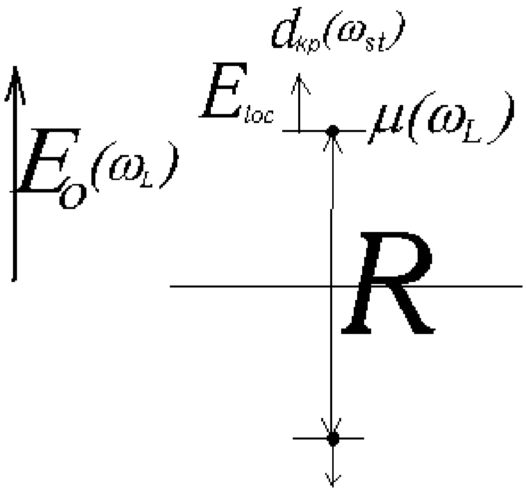
Лекция 7

Некоторые модели и механизмы поверхностного усиления

Модель усиления ГКР диполем изображения.



$$d_{kp}^{\omega_{st}} = \alpha_{kp} E_{loc}(\omega_l)$$

$$E_{loc} = E_o(\omega_L) + E_{im}(\omega_L)$$

$$E_{im} = \gamma \frac{\mu(\omega_L)}{R^3}$$

$$\mu(\omega_L) = \alpha E_{loc} = \alpha_{eff} E_o = \alpha(E_o + E_{im}) = \alpha(E_o + \gamma \frac{\mu(\omega_L)}{R^3}) =$$

$$= \alpha\left(E_0 + \frac{\gamma\alpha_{eff} E_0}{R^3}\right) = \alpha\left(1 + \frac{\gamma\alpha_{eff}}{R^3}\right)E_0$$

$$\alpha_{eff} = \alpha\left(1 + \frac{\gamma\alpha_{eff}}{R^3}\right)$$

$$\Rightarrow \alpha_{eff} = \frac{\alpha}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{R^3}\right)}$$

При $R \to (\gamma\alpha)^{-1/3}$ коэффициент $\alpha_{eff} \to \infty, g_{ГКР} = \left(1 - \frac{\gamma\alpha}{R^3}\right)^{-4}$

Усиление $\gamma^{(2)}$ адсорбированной молекулой

Уравнение для дипольного момента $\vec{\mu}(t)$ адсорбированной молекулы в локальном поле :

$$\ddot{\vec{\mu}}(t) + 2\Gamma\dot{\vec{\mu}}(t) + \omega_o^2\vec{\mu}(t) = \frac{e^2}{m}[\vec{f}E_{loc}(\vec{R},t)]$$

Γ-затухание, ω_o-резонанс молекулы , $\vec{f}$-сила осциллятора этого резонанса

$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_p(\vec{R},t) + \vec{E}_s(\vec{R},t)$, где $\vec{E}_p(\vec{R},t)$-поле от поверхности, $\vec{E}_s(\vec{R},t)$-от диполя изображения.

$\vec{E}_s(\vec{R},t)=\int d\vec{R}'dtG(\vec{R},\vec{R}',t-t')\vec{J}(\vec{R}',t')$,где $\vec{J}(\vec{R}',t')=\frac{d\vec{\mu}(\vec{R},t)}{dt}$

$G(\vec{R},\vec{R}',t-t')$-функция Грина поля в точке $\vec{R}$,создаваемого элементом в точке $\vec{R}'$

Центр масс молекулы в точке $\vec{R}_o$.Координата $\vec{R}$ индуцированного диполя $\mu(t)$ осциллирует относительно центра масс.Тогда разлагая ток в ряд Тейлора:

$$\vec{J}(\vec{R},t)=\left.\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t}\right|_{\vec{R}_o}+\left.\frac{\partial\mu}{\partial R}\right|_{\vec{R}_o}\frac{d\vec{R}}{dt} \quad \text{причем} \quad \frac{d\vec{R}}{dt}=i\omega\frac{\vec{\mu}(t)}{2e}$$

Поскольку $\mu(t)\approx\mu_1 e^{i\omega t}$ (главный член), то второй член в разложении $\vec{J}(\vec{R},t)$ дает ток на частоте ВГ. Тогда индуцированный дипольный момент можно представить в виде:

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{\Gamma KP}\Big/\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{KP}\equiv G=\left|L(\omega_L)\right|^2\left|L(\omega_s)\right|^2 \qquad \mu(t)=\mu_1 e^{i\omega t}+\mu_2 e^{i2\omega t}$$ и подставить в уравнение движения .

Учитывая ,что $\mu_1=\gamma^{(1)}E_p$ и $\mu_2=\gamma^{(2)}E_p^2$ из решения получим соотношения между $\gamma^{(2)}$ и $\gamma^{(1)}$:

$$\gamma_{eff}^2=\frac{6k}{c}\frac{\rho(2\omega)}{\xi(2\omega)(2R_o)^4 D(2\omega)}\left[\gamma^{(1)}(\omega)\right]^2 \text{ , где } k=\frac{e^2 f}{m},\ \rho(2\omega)=\frac{\xi_\mu(2\omega)-\xi(2\omega)}{\xi_\mu(2\omega)+\xi(2\omega)}$$

ξ_μ-диэлектрическая проницаемость металла, ξ-диэлектрическая проницаемость среды.

$$D(2\omega)=\omega_o^2-(2\omega)^2+2i(2\omega)\Gamma(2\omega).$$

<u>*Молекула пиридина*</u>

Для λ=1060нм, $\rho(2\omega)$=1.45, $\xi(2\omega)$=1.77, $\gamma^{(1)}$=7.5 $\overset{o}{A}$, f=1.2, R_o=1.7 $\overset{o}{A}$

Тогда $\gamma_{eff}^{(2)}$ =4.2 10^{-30} СГСЭ.