Письма в ЖЭТФ, том 34, вып.4, стр. 157 – 161 *20 августа 1981 г.*

ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ТЕОРИЯ ГИГАНТСКОГО УСИЛЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Н.Н.Горобей, И.П.Ипатова, А.В.Субашиев

Построена макроскопическая теория "гигантского" усиления комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что эффект усиления поля вблизи точки обращения в нуль диэлектрической проницаемости может служить объяснением "гигантского" усиления КРС.

Экспериментальные исследования КРС молекулами, адсорбированными на поверхности различных металлов, показали, что в этом случае сечение рассеяния на пять – шесть порядков превосходит сечение рассеяния теми же молекулами в чистом веществе [1, 2]. Хорошо известно, что при распространении электромагнитных волн в неоднородной среде происходит усиление поля вблизи точки обращения в нуль диэлектрической проницаемости [3, 4]. Цель работы показать, что этот эффект может служить объяснением "гигантского" усиления КРС. Аналогичное явление усиленного рассеяния было предсказано [5] и недавно наблюдено [6] в неоднородной плазме.

Согласно [7], характерные размеры поверхностного рельефа (200 – 2000 Å) существенно меньше длины волны видимого рассеиваемого света. Это позволяет ввести представление о приповерхностном переходном слое с эффективной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(z)$, зависящей от координаты z в направлении, перпендикулярном поверхности металла, и постоянной в направлениях $0x$ и $0y$. Толщина слоя d меньше глубины скин-слоя и много меньше длины волны света. В пределах переходного слоя ϵ изменяется от значения $\epsilon = 1$ в вакууме до большого отрицательного значения ϵ_m в металле. При этом зависимость $\epsilon(z)$ проходит через точку, в которой $\epsilon = 0$. Вблизи этой точки зависимость $\epsilon(z)$ можно считать линейной. Таким образом, мы моделируем рассматриваемую систему слоистой структурой: вакуум – линейный слой – металл.

Рассмотрим случай наклонного падения световой волны $\mathbf{E}^I = (E^I_x,\ 0,\ E^I_z)$, поляризованной в плоскости падения, что соответствует эксперименту [7]. При решении задачи о рассеянии света наиболее удобно вычислять поле рассеянной волны из уравнений Максвелла, в которой ϵ содержит малую добавку $\delta\epsilon_{\mu\nu}(t)$, флуктуирующую вследствие внутримолекулярных колебаний адсорбированных молекул. Далее для простоты рассмотрим скалярное рассеяние на одном полносимметричном колебании l-ной молекулы, находящейся внутри линейного слоя в точке с координатами $\mathbf{r}_l = (0,\ 0,\ Z_l)$, для которого $\delta\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}\delta\epsilon$. При этом полная диэлектрическая проницаемость переходного слоя имеет вид

$$\epsilon\ (z,\ t) = az + \delta\epsilon(t),\quad \delta\epsilon = a_o\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)\,e^{-i\Omega t}, \tag{1}$$

где a^{-1} – параметр порядка толщины переходного слоя d; $a_o = v_o \dfrac{\partial\epsilon}{\partial Q} Q_o$, ($v_o$ – объем молекулы); Ω и Q – соответственно частота и нормальная координата активной колебательной моды l-ной молекулы.

Поле рассеянной волны $\mathbf{E}^S$ можно найти, используя обычный метод последовательных приближений по малому параметру $E^S/E^I << 1$. Волновое уравнение, определяющее поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}^I + \mathbf{E}^S$ в линейном слое имеет вид

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - az\,\frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial t^2} = (k^I)^2\,\delta\epsilon\,\mathbf{E}^I, \tag{2}$$

где k^I – волновое число падающей световой волны.

Внутри слоя поле падающей волны $\mathbf{E}^I$ также определяется из уравнения (2) при $\delta\epsilon = 0$ с граничными условиями, зависящими от конкретной модели переходного слоя. Будем считать, что в слое ϵ меняется по линейному закону (1) в пределах $-\dfrac{d}{2} < z < \dfrac{d}{2}$ и испытывает скачок при $z = -\dfrac{d}{2}$ до значения $\epsilon = \epsilon_m$. Отметим, что результаты расчета фактически зависят от параметра a в (1) и малочувствительны к детальному поведению $\epsilon(z)$. В низшем приближении по малому параметру $k^I d << 1$ и считая, что $|\epsilon_m| >> 1$, найдем

$$E^I_x = E^I_o \left\{ ik^I d\,[\sin^2\theta_i \ln|2z/d| - 2z/d] - \frac{2\cos\theta_t}{\sqrt{\epsilon_m}} \right\}; \tag{3}$$

$$E^I_z = E^I_o\, d\sin\theta_i / z;\quad \sin\theta_i = \frac{k^I_x}{k^I},\quad \sin\theta_t = \frac{k^I_x}{k^I\sqrt{\epsilon_m}};$$

где E_0^I – амплитуда падающей волны, k_x^I – составляющая волнового вектора k^I. Отметим, что в нулевом приближении $k^I d << 1$ коэффициенты при отраженной (в вакууме) и преломленной (в металле) волнах совпадают с формулами Френеля.

Для нахождения поля рассеянной волны $\mathbf{E}^S$, создаваемого молекулой, находящейся в точке z_l, решение уравнения (2) в первом приближении по флуктуирующей добавке $\delta\epsilon$ будем искать в виде фурье-разложения в полярной системе координат $(k_\perp^S, \phi_k)$, где $(k_\perp^S)^2 = (k_x^I + q_x)^2 + (q_y)^2$, причем q_x и q_y – составляющие переданного молекулой импульса в результате рассеяния, $\operatorname{tg}\phi_k = q_y/(q_x + k_x^I)$.

Решение уравнения (2) стандартным образом выражается через его функцию Грина [8]

$$E_{ki}^S = a_0 (k^I)^2 \int D_{ij}(z, \zeta; k_\perp^S) E_j^I(\xi)\delta(z_l - \zeta)\, d\xi, \quad (4)$$

где $D_{ij}(z, \zeta; k_\perp^S)$ – компоненты функции Грина; $i, j = x, y, z$.

Существенно, что компонента D_{zz} имеет особенность при малых z, определяющую усиление излучения источника, находящегося вблизи плоскости $z = 0$. Определяя функцию Грина с учетом граничных условий при $z = \pm d/2$ и условия $k^S d << 1$ получим для поля рассеянной волны $\mathbf{E}_k^S = \mathbf{E}_{k0}^S e^{ik_\parallel^S z}$,

где

$$\mathbf{E}_{k0}^S = E_0^I \frac{a_0 (k^I)^2}{i k^S} \left(\frac{d}{2 z_l}\right)^2 \Phi \left[\mathbf{e}_x + \frac{k_\perp^S}{k_\parallel^S}\mathbf{e}_z\right]. \quad (5)$$

Здесь $(k_\parallel^S)^2 = (k^S)^2 - (k_\perp^S)^2$; $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_z$ – орты-векторы осей $0x$ и $0z$; функция Φ от углов определяется как

$$\Phi = 2 \sin\theta_i \sin\theta_i^S; \ \sin\theta_i^S = \frac{k_\perp^S}{k^S}. \quad (6)$$

Выполняя обратное фурье-преобразование для поля $\mathbf{E}_k^S$ и используя разложение плоской волны $e^{ik^S r}$ по сферическим функциям, получим $\mathbf{E}^S$ на больших расстояниях r от рассеивающей молекулы до точки наблюдения

$$\mathbf{E}^S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{k0}^S(\cos\theta)\frac{k^S}{r}\cos\theta\, e^{ik^S r}, \quad (7)$$

где θ – азимутальный угол точки наблюдения.

Как следует из (5), основной вклад в рассеяние дают молекулы, находящиеся в области сильного поля. При не слишком малой толщине слоя d размер области сильного поля и его величина определяются поглощением, т.е. $\operatorname{Im}\epsilon$.

Предположим, что $\operatorname{Im}\epsilon$ также, как и $\operatorname{Re}(\epsilon - 1)$ пропорциональна средней концентрации электронов в слое, зависящем от z. Тогда вблизи $z = 0$ $\operatorname{Im}\epsilon(0) = \dfrac{\operatorname{Im}\epsilon_m}{\operatorname{Re}\epsilon_m}$. Соответственно, заменим в (2) величину az на $az + i\operatorname{Im}\epsilon(0)$. (Вдали от точки $z = 0$ поглощение несущественно).

После усреднения по расположениям молекул вдоль оси $0z$ (интегрирование интенсивности по величине z_l в пределах слоя) усредненная по времени интенсивность рассеянного света в элемент телесного угла $d\widetilde{\Omega}$ есть

$$\overline{dI} = \frac{c}{16\pi^2}\, a_0^2\, (k^I)^4\, (\Phi E_0^I)^2 \left(\frac{\mathrm{Re}\,\epsilon_m}{\mathrm{Im}\,\epsilon_m}\right)^3 \cdot d\widetilde{\Omega}. \qquad (8)$$

Величина (8) содержит по сравнению с интенсивностью рассеянного света от молекулы в чистом веществе дополнительный множитель $G = \left(\frac{\mathrm{Re}\,\epsilon_m}{\mathrm{Im}\,\epsilon_m}\right)^3$, описывающий усиление рассеяния на шероховатой металлической подложке. Оценка коэффициента G по оптическим константам металлов Cu, Ag и Au для различных длин волн показывает [9], что G максимален для Ag, имеющего минимальную $\mathrm{Im}\,\epsilon_m$ в оптическом диапазоне волн. Порядковая оценка для Ag дает $G = 5 \cdot 10^4$ для $\hbar\omega^I = 2{,}1$ эВ (ω^I – частота падающего света), что соответствует опыту [7]. Величина G растет с уменьшением $\hbar\omega^I$, достигая максимального значения $G = 10^6$ при $\hbar\omega^I = 1{,}14$ эВ. Область максимального поля, ограниченного поглощением, имеет толщину $d/G^{1/3}$ и уменьшается с уменьшением d. Минимальный размер области сильного поля определяется величиной порядка размеров молекулы r_0. Поэтому максимальное значение поля для малой толщины d составляет $E^S \sim E_0^I\,(d/r_0)^2$. Таким образом, коэффициент G во всяком случае не превосходит $(d/r_0)^3$ и отсутствует для гладкой поверхности. Входящий в (8) множитель Φ^2 описывает сильную угловую зависимость рассеяния, в частности отсутствие рассеяния в направлении перпендикулярном поверхности.

В недавней работе [10] обнаружено сильное возрастание генерации второй гармоники при отражении от шероховатой поверхности чистого металла, что непосредственно свидетельствует о сильном возрастании поля вблизи поверхности металла.

Поступила в редакцию
9 марта 1981 г.

После переработки
27 апреля 1981 г.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Литература

[1] Burstein E., Chen C.Y., Lundquist S. Proc. IUS - USSR Symp. Theory of Light Scattering in Cond. Matt. New-York, 1979.

[2] Furtak, Reyes I. Surf. Sci., 1980, 93, 351.

[3] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Госиздтеорлит. 1957.

[4] Кондратенко А.Н. Плазменные волноводы. М., Атомиздат, 1976.

[5] Пилия А.Д. ЖТФ, 1966, 36, 2195.

[6] Будников В.Н., Новик К.М., Варфоломеев В.И., Пилия А.Д. Физика плазмы, 1980, 6, 1050.

[7] Rowe I.E., Shank C.V., Zwemer D.A., Murray C.A. Phys. Rev. Lett., 1980, **44**, 1770.

[8] Лившиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика (2), IX, М., изд. Наука, 1978.

[9] Johnson P.P., Christy R.W. Phys. Rev., 1972, **B6**, 4370.

[10] Chen C.K., de Castro A.R.B., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett., 1981, **46**, 145.