

银原子团簇共振散射光谱的密度矩阵研究

Resonance Scattering Spectra for Silver Clusters by Density Matrix Procedure

蒋治良 李芳

Jiang Zhiliang Li Fang

(广西师范大学新技术新材料研究所 桂林市育才路3号 541004)

(Institute of Material Science and Engineering,

Guangxi Normal University, 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 以银原子团簇(主)共振散射峰作为共振散射光谱分布理论研究模型,采用密度矩阵法研究液相银原子团簇(主)共振散射峰(7.06×10^{14} Hz, 425 nm)和1/2分频共振散射峰($1/2 \times 7.06 \times 10^{14}$ Hz, 850 nm)的频率和强度分布。银原子团簇($r = 12$ nm)溶液呈黄色,在415 nm处有一个吸收峰;在470 nm处产生吸收谷,在485 nm处产生吸收峰,最大共振散射波长为425 nm($\times 10^{14}$ Hz)。当 $\lambda_{ex} = 425$ nm时,在425 nm处产生一个主共振峰,在850 nm($1/2 \times 10^{14}$ Hz)处产生一个1/2分频共振峰。对于不同浓度的银原子团簇($0 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L Ag),两散射峰的半峰宽度之比 $(\Delta\lambda)_{425} / (\Delta\lambda)_{850} = 2/3$,其散射光强度之比 $I_{425/425} / I_{425/850} \approx 3/1$ 。在理想条件(真空)下,理论推导出共振散射光中心峰带与两边峰带谱线的强度比为1/3;中心峰与边峰的高度比为3:1;边峰宽与中心峰宽之比为3:2。

关键词 银原子团簇 非线性共振散射 密度矩阵法

中图分类号 O 614.122

Abstract The main resonance scattering peak was used as the model for studying the distribution of resonance scattering spectra. The density matrix procedure was employed to calculate the frequency and intensity of main resonance scattering peak at 7.06×10^{14} Hz (425 nm) and a 1/2 fraction frequency resonance scattering peak at $1/2 \times 7.06 \times 10^{14}$ Hz (850 nm) of silver clusters. Silver cluster solution is yellow, and produces a absorption peak at 415 nm, and a absorption valley at 470 nm and a absorption peak again at 485 nm. The wavelength of the largest resonance scattering spectra is 425 nm ($\times 10^{14}$ Hz). When $\lambda_{ex} = 425$ nm, there is a main resonance scattering peak at 425 nm, a 1/2 fraction frequency resonance scattering peak at 850 nm. For silver clusters of concentrations from zero to 10^{-5} mol/L Ag, the ratio of half-width of peak of two scattering peaks is 2 to 3; and ratio of their intensity ($I_{425/425} / I_{425/850}$) $\approx 3/1$. Under ideal conditions (vacuum), it is calculated that the ratios of intensity, peak height and peak width of middle peak to side peak are 1 to 3, 3 to 1 and 3 to 2, respectively.

Key words silver clusters, nonlinear resonance scattering, density matrix procedure

银原子团簇具有特殊的性质,已引起化学、物理和生命科学工作者的极大兴趣,亦是感光科学和光化学以及 Raman 光谱的主要研究课题之一^[1~3]。近来,我们采用微波高压液相合成、光化学合成等技术制备了银、金、铂、二氧化钛、氯化银液相纳米粒子,并研究了它们的共振散射光谱特性^[4~10]。将沉淀反应与微波高压液相合成技术结合起来制得了稳定的液相银原子团簇;研究了分频共振散射和倍频共振散射与(主)共振散射之间的关系;提出了液相团簇的分

频和频差原理;解释了液相团簇的分频和频差散射实验结果。但液相银原子团簇的(主)共振散射峰(7.06×10^{14} Hz, 425 nm)强度(或峰高)、半峰宽度与1/2分频共振散射峰($1/2 \times 7.06 \times 10^{14}$ Hz, 850 nm)强度(或峰高)、半峰宽度之间的关系尚未见报道^[11~16]。银原子团簇的(主)共振散射峰位于散射光谱(RF-54型荧光分光光度计)光域的中部,光吸收较弱,合成简便且价廉。本文选择它作为共振散射光谱分布理论研究的模型,采用密度矩阵法研究了原子团簇的(主)共振散射峰与1/2分频共振散射峰之间的关系。

1 实验方法

量取 0.1 ml 1.0×10^{-3} mol/L AgNO_3 于小烧杯中, 置磁力搅拌器上, 加入 5.0 ml 蒸馏水, 在搅拌条件下依次加入 1.0 ml 1.0×10^{-3} mol/L NaCl 0.3 ml 1% 柠檬酸钠溶液, 再加入 3.6 ml 蒸馏水, 转入到微波反应罐中, 扭紧罐盖, 混匀。置微波炉 (格兰仕微波炉, 中国顺德, 800 W, 2 450 MHz) 中辐照 3 min, 取出冷却, 用 RF-540 型荧光分光光度计 (日本岛津) 测量其散射光谱, 用 U-340 型紫外可见分光光度计 (日本日立) 测量其吸收光谱, 用 H-600 型透射电镜 (日本电子株式会社) 测量其粒径 d 。

2 实验结果

实验结果表明, 银原子团簇 ($r = 12$ nm) 溶液呈浅黄色。它在 415 nm 处有一个吸收峰。由于非线性光学效应即光谱烧孔效应而在 470 nm 产生吸收谷, 在 485 nm 产生吸收峰。图 1 为银原子团簇的共振散射光谱, 其最大共振散射波长为 425 nm ($\times 10^{14}$ Hz), 而空白在此波长无峰。当 $\lambda_{ex} = 425$ nm 时, 在 425 nm 处产生一个主共振峰, 在 850 nm ($1/2 \times 10^{14}$ Hz) 处产生一个 1/2 分频共振峰 (图 2)。对于不同浓度的银原子团簇 ($0 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L Ag), 此二散射峰的半峰宽度之比 $(\Delta\lambda)_{425} / (\Delta\lambda)_{850} = 2/3$, 其散射光强度之比 $I_{425/425} / I_{425/850} \approx 3/1$

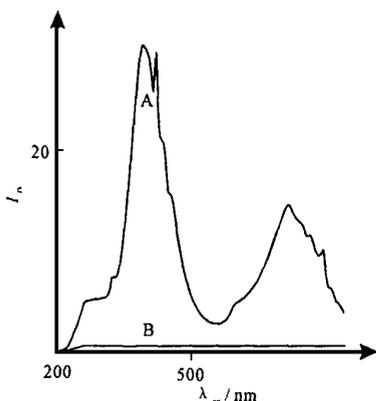


图 1 银原子团簇的共振散射光谱

Fig. 1 Resonance scattering spectra of silver clusters

A 1.0×10^{-5} mol/L 硝酸银 - 1.0×10^{-4} mol/L 氯化钠 - 0.03% 柠檬酸钠 - 800W - 3 min - 低感光 坐标刻度 "4"; B 空白。

A 1.0×10^{-5} mol/L AgNO_3 - 1.0×10^{-4} mol/L NaCl - 0.03% trisodium citrate - 800W - 3 min - low sensitivity - ordinate scale "4"; B blank

3 银原子团簇的共振散射光分布理论

在量子光学中, 二能级原子的共振荧光分布理论已有研究。当激光强度较大时, 谱线分裂成 3 个峰, 中

心峰的位置仍是激光频率, 另外 2 个峰则对称地位于中心峰两侧, 与中心峰频率的差别分是 $\pm \Delta_n = \pm \epsilon n^{1/2}$, 即拉比频率。其中 ϵ 是原子与激光场的耦合常数, n 是激光光子数, 它正比于激光功率。当激光强度较小时, 谱线只有 1 个峰, 原子与单个光子间发生能量交换, 即基态原子吸收 1 个光子激发至上能级, 再自由发射出 1 个光子, 回到基态。为保持能量守恒, 散射光的频率必然等于入射光的频率 (即 Rayleigh 散射), 散射光谱是一个 δ 函数, 呈高斯分布^[15, 17]。液相纳米粒子、超分子以及细胞的共振散射光谱实验结果表明, 即使采用普通单色光 (ω_{ex}) 激发, 除产生与入射光频率相同的散射峰外, 亦在 $\omega_{ex} \pm \omega_{ex}/2$ 处产生散射峰。为解析 (主) 共振散射峰与 1/2 分频共振峰二散射峰的半峰宽度比 $(\Delta\lambda)_{425} / (\Delta\lambda)_{850} = 2/3$ 散射峰强度之比 $I_{425/425} / I_{425/850} \approx 3/1$, 本文试图在理想条件下 (如真空等), 探讨二能级 (图 3) 原子团簇三峰 (图 4) 之间的关系。下面采用密度矩阵法^[15]讨论二能级原子团簇的共振散射光谱分布。

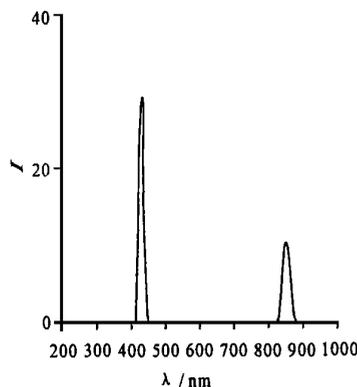


图 2 银原子团簇的散射光谱

Fig. 2 Scattering spectra of silver clusters

1.0×10^{-5} mol/L Ag

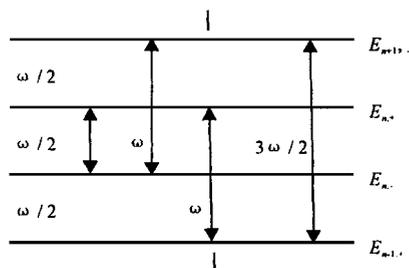


图 3 两对相邻的银原子团簇的能级图

Fig. 3 Energy level diagram of two pairs of neighbouring silver clusters

根据密度矩阵法可把真空场看作库, 把原子团簇看作小系统, 那么由哈密顿量描述的二能级原子的共振散射光问题可以利用小系统与库耦合的密度矩阵理论来处理

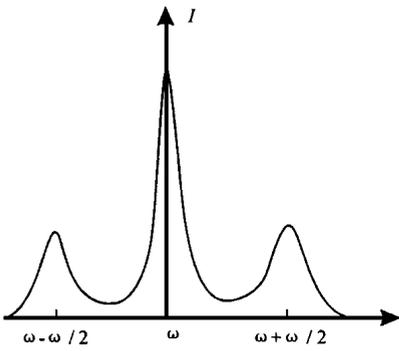


图4 二能级原子团簇共振散射光的理论谱线

Fig. 4 Theoretical spectra of resonance scattered light of silver clusters at the second energy level

为计算简单起见,假设激励光场是高功率的,激励光场可以用经典电磁场来描述,这时系统的哈密顿量表示为

$$H = H_A + H_{AL} + H_R + H_{RS}, \quad (1)$$

式中

$$H_A = k_0 S, \quad (2)$$

$$H_{AL} = \sum_k (E e^{-ikr} S_+ + E e^{ikr} S_-), \quad (3)$$

$$H_R = \sum_k k_k T_k T_k, \quad (4)$$

$$H_{RS} = \sum_k k_k (T_k S_+ + T_k S_-). \quad (5)$$

这里 E 表示频率为 k 的电场的幅值,并假设它不随时间变化, H_A 表征原子团簇的能量, H_{AL} 表示强激励光场与原子团簇的相互作用能, H_R 代表散射光场的能量, H_{RS} 表征散射光场与原子团簇相互作用能。在相互作用绘景中,耦合体系原子团簇的密度矩阵 d 遵循

$$\frac{d}{dt} d = -i[H_{AL}^I, d] + \frac{\Gamma}{2} (2S_- d S_+ - d S_- S_+ - S_- d S_+), \quad (6)$$

式中 Γ 代表原子自发发射的速率,它满足

$$\Gamma = 2 \sum_k \sum_k W(k_k - k_0), \quad (7)$$

在共振情况下 ($k = k_0$), H_{AL}^I 变为

$$H_{AL}^I = K(S_+ + S_-), \quad (8)$$

其中已令 $K = \sum_k E$. 也可把 (6) 式写成

$$\frac{d}{dt} d = a d, \quad (9)$$

这里 a 称为广义刘维算符,它定义为

$$aM = -i[H_{AL}^I, M] + \frac{\Gamma}{2} (2S_- M S_+ - M S_- S_+ - S_- M S_+), \quad (10)$$

式中 M 为此系统的任意算符,显然它的时间演化方程也可一般地定为

$$\frac{d}{dt} M = aM, \quad (11)$$

如果以 $|+\rangle, |-\rangle$ 代表裸原子团簇的激发态和基态,那么在相互作用绘景中,可利用本征值方程

$$H_{AL}^I |\dot{i}\rangle = E |\dot{i}\rangle, \quad (12)$$

求得激励光场与原子团簇耦合系统的本征态,即修饰态^[15],不难得知耦合系统的本征值和相应的修饰态为

$$E_1 = -K, |\dot{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle - |-\rangle), \quad (13)$$

$$E_2 = K, |\dot{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle), \quad (14)$$

这样,在修饰态表象中原子团簇的密度矩阵 d 可表示为

$$d = \begin{bmatrix} d_{22} & d_{21} \\ d_{12} & d_{11} \end{bmatrix}, \quad (15)$$

将 (13)~ (15) 式代入 (6) 式,即得密度矩阵元 $d_j (i, j = 1, 2)$ 的时间演化方程:

$$\begin{aligned} \dot{d}_{22} &= -\frac{\Gamma}{4} d_{22} + \frac{\Gamma}{4} d_{11}, \\ \dot{d}_{11} &= -\frac{\Gamma}{4} d_{11} + \frac{\Gamma}{4} d_{22}, \\ \dot{d}_{12} &= -\frac{\Gamma}{2} d_{22} - \frac{\Gamma}{2} d_{11} - \left(\frac{3}{4}\Gamma + i2K\right) d_{12} - \frac{\Gamma}{4} d_{12}, \\ \dot{d}_{21} &= -\frac{\Gamma}{2} d_{22} - \frac{\Gamma}{2} d_{11} - \frac{\Gamma}{4} d_{21} - \left(\frac{3}{4}\Gamma - i2K\right) d_{21}, \end{aligned} \quad (16)$$

这里已利用了关系式:

$$\begin{aligned} S_+ | \dot{1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} S_+ (|+\rangle - |-\rangle) = -\frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\dot{2}\rangle + |\dot{1}\rangle), \\ S_+ | \dot{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\dot{2}\rangle + |\dot{1}\rangle), \\ S_- | \dot{1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\dot{2}\rangle - |\dot{1}\rangle), \\ S_- | \dot{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\dot{2}\rangle - |\dot{1}\rangle), \\ S_+ S_- | \dot{1} \rangle &= \frac{1}{2} (|\dot{2}\rangle + |\dot{1}\rangle), \\ S_+ S_- | \dot{2} \rangle &= \frac{1}{2} (|\dot{2}\rangle + |\dot{1}\rangle). \end{aligned}$$

在计算散射光强度的稳恒分布时^[18],实际上是计算时间关联函数

$$\langle S_-(t) S_-(t+f) \rangle_S = \text{Tr}_S [d(t) S_-(t) S_-(t+f)] \exp(-ik_0 f), \quad (17)$$

所以一旦我们由方程 (16) 求得密度矩阵 $d(t)$, 就可由 (17) 式得到共振散射光的强度分布。由 (11) 式可知, $S_-(t+f)$ 也可写成

$$S_-(t+f) = e^{\int_t^{t+f} a} S_-(t), \quad (18)$$

将 (18) 式代入 (17) 式, 并利用 $\text{Tr}_S(AB) = \text{Tr}_S BA$, 则

$$\langle S_-(t) S_-(t+f) \rangle = \text{Tr}_S S_-(t) e^{\int_t^{t+f} a} d(t) S_-(t) S_-(t)$$

$$(t) \exp(-ik_0 f), \quad (19)$$

为计算 (19) 式中矩阵的迹, 只有在算符 e^{a_r} 的对角元表象中才比较便利. 很显然, 在裸原子表象中 e^{a_r} 不是对角化的, 考虑到强场情况 $[H_{AL}, d]$ 远大于 $\Gamma/2(2S_{-}d_{\pm} - d_{\pm}S_{-} - S_{-}S_{-}d)$, 因此在修饰态表象中可近似认为 e^{a_r} 是对角化的, 这样 (19) 式的计算应在修饰态表象中进行. 依据广义原子团簇算符定义为

$$e_{nm} = |n\rangle \langle m|,$$

因而在修饰态表象中, 原子的升降算符的矩阵表示满足

$$D = |2\rangle \langle 1| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & - \\ 1 & - \end{bmatrix}, \quad (20)$$

$$D_{-} = |1\rangle \langle 2| = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & - \\ 1 & - \end{bmatrix}, \quad (21)$$

D_{\pm} 与 S_{\pm} 之间的变换可通过一么正变换算符 U 实现, 即

$$D_{\pm} = U^{-1} S_{\pm} U, \quad D = U^{-1} S_{-} U, \quad (22)$$

利用 (22) 式, 将 (19) 式变换到修饰态表象中, 则

$$\begin{aligned} \langle S_{-}(t) S_{-}(t+f) \rangle_s &= \text{Trs} U U^{-1} S_{-}(t), \\ U U^{-1} e^{a_r} U U^{-1} d(t) U U^{-1} S_{-}(t) &\times U U^{-1} \exp(-ik_0 f) = \\ \text{Trs} U D_{-}(t) U^{-1} e^{a_r} U U^{-1} d(t) U D_{-}(t) U^{-1} \exp(-ik_0 f) &= \\ \text{Trs} D_{-}(t) U^{-1} e^{a_r} U U^{-1} d(t) U D_{-}(t) \exp(-ik_0 f), & \end{aligned} \quad (23)$$

以下为书写简单起见, 我们将修饰态表象中的 $U^{-1} e^{a_r} U, U^{-1} d(t) U$ 仍用 $e^{a_r}, d(t)$ 表示, 但须记住 $e^{a_r}, d(t)$ 已为修饰态表象中的算符. 这样 (23) 式简写为

$$\langle S_{-}(t) S_{-}(t+f) \rangle_s = \text{Trs} D_{-}(t) e^{a_r} d(t) D_{-}(t) \exp(-ik_0 f), \quad (24)$$

为计算 (24) 式, 定义算符 $\sum^{(f)}$:

$$\sum^{(f)}(\Gamma) = e^{\Gamma} \sum^{(0)}, \quad (25)$$

$$\sum^{(0)} = d(t) D_{-}(t), \quad (26)$$

从 (25) 和 (26) 式可知 $\sum^{(f)}$ 可以有如下的矩阵表示:

$$\sum^{(f)} = \begin{bmatrix} \sum_{22}^{(f)} & \sum_{21}^{(f)} \\ \sum_{12}^{(f)} & \sum_{11}^{(f)} \end{bmatrix}, \quad (27)$$

利用 (21), (25) 及 (27) 式, 则 (24) 式化为

$$\langle S_{-}(t) S_{-}(t+f) \rangle_s = \frac{1}{2} \left[\sum_{22}^{(f)} - \sum_{11}^{(f)} \right] - \left[\sum_{21}^{(f)} - \sum_{12}^{(f)} \right] \exp(-ik_0 f), \quad (28)$$

从 (28) 式看到, 如果求解出 $\sum_{ij}^{(f)}(i, j = 1, 2)$, 就可得到双时关联数, $\langle S_{-}(f) S_{-}(t+f) \rangle_s$ 为此需求出矩阵元 $\sum_{ij}^{(f)}$ 随时间的演化规律. 将 (25) 式两边对 f 求导, 得到

$$\frac{d}{df} \sum^{(f)} = \mathfrak{A} \sum^{(f)}, \quad (29)$$

显然 $\sum^{(f)}$ 与 $d(f)$ 遵循相同的方程 (9) 式, 因此 $\sum_{ij}^{(f)}$ 和 $d_{ij}(t)$ 的解具有相同的形式, 只不过它们的初始值不同而已. 为此下面求 $d_{ij}(t)$ 的方程组 (16) 式. 定义矢量:

$$\tilde{d}(t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} d_2(t) + d_1(t) \\ d_2(t) - d_1(t) \\ d_3(t) + d_4(t) \\ d_3(t) - d_4(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{d}_1(t) \\ \tilde{d}_2(t) \\ \tilde{d}_3(t) \\ \tilde{d}_4(t) \end{bmatrix}, \quad (30)$$

则方程组 (16) 式变为

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{d}_1 &= 0, \\ \frac{d}{dt} \tilde{d}_2 &= -\frac{\Gamma}{2} \tilde{d}_2, \\ \frac{d}{dt} \tilde{d}_3 &= -\frac{\Gamma}{2} \tilde{d}_1 - \Gamma \tilde{d}_3 - 2iK \tilde{d}_4, \\ \frac{d}{dt} \tilde{d}_4 &= -\frac{\Gamma}{2} \tilde{d}_4 - 2iK \tilde{d}_3, \end{aligned} \quad (31)$$

这是一阶线性微分方程组, 求得其解为

$$\begin{aligned} \tilde{d}_1(t) &= \tilde{d}_1(0), \\ \tilde{d}_2(t) &= \tilde{d}_2(0) \exp(-\Gamma t/2), \\ \tilde{d}_3(t) &= \frac{i}{2K} \left(-\frac{1}{4} \Gamma + i\Gamma \right) C_1 \exp \left[\left(-\frac{3\Gamma}{4} + i\Gamma \right) t \right] \\ &- \frac{i}{2K} \left(\frac{1}{4} \Gamma + i\Gamma \right) C_2 \exp \left[\left(-\frac{3\Gamma}{4} + i\Gamma \right) t \right] - \\ &\frac{\Gamma^2}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \tilde{d}_1(0), \\ \tilde{d}_4(t) &= C_1 \exp \left[\left(-\frac{3\Gamma}{4} + i\Gamma \right) t \right] + \\ &C_2 \exp \left[\left(-\frac{3\Gamma}{4} - i\Gamma \right) t \right] + \frac{2iK\Gamma}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \tilde{d}_1(0), \end{aligned} \quad (32)$$

其中

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{4K^2 - (\Gamma/4)^2}; \\ C_1 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i\Gamma}{4\Gamma} \right) \tilde{d}_4(0) + \frac{K}{\Gamma} \tilde{d}_3(0) - \\ &\frac{i}{2} \frac{K\Gamma}{4K^2 + \Gamma^2/2} \left(1 + i\frac{3K}{4\Gamma} \right) \tilde{d}_1(0); \\ C_2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i\Gamma}{4\Gamma} \right) \tilde{d}_4(0) - \frac{K}{\Gamma} \tilde{d}_3(0) - \\ &\frac{i}{2} \frac{K\Gamma}{4K^2 + \Gamma^2/2} \left(1 - i\frac{3K}{4\Gamma} \right) \tilde{d}_1(0), \end{aligned}$$

式中 $d(0)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) 是与密度矩阵元的初始值 $d_{ij}(0)$ 有关的量.

由于 $\sum_{ij}^{(f)}$ 遵循与 $d_{ij}(t)$ 相同的方程, 因此 $\sum_{ij}^{(f)}$ 的解具有与 (32) 式相同的形式, 但须注意此时的这些 $d(0)$ 与 $d_{ij}(0)$ 有关的量应相应地改为与 $\sum_{ij}^{(0)}$ 有关的量. 考虑到 (26), (15) 及 (21) 式, 则

$$\begin{aligned} \sum^{(0)} &= d(t) D_{-}(t) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} d_2(t) + d_{21}(t) - [d_2(t) + d_{21}(t)] \\ d_2(t) + d_{11}(t) - [d_2(t) + d_{11}(t)] \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (33)$$

与定义 $d(t)$ 相似, 定义矢量:

$$\sum (t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sum_{22}(t) + \sum_{11}(t) \\ \sum_{22}(t) - \sum_{11}(t) \\ \sum_{21}(t) + \sum_{12}(t) \\ \sum_{21}(t) - \sum_{12}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_1(t) \\ \sum_2(t) \\ \sum_3(t) \\ \sum_4(t) \end{bmatrix}, \quad (34)$$

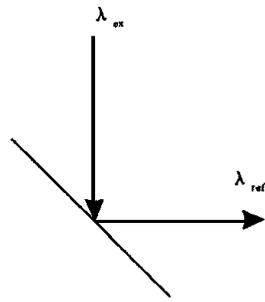


图 5 激励光的反射检测装置图
Fig. 5 Reflector

$\lambda_{ref} (= \lambda_{ex})$ 为反射光波长

$$\sum_2(f) = \frac{1}{4} \exp(-\Gamma f/2), \quad (41)$$

$$\sum_4(f) = -\frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 + i2K)f] - \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 - i2K)f] - \frac{1}{4} \frac{\Gamma^2}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}}, \quad (42)$$

将 (41)、(42) 式一并代入 (28) 式, 得

$$\langle S_+(t) S_-(t+f) \rangle_{S_+} = \sum_2(f) - \sum_4(f) \exp(-ik_0 f) \left\{ \frac{1}{4} \exp(-\Gamma f/2) + \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 + i2K)f] + \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 - i2K)f] + \frac{\Gamma^2}{8K^2 + \Gamma^2} e^{-ik_0 f} \right\}, \quad (43)$$

这样我们求出了稳态时的双时关联函数值, 将 (43) 式代入散射光谱线的强度分布公式 (44)

$$\langle a_k^+(t) a_k(t) \rangle = \mathcal{N}^2 \left\langle \int_0^t S_-(t') \exp[ik(t-t')] dt' \int_0^t S_-(t'') \exp[-ik(t-t'')] dt'' \right\rangle = \mathcal{N}^2 \int_0^t dt' \left\langle \{ S_+(t') S_-(t') + S_-(t') S_+(t') \} \right\rangle \exp[-ik(t-t')] = 2\text{Re} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle S_-(t') S_-(t'') \rangle \exp[-ik(t-t'')], \quad (44)$$

并利用初始条件, 则得

$$\begin{aligned} \langle a_k^+ a_k \rangle &= 2\mathcal{N}^2 \text{Re} \int_0^1 dt f_0^\infty df \langle S_+(t) S_-(t+f) \rangle_S \exp(ik_k f) \\ &= 2\mathcal{N}^2 \text{Re} \int_0^\infty df \left\{ \frac{1}{4} e^{[-\frac{\Gamma}{2} + i(k_k - k_0)f]} + \frac{1}{8} e^{[-\frac{3}{4}\Gamma + i(k_k - k_0 + 2K)f]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8} e^{[-\frac{3}{4}\Gamma + i(k_k - k_0 - 2K)f]} + \frac{\Gamma^2}{8K^2 + \Gamma^2} e^{i(k_k - k_0)f} \right\} = \frac{\Gamma}{4} k_k^2 \left\{ \frac{1}{4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{(k_k - k_0 - 2K)^2 + (\frac{3}{4}\Gamma)^2} + \frac{1}{(k_k - k_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \frac{3}{(k_k - k_0 - 2K)^2 + (\frac{3}{4}\Gamma)^2} + \frac{4\Gamma^2}{8K^2 + \Gamma^2} 2\omega(k_k - k_0) \right\}, \end{aligned} \quad (45)$$

于是散射光辐射强度为

$$R_k = \frac{d}{dt} \langle a_k^+ a_k \rangle =$$

则 $\sum_2(f), \sum_4(f)$ 的初始值为

$$\sum (0) = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} d_2(0) + d_1(0) - [d_1(0) + d_2(0)] \\ d_2(0) + d_1(0) + d_1(0) + d_2(0) \\ d_1(0) + d_2(0) - [d_2(0) + d_1(0)] \\ - [d_1(0) + d_2(0) + d_2(0) + d_1(0)] \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} d(0) + d(0) \\ d(0) + d(0) \\ -d(0) - d(0) \\ -d(0) - d(0) \end{bmatrix}, \quad (35)$$

由 (32) 式, 则 $\sum_2(f), \sum_4(f)$ 可以表示为

$$\sum_2(f) = \sum_2(0) \exp(-\Gamma f/2), \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \sum_4(f) &= E_1(0) \exp[(-3\Gamma/4 + ia)f] + E_2(0) \exp[(-3\Gamma/4 - ia)f] + \frac{2iK\Gamma}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \sum_1(0), \\ \text{式中 } E_1 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i\Gamma}{4a} \sum_4(0) + \frac{K}{a} \sum_3(0) - \frac{i}{2} \frac{K\Gamma}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \left(1 + i \frac{3K}{4a} \sum_1(0) \right); \right. \\ E_2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{i\Gamma}{4a} \sum_4(0) + \frac{K}{a} \sum_3(0) - \frac{i}{2} \frac{K\Gamma}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \left(1 - i \frac{3K}{4a} \sum_1(0) \right). \right. \end{aligned} \quad (37)$$

由于观测时间 $\gg \Gamma$, 因此我们实际上测量的是稳态的散射光分布, 于是由 (35) 和 (32) 式可知 $\sum_4(0)$

$$\text{为 } \sum_1(0) = \frac{1}{2} [d_2(\infty) + d_4(\infty)] = \frac{iK\Gamma}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} d(0) = -\sum_3(0), \quad (38)$$

$$\sum_2(0) = \frac{4K^2}{8K^2 + \Gamma^2} d(0) = -\sum_4(0), \quad (39)$$

上式中 $d(0)$ 为

$$d(0) = \frac{1}{2} [d_2(0) + d_1(0)] = \frac{1}{2}. \quad (40)$$

如果这里仅考虑激励光场很强 (实际的情况正是如此, 我们采用图 5 装置实验, 结果表明, 散射光强度约是激励光强度的万分之一) 的情况即 $K^2/\Gamma^2 \gg 1$, 则

(36) 和 (37) 式简化为

$$\sum_2(f) = \frac{1}{4} \exp(-\Gamma f/2),$$

$$\sum_4(f) = -\frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 + i2K)f] - \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 - i2K)f] - \frac{1}{4} \frac{\Gamma^2}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}},$$

$$\langle S_+(t) S_-(t+f) \rangle_{S_+} = \frac{1}{4} \exp(-\Gamma f/2) - \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 + i2K)f] - \frac{1}{8} \exp[(-3\Gamma/4 - i2K)f] - \frac{1}{4} \frac{\Gamma^2}{4K^2 + \frac{\Gamma^2}{2}} \exp(-ik_0 f),$$

$$\langle a_k^+ a_k \rangle = \frac{\Gamma}{4} k_k^2 \left\{ \frac{1}{4} + \frac{3}{(k_k - k_0 - 2K)^2 + (\frac{3}{4}\Gamma)^2} + \frac{1}{(k_k - k_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} + \frac{1}{4} \frac{3}{(k_k - k_0 - 2K)^2 + (\frac{3}{4}\Gamma)^2} + \frac{4\Gamma^2}{8K^2 + \Gamma^2} 2\omega(k_k - k_0) \right\},$$

$$\text{于是散射光辐射强度为}$$

$$R_k = \frac{d}{dt} \langle a_k^+ a_k \rangle =$$

$$\frac{\Gamma}{4} \left\{ \frac{1}{(k_x - k_0 + 2K)^2 + \left(\frac{3}{4}\Gamma\right)^2} + \frac{1}{(k_x - k_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + \frac{1}{(k_x - k_0 - 2K)^2 + \left(\frac{3}{4}\Gamma\right)^2} + \frac{4\Gamma^2}{8K^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (46)$$

由(46)式可见, 散射光中心峰带的强度 I_2 正比于 Γ^2 , 即

$$I_2 \propto \Gamma^2 = (\Gamma/2)^{-2}, \quad (47)$$

两边带的强度

$$I_1 = I_3 \propto (3/4)\Gamma^2 = (\Gamma/2)^{-2}/3, \quad (48)$$

所以中心峰带与两边带谱线的强度之比为

$$I_1/I_2 = I_3/I_2 = 1/3. \quad (49)$$

这正是共振散射光的实验结果(46)式中的最后一项表征的是激励光光子被原子团簇弹性地散射到散射光真空场的过程, 此时原子团簇并未受激励光场修饰, 所以它对应弱场被裸原子团簇吸收和发射的弹性散射过程. 在强激励光场情况下, 即 $K \gg \Gamma$ 时, 这一项与前三项相比其幅值是一个小量, 所以作为近似可以忽略. 上述理论给出的单原子团簇共振散射光强度的表达式(46)与银原子团簇二能级原子共振散射光谱线 [7.06×10^{14} Hz (425 nm) 和 $1/2 \times 7.06 \times 10^{14}$ Hz (425 nm)] 强度实验结果基本一致. 但其 283 nm ($3/2 \times 7.06 \times 10^{14}$ Hz) 散射峰未出现, 主要由于液相银原子团簇体系在紫外区存在吸收而非真空条件所致.

从图3可看出, 主共振频率 k 对应着二种跃迁, $k - k/2$ 和 $k + k/2$ 各对应着一种跃迁, 自然会想到, 中心峰的强度 S_2 应是两边峰强度的2倍, 即

$$S_2 = 2S_1, \quad (50)$$

在纯属辐射减的情形(即线型函数为洛伦兹函数时) $\Gamma = 2V$ (V 为散射峰宽度), 中心峰与边峰的高度比为 3:1, 峰强度 $S = \text{峰高} \times \text{峰宽} \times V/2$, 故有

$$\frac{\text{边峰宽 } V_1 / \text{中心峰宽 } V_2 = (S_1 \times I_2) / (S_2 \times I_1) = (S_1 \times 3I_1) / (2S_1 \times I_1) = 3/2, \quad (51)$$

(51)式不仅与本实验银原子团簇的结果一致而且与金原子团簇、银-金-铂-二氧化钛、氯化银等液相纳米粒子、淀粉超分子、果糖酸钙以及细胞、细菌的实验结果一致^[19-23].

二能级原子团簇是实际原子团簇的理想模型. 实际上, 原子团簇往往具有许多能级, 其共振散射光谱非常复杂, 它的固有频谱(本征频谱)是由一组连续谱组成.

参考文献

1 Garrell R L. Surface-enhanced Raman spectroscopy. Anal

Chem, 1989, 61: 401R~426R.

2 徐相凌, 倪永红. 水溶液中银团簇的生长、稳定与物化性质. 化学进展, 1999, 11: 239~256.

3 Sudnik L M, Norrod K L, Rowlen K L. Appl Spectrosc, 1996, 79: 422~424.

4 蒋治良, 冯忠伟, 刘庆业等. 金纳米粒子的共振散射光强度函数研究. 无机化学学报, 2001, 26(2).

5 蒋治良, 杨明娟. 银的光化学共振散射光谱分析. 贵金属, 2000, 21(3): 34~39.

6 蒋治良. 金纳米粒子的分频共振散射光谱研究. 光子学报, 2001, 36(2): 210~214.

7 钟福新, 蒋治良, 梁宏. 蓝色银原子团簇的共振散射光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(5): 764~766.

8 蒋治良, 李芳, 梁宏. 金粒子粒径与共振散射光强度的关系. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1488~1491.

9 蒋治良, 冯忠伟, 李芳等. 金纳米粒子的共振散射光谱研究. 中国科学, 2001, 31(2): 210.

10 凌绍明, 蒋治良. Ag/AgCl 纳米粒子的共振散射光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3).

11 刘绍璞, 刘忠芳, 李明. 离子缔合物二级散射光谱的分析应用. 化学学报, 1995, 53: 1178~1184.

12 Pasternack R F, Collings P J. Resonance light scattering: a new technique for studying Chromophore aggregation. Science, 1995, 269: 935~939.

13 马春琪, 刘玉春, 李克安等. 瑞利光散射及其在生物化学分析中的应用. 科学通报, 1999, 44: 682~686.

14 李原芳, 黄承志, 胡小莉. 共振光散射原理及其在生物化学分析中的应用. 分析化学, 1998, 26(12): 1508~1619.

15 王忠和, 张光寅. 光子物理学基础. 北京: 国防工业出版社, 1998. 395~408.

16 Compagno G, Pong J S, Persico F. Phys Rev, 1982, A26, 2065.

17 李华钟. 简单物理系统的整体性. 上海: 上海科学技术出版社, 1998. 177~180.

18 Feng Zhongwei, Jiang Zhiliang. Precious Metals, 2000, 21(4).

19 Compagno G, Pong J S, Persico F. Phys Rev, 1982, A26, 2065.

20 蒋治良, 李芳, 梁宏. 绿色银胶的共振散射光谱研究. 化学学报, 2001, 59(3).

21 谢济运, 蒋治良, 钟福新等. 分析测试. 技术与仪器, 2000, 6(4): 178~182.

22 谢济运, 蒋治良. 柑橘溃疡菌的共振散射光谱研究. 物理化学学报, 2001, 26(5).

23 梁宏, 沈星灿, 蒋治良等. 共振 Rayleigh 散射研究 I-与血清白蛋白的结合平衡. 中国科学(B辑), 2000, 30(5): 560~566.

(责任编辑: 蒋汉明)