

УДК 535.361

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА КАК НЕЛИНЕЙНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ

М. М. Сущинский

Показано, что значительное возрастание интенсивности линий при гигантском комбинационном рассеянии света обусловлено существенным участием в этом явлении нелинейных процессов.

При экспериментальном исследовании комбинационного рассеяния света тонкими слоями молекул, нанесенными на металлическую подложку, было обнаружено резкое возрастание интенсивности линий – в некоторых случаях в 10^5 – 10^6 раз. Это явление получило название гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Оказалось, что молекулы, адсорбированные на металлических поверхностях, при определенных условиях обладают аномально высоким значением поперечного сечения τ КР.

Экспериментальным и теоретическим исследованиям ГКР посвящено большое число работ [1]. Однако интерес к этому явлению не ослабевает. Это вызвано тем, что ГКР не только является самостоятельным явлением нелинейной спектроскопии, но и делает возможным изучение структуры и спектров шероховатых поверхностей, а также дает данные для понимания особенностей химической связи и геометрии адсорбированного вещества. Методом ГКР исследовано большое число органических молекул, включая также и некоторые биологически активные молекулы.

В поисках объяснения свойств ГКР наметилось несколько теоретических подходов. Упомянем некоторые из них. В электродинамической модели основное внимание уделяется увеличению напряженности электрического поля, действующего на молекулу вблизи поверхности металла. Это увеличение имеет резонансный характер, в нем существенную роль играет взаимодействие падающего излучения с собственными плазменными колебаниями электронов, локализованных вблизи неоднородностей шероховатой поверхности металла. В ряде работ предполагается, что при адсорбции молекулы образуется комплекс, в который входят плазмоны поверхности металла, а рассеяние света осуществляется электронами не только молекулы, но и металла.

Существующие теории позволяют объяснить увеличение интенсивности КР в 100–1000 раз, т.е. только часть эффекта ГКР. Более значительный коэффициент усиления интенсивности линий в ГКР можно получить, рассматривая это явление как специфический случай нелинейного КР и применяя к нему общую теорию [2].

Применяя методику встречных световых потоков, при интенсивности (числе фотонов) n возбуждающего излучения для числа фотонов m первой стоксовой компоненты в направлении "назад" имеем формулу

$$m = \frac{bnl}{(an - L - L_1)l} \{ \exp[(an - L - L_1)l] - 1 \}. \quad (1)$$

В этой формуле L и L_1 – показатели поглощения для возбуждающего излучения и первой стоксовой компоненты, соответственно, l – длина светового пути в рассеивающей среде, $b = \tau$ – поперечное сечение КР, $a = \alpha b$. Предполагается, что $Ll \ll 1$. Обозначим

$$(an - L - L_1)l = z. \quad (2)$$

В этих обозначениях

$$m = bnl(e^z - 1)/z = bnl f(z). \quad (3)$$

При $z \ll 1$ имеем $f(z) = 1$ и получаем обычную формулу, описывающую спонтанное КР: $m_s = bnl$. Если $z \gg 1$ вследствие того, что n велико, то имеем ВКР. В случае ГКР величина z также велика, так как благодаря взаимодействию рассеивающих свет молекул с шероховатой поверхностью металлической подложки поперечное сечение КР $\tau = b$ значительно возрастает. Согласно данным расчетов, о которых упоминалось выше, для оценки можно положить в случае ГКР

$$\bar{b} = 10^3 b; \quad \bar{a} = 10^3 \alpha b. \quad (4)$$

Как указывалось выше, величина интенсивности линий ГКР в 10^6 раз превышает интенсивность обычного спонтанного КР:

$$\bar{m} = \bar{b}nl f(z) = 10^3 bnl f(z) = 10^3 m_s f(z). \quad (5)$$

Соответственно, для согласия с экспериментом должно быть $f(z) = 10^3$. Это означает, что $z = 9,2$.

Таким образом, гигантское КР полностью укладывается в хорошо разработанную схему нелинейного КР.

В качестве примера рассмотрим данные для ГКР в бензоле [3]. При возбуждении КР излучением линии аргонового лазера с длиной волны $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ с мощностью $n = 0,1 \text{ Вт}$ имеем согласно [4] $\tau = b = 2 \cdot 10^{-28} \text{ Н} = 2 \cdot 10^{-28} \cdot 6,83 \cdot 10^{21} = 1,37 \cdot 10^{-6}$ (N – число молекул в 1 см^3). Будем предполагать, что возбуждающее и рассеянное излучения распространяются внутри телесных углов $\Omega = \Omega' = 10^{-3} \text{ рад}$. Тогда для величины α имеем

$$\alpha = (2\pi c)^3 / \omega_1^2 \Omega = 5,6 \cdot 10^5.$$

При $l = 0,1 \text{ см}$ находим

$$z = 10^3 \alpha b n l = 7,5.$$

Принимая во внимание оценочный характер входящих в расчет величин, согласие вычисленного и экспериментального значений можно считать удовлетворительным.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гигантское комбинационное рассеяние (сборник статей), перевод с английского. М., 1984.
- [2] Сушинский М. М. Труды ФИАН, **212**, 156 (1994).
- [3] Moskovits M. and Di Lella P. J. Chem. Phys., **73**, 6068 (1980).
- [4] Сушинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., Наука, 1969.

Поступила в редакцию 18 февраля 1997 г.