的问题。当计入这一因素,也就是在光学布洛赫方程中计入 Ω 的涨落时^[12]。根据 RTS 理论方法,当 Ω 的涨落与真空涨落无关时,可以求得稳态下的结果

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_1 \rangle_A &= -\Gamma(\Delta + \Omega^*) (\Gamma_{23} - \Omega) / P_1, \\ \langle \sigma_2 \rangle_A &= \Gamma^2 (\Gamma_{23} - \Omega) / P_1, \\ \langle \sigma_3 \rangle_A &= \Gamma [(\Gamma + \Gamma_{22})\Gamma + (\Delta + \Omega^*)^2] / P_1, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

式中已假定 $\Omega^* = \Omega^{[5,12]}$, 并已定义

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{22} &= a^2 [(\tau_c^{-2} + \Gamma)^2 + (\Delta + \Omega^*)^2] / P, \\ \Gamma_{23} &= a^2 (\tau_c^{-1} + 2\Gamma) (\tau_c^{-1} + \Gamma) / P, \\ \Gamma_{33} &= a^2 \Omega (\tau_c^{-1} + \Gamma) / P, \\ P &= [(\tau_c^{-1} + \Gamma)^2 + (\Delta + \Omega^*)^2] (\tau_c^{-1} + 2\Gamma) + \Omega^2 (\tau_c^{-1} + \Gamma), \\ P_1 &= \Gamma (\Gamma + \Gamma_{22}) (2\Gamma + \Gamma_{33}) + \Gamma (\Gamma_{23} - \Omega)^2 + (\Delta + \Omega^*)^2 (2\Gamma + \Gamma_{33}), \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

a 和 τ_c 分别是噪声的强度和相干时间^[12]。从(17)式的共振形式的分母可求出吸附原子的吸收宽度^[5,12]

$$\Gamma_A = \Gamma^{1/2} \{ [(\Gamma + \Gamma_{22}) (2\Gamma + \Gamma_{33}) + (\Gamma_{23} - \Omega)^2] / (2\Gamma + \Gamma_{33}) \}^{1/2}. \quad (19)$$

(19)式的部分数值结果如图6所示(其中 a 和 τ_c^{-1} 仍以 ν^0 为单位)。从图中可看出吸收宽度随 \hat{d} 变化的振荡行为,以及 \hat{R} 的变化引起的该行为的变化。当 \hat{d} 很小时,吸收峰几乎完全消失,这一现象与图2相吻合。

最后,讨论一下压缩问题。图7和图8给出了部分结果*。从图中可看出下述规律:原

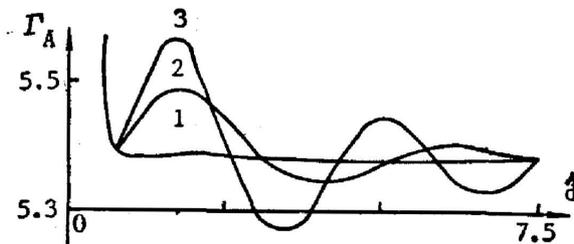


Fig. 6 Absorption linewidth Γ_A vs distance \hat{d} when $|\Omega|^2 = 64$, $\Delta = 1$, $\tau_c = 0.2$, $a = 2.83$, curve 1 - $\hat{R} = 1$, curve 2 - $\hat{R} = 10$, curve 3 - $\hat{R} = \infty$

* 由于计入强度涨落,这里把(14);(15)式中的 Q_i 记为 Q_{iA} 。

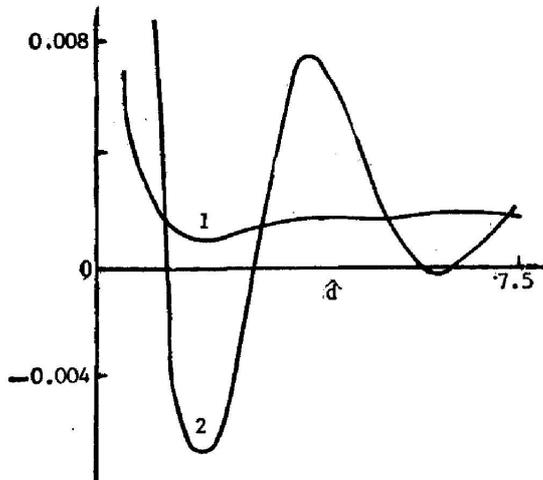


Fig. 7 Q_{2A} vs \hat{d} when $|\Omega|=1$, $\Delta=0$,
 $\tau_c=0.2$, $a=1$

curve 1— $\hat{R}=1$, curve 2— $\hat{R}=10$

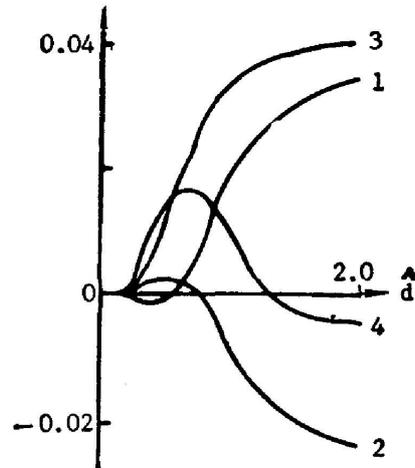


Fig. 8 $\hat{R}=10$, $|\Omega|^2=0.49$, $\Delta=0$,
 $\tau_c=0.2$, $a=0.84$

curve 1— Q_1 , curve 2— Q_2 , curve 3— Q_{2A} , curve 4— Q_{2A}

子偶极矩吸收或色散部分的涨落大小以及是否压缩。与 \hat{d} 和 \hat{R} 密切相关；并且，激发场强的涨落越大，则原子偶极矩的涨落也越大，激发场强度涨落的存在不利于产生压缩效应。

六、结 束 语

由于影响固体表面吸附原子的光学性质包括了衬底固体的尺寸、结构和介电性质等因素，反之可以通过测量上述光学性质来对固体的性质进行检测，所以本课题的研究具有实际意义。文献[2]对小颗粒固体的红外吸收、辐射、喇曼散射等实验进行了介绍，文献[8]则介绍了吸附原子荧光寿命的测量。可以期待实验工作者把文献[2]和[8]的方法相结合，从实验方面对本文的结果加以检验。另外，本课题还涉及处于非均匀空间中原子的辐射和光散射问题，这对发展非线性光学理论也是具有学术意义的。

参 考 文 献

- [1] A. A. Lushnikov et al.; *«Electromagnetic Surface Modes»*, (John Wiley & Sons, 1982), Ch. 8.
- [2] R. Ruppini; *«Electromagnetic Surface Modes»*, (John Wiley & Sons, 1982), Ch. 9.
- [3] X. S. Li, C. D. Gong; *Phys. Rev. (A)*, 1987, **A35**, No. 4 (Feb), 1595~1602.
- [4] H. Kuhn; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 1 (Jul), 101~108.
- [5] L. Allen, J. H. Eberly; *«Optical Resonance and Two-Level Atoms»*, (John Wiley & Sons, 1975), Ch. 7.
- [6] X. Y. Huang, T. F. George; *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, No. 21 (Nov), 4801~4805.
- [7] X. Y. Huang et al.; *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, No. 1 (Jul), 567~572.
- [8] R. R. Chance et al.; *Adv. Chem. Phys.*, 1978, **37**, 1~65.
- [9] G. S. Agarwal; *Phys. Rev. (A)*, 1975, **A12**, No. 4 (Oct), 1475~1497.
- [10] B. R. Mollow; *Phys. Rev.*, 1969, **188**, No. 5 (Dec), 1969~1975.
- [11] D. F. Walls, P. Zoller; *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**, No. 10 (Sep), 709~711.
- [12] K. Wodkiewicz, J. H. Eberly; *Phys. Rev. (A)*, 1985, **A32**, No. 2 (Aug), 992~1001.

**Fluorescence and resonance fluorescence of an adatom
near surface of a small metal particle**

LI XIAOSHEN

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

(International Centre of Materials Physics)

ZHU SHIYAO AND FANG JUNXIN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

(Received 1 April 1988; revised 6 October 1988)

Abstract

Spontaneous emission and resonance fluorescence of an adatom adsorbed near a small metallic particle are studied by means of the surface-dressed optical Bloch equations and the modified image theory. Spontaneous decay time and Lamb shift; resonance fluorescence spectrum, squeezing effects, and absorption linewidth are discussed. The influences of size effects, distance between the adatom and particle, and fluctuation in the laser intensity on the optical property are analyzed.

Key words: fluorescence; resonance fluorescence; squeezing; small solid particle, adatom; size effect.