

Лекция 6

Комбинационное рассеяние (КР) света и гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света

1. КР на свободной молекуле.

Сечение (мощность в единицу телесного угла)

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{kr} = k_s^4 |d_s|^2, \text{ где } |\vec{k}_s| = \frac{\omega_s}{c}, \omega_s = \omega_L - \Omega, d_s = rE_L \text{-амплитуда Стоксова диполя}$$

r -свертка тензора КР; ω_L и E_L -частота и амплитуда лазера.

Для молекулы адсорбированной на шероховатой поверхности металла:

$d_s = \vec{r}E_{loc}$, где \vec{r} -тензор КР для адсорбированной молекулы, где учтены сдвиг уровней и появление новых молекулярных резонансов.

$$E_{loc} = L(\omega_L)E_L, \quad d_{eff}(\omega_s) = L'(\omega_s)d_s = L'(\omega_s)L(\omega_L)\vec{r}E_L$$

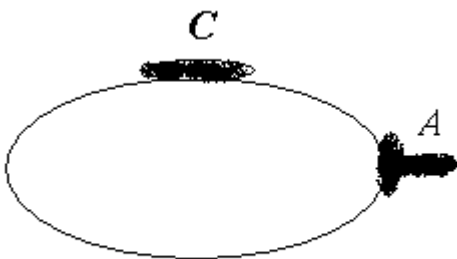
Сечение рассеяния ГКР

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{ГКР} = \left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{КР} \left|\frac{\vec{r}}{r}\right|^2 |L'(\omega_s)|^2 |L(\omega_L)|^2$$

Если пренебречь изменением тензора КР ($\vec{r} = r$), то

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{ГКР} \equiv G = |L(\omega_L)|^2 |L(\omega_s)|^2$$

2. Усиление поля излучения стоксовых диполей



Молекулярный диполь d_s на частоте ω_s на эллипсоиде. d_s , расположенный в начале координат создает в точке R поле

$$\vec{E}_s(\vec{R}) = \frac{-\vec{d}_s + 3(\vec{d}_s \hat{R})\hat{R}}{R^3}, \text{ где } \hat{R} = \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}. \text{ Если}$$

молекула находится в точке C на поверхности шара, то поле в центре шара с

радиусом r_0 :

$$|\vec{E}_s(r_0)| = -\frac{d_s}{r_0^3} \quad (*)$$

Локальное поле внутри шара задается формулой :

$$\vec{E}_{loc}(\omega_s) = \vec{E}_s(r_0) - \mathfrak{I}_{sph} 4\pi\vec{P}_{sph}(\omega_s) + \beta 4\pi P(\omega_s)$$

(это не совсем верно т.к. поле E_s не однородно)

Дипольный момент шара на ω_s с учетом (*) и $\mathfrak{F}_{sph} = \frac{1}{3}$ имеет вид

$$d_{sph}(\omega_s) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \frac{\xi(\omega_s) - 1}{4\pi} |E_{loc}(\omega_s)| = \mathfrak{F}_{sph} (\xi(\omega_s) - 1) L(\omega_s) d_s$$

В этой формуле $\frac{4}{3} \pi r_0^3$ - объем шара, а $\frac{\xi(\omega_s) - 1}{4\pi} |E_{loc}(\omega_s)|$ - его поляризация.

Для эллипсоида в этом выражении заменяем $\mathfrak{F}_{sph} \rightarrow \mathfrak{F}_{el}$

$$d_{el}(\omega_s) = \mathfrak{F}_{el} (\xi(\omega_s) - 1) L(\omega_s) d_s$$

Таким образом, эффективный стоксов диполь на излучение с частотой ω_s для молекулы в точке С

$$d_c(\omega_s) = d_s + d_{el} = \{1 - \mathfrak{F}_{el} [\xi(\omega_s) - 1] L(\omega_s)\} d_s$$

то же самое в точке А

$$d_A(\omega_s) = \{1 + (1 - \mathfrak{F}_{el}) [\xi(\omega_s) - 1] L(\omega_s)\} d_s$$

Тогда второй фактор усиления ГКР в точке А

$$|L_A(\omega_s)|^2 = |1 + (1 - \mathfrak{F}_{el}) (\xi(\omega_s) - 1) L(\omega_s)|^2 \approx (1 - \mathfrak{F}_{el})^2 |\xi(\omega_s) - 1|^2 |L(\omega_s)|^2$$

в точке С

$$|L_C(\omega_s)|^2 = |1 - \mathfrak{F}_{el} (\xi(\omega_s) - 1) L(\omega_s)|^2 \approx \mathfrak{F}_{el}^2 |\xi(\omega_s) - 1|^2 |L(\omega_s)|^2$$

Для максимального коэффициента усиления ГКР ($\omega_s \approx \omega_L = \omega_2$) в точке А

$$G_A = (1 - \mathfrak{F}_{el})^2 \left[\frac{\xi'(\omega_2)}{\xi''(\omega_2)} \right]^4 [\xi'(\omega_2) - 1]^2 |\xi(\omega_2) - 1|^2$$

соответственно в точке С

$$G_C = \mathfrak{F}_{el}^2 \left[\frac{\xi'(\omega_2)}{\xi''(\omega_2)} \right]^4 |\xi(\omega_2) - 1|^2$$

В точке А коэффициент усиления гораздо больше

$$\frac{G_A}{G_C} = \frac{(1 - \mathfrak{F}_{el})^2}{\mathfrak{F}_{el}^2} |\xi(\omega_2) - 1|^2 \sim \frac{\xi'^2(\omega_2)}{\mathfrak{F}_{el}^2} \gg 1$$

Поскольку $|\xi'(\omega_2)| \gg 1$ а $\mathfrak{F}_{el} \ll 1$

(например $\mathfrak{F}_{el} = 0.2$ для соотношения полуосей $\frac{r_A}{r_C} \sim 2.5$).