

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАМАТЕРИАЛАХ

С. О. Бояринцев^{a*}, А. К. Сарычев^{b**}

^a Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^b Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 декабря 2010 г.

Описано моделирование флуктуаций локального поля и гигантского комбинационного рассеяния в перколяционных системах на пороге протекания. При моделировании использовался приближенный метод пространственных преобразований ренормализационной группы, который позволит радикально сократить время вычислений по сравнению с точным расчетом и получить детальную информацию об электромагнитном поле. Использование данного приближения позволяет рассчитывать локальные поля в реальных макроскопических системах. С помощью разработанного метода проведено компьютерное моделирование локальных полей в островковых (перколяционных) металлических пленках. Расчет подтвердил существование гигантских флуктуаций локального поля. Локальное электрическое поле в свою очередь возбуждает комбинационное рассеяние. Впервые рассчитаны локальные поля гигантского комбинационного рассеяния. Получена зависимость коэффициента усиления комбинационного рассеяния от опорной частоты и величины стоксова сдвига. Экспериментальное наблюдение данной зависимости можно было бы считать подтверждением электромагнитной природы усиления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) заключается в увеличении (до 10^{12} раз) эффективного сечения рассеяния молекул, адсорбированных в перколяционной системе металл–диэлектрик и других системах типа пористых электродов, сформированных металлическими наноструктурами. Усиление вызвано гигантскими флуктуациями локального электромагнитного поля в таких системах. Это позволяет исследовать структуры молекул при малых концентрациях вплоть до единичных молекул [1]. Гигантское усиление комбинационного рассеяния было впервые обнаружено в 1974 г. в работе [2]. В настоящее время разработано огромное количество различных приближений и теорий [3, 4]. При этом высказывается утверждение, что основной вклад в усиление комбинационного рассеяния дает электромагнитный эффект, который заключа-

ется в возбуждении поверхностных плазмонов, что приводит к усилению локального электромагнитного поля. Это можно продемонстрировать на примере изолированной металлической сферы: электрическое поле на поверхности металлической частицы в квазистатическом приближении можно оценить как $E \approx 3E_0/[\varepsilon_m(\omega) + 2]$, где $\varepsilon_m(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла и E_0 — внешнее поле. Электрическое поле E будет резонансно усилено, если $\varepsilon_m(\omega) \approx -2$.

При взаимодействии плоской электромагнитной волны с системой, состоящей из нескольких металлических частиц, возникают пики локального поля. Исследуемые молекулы подвергаются воздействию данного, сильно неоднородного, локального электрического поля. При этом происходит неупругое рассеяние света со сдвигом частоты — комбинационное рассеяние. Рассеянный свет имеет другую частоту, поэтому его взаимодействие с первоначальной волной можно не рассматривать. Поле, созданное молекулами на сдвинутой частоте, в свою очередь воз-

*E-mail: sergej.boyarincev@phystech.edu

**E-mail: sarychev_andrey@yahoo.com

буждает токи в системе. Это токи комбинационного рассеяния, которые осциллируют с частотой $\omega - \omega_S$, смещенной относительно частоты падающей волны ω на величину стокова сдвига ω_S . Интенсивность электромагнитных волн, излученных токами комбинационного рассеяния, является наблюдаемой величиной. Спектр комбинационного рассеяния позволяет получить данные о строении исследуемых молекул или, при сравнении его с опорными, идентифицировать вещество.

В первом приближении суммарное усиление комбинационного рассеяния пропорционально четвертой степени отношения локального поля \mathbf{E} в месте нахождения молекулы к полю \mathbf{E}_0 падающего излучения [5, 6]:

$$G_R = \frac{\langle |\varepsilon(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^4 \rangle}{\varepsilon_d^2 |\mathbf{E}_0|^4}, \quad (1)$$

где величина $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_m$ для металла и $\varepsilon(r) = \varepsilon_d$ для диэлектрика, угловые скобки означают усреднение по объему системы. В данной работе изучаются усиление локального поля и ГКР путем численного моделирования двумерной системы, состоящей из металлических дисков. Система перекрывающихся металлических дисков может рассматриваться как модель металлических островковых (перколяционных) пленок [4].

Металлические перколяционные пленки научились получать контролируемым образом, начиная с 70-х годов прошлого века, и к настоящему времени они хорошо освоены в экспериментальной практике. Эти пленки, которые могут рассматриваться как метаматериалы, полученные путем естественного роста, обладают рядом уникальных свойств. На перколяционных пленках было открыто явление аномального поглощения света при концентрации p металла, близкой к порогу протекания p_c [7, 8], экспериментально обнаружены ГКР [9] и гигантские флуктуации локального электрического поля [10]. Перколяционные пленки могут использоваться, например, как высокоэффективные биосенсоры [11].

В данной работе впервые получено локальное распределение поля ГКР. Современные методы экспериментальной физики, основанные на ближнепольной микроскопии, позволяют непосредственно исследовать данное поле. Обнаружение предсказуемого поля ГКР и исследование его пространственной структуры были бы важным шагом к пониманию природы усиления комбинационного рассеяния в наноструктурированных композитах и метаматериалах.

2. ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

Мы исследуем двумерную систему из металлических частиц, случайным образом нанесенных на диэлектрическую подложку. Диаметр дисков меньше толщины скин слоя. Это позволяет использовать квазистатическое приближение. Тогда задача вычисления локальных полей сводится к решению уравнения Пуассона, которое соответствует закону сохранения токов $\text{div } \mathbf{j} = 0$:

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = \nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0], \quad (2)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ — потенциал локального электрического поля $\mathbf{E} = -\nabla \phi(\mathbf{r})$. Из-за сложностей в нахождении решения уравнения Пуассона в реальном (непрерывном) пространстве широко используется сеточное приближение. В каждой связи, например, квадратной сетки стоят импеданс и ЭДС, которые моделируют внешнее поле. Если ребро сетки попадает на металлическую частицу, то проводимость этого ребра равняется проводимости металла, если же нет, то проводимость ребра равна комплексной проводимости диэлектрика.

Мы исследовали, как результат расчета эффективной диэлектрической проницаемости зависит от отношения шага сетки к размеру металлических частиц. Для этого рассчитывалась эффективная проводимость системы на пороге протекания при шаге сетки от $0.5a_0$ до $0.11a_0$, где a_0 — радиус частиц. Полный размер системы равнялся $10a_0$.

На рис. 1 приведено (в сеточном приближении) схематическое изображение данной системы с разными длинами ребер. Металлические частицы изображены черным. Диэлектрическая проницаемость металла в данном численном эксперименте принималась равной $\varepsilon_m = -1 + 0.5i$, что приближенно соответствует свойствам серебра при длине волны 0.33 мкм. Диэлектрическая проницаемость диэлектрика (белый фон) $\varepsilon_d = 1$.

Для случая симметричной системы существует точное выражение для проводимости, а именно, формула Дыхне [8]. Для ее применения необходимо, чтобы система была симметрична относительно перестановки металла с диэлектриком. Для эффективной диэлектрической проницаемости такой системы справедливо соотношение

$$\varepsilon_{eff} = \sqrt{\varepsilon_m \varepsilon_d} = 0.243 + 1.029i.$$

Для нашего случая это выражение является приближенным, поскольку в рассматриваемой системе металл и диэлектрик не эквивалентны.

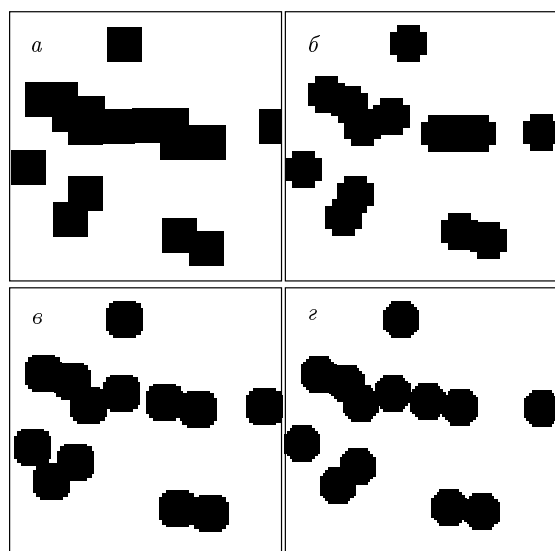


Рис. 1. Пространственное распределение металлических частиц в диэлектрической подложке в сеточном приближении для различных длин ребер (в единицах радиуса частиц): $a - a = 0.5a_0$; $б - a = 0.33a_0$; $в - a = 0.2a_0$; $г - a = 0.1a_0$

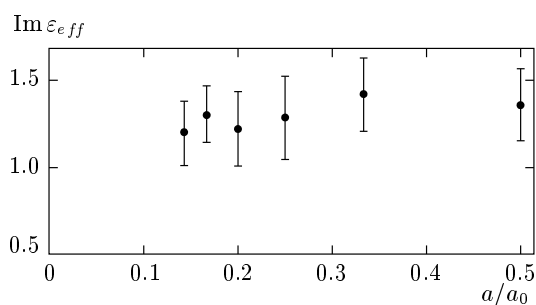


Рис. 2. Зависимость мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости системы от длины a ребра сетки (радиус частиц a_0 фиксирован)

На рис. 2 представлен результат численного моделирования. Видно, что эффективная диэлектрическая проницаемость по порядку величины совпадает с оценкой по формуле Дыхне и в пределах погрешности слабо зависит от длины ребра сетки. Дисперсия результатов расчетов мнимой части диэлектрической проницаемости определяется размером системы.

На основе полученных результатов мы приходим к выводу, что для качественных оценок достаточно принять длину ребра сетки равной диаметру частицы. В дальнейшем одной частице будет соответствовать одно ребро сетки. Разумеется, такой расчет

не позволит исследовать распределение поля между частицами, расположенными на расстоянии, равном ребру сетки, но он позволяет получить поле, усредненное по этой области. Для качественного исследования ГКР этого достаточно. При рассмотрении коллективных явлений на кластерах, состоящих из множества частиц, неточный учет распределения поля на масштабах, меньших размера одной частицы, также не может существенно исказить результат, поскольку распределение поля определяется резонансом всего кластера (или совокупности близко расположенных кластеров, см. рис. 2).

Как видно из приведенных на рис. 2 результатов, возможно использование сеточного приближения при численном моделировании полей и токов в композитах металл–диэлектрик. Уравнение Пуассона в сеточном приближении эквивалентно системе уравнений

$$\sum_j \epsilon_{ij} (\phi_j - \phi_i) = \sum_j \epsilon_{ij} E_{ji}, \quad (3)$$

где ϵ_{ij} — диэлектрическая проницаемость связей между узлами i и j , ϕ_i и ϕ_j — потенциалы, заданные в узлах сетки, суммирование ведется по узлам, которые непосредственно связаны с i -м узлом (соседние узлы), $E_{ij} = E_0 a_{ij}$ — ЭДС, E_0 — проекция поля на направление связи и $a_{ij} = a$ — шаг сетки. В итоге мы переходим к представлению композита в виде сетки из проводимостей, в каждом из ребер которой стоит ЭДС, соответствующая внешнему полю, а токи удовлетворяют уравнениям Кирхгофа. Зависимость проводимости металла от частоты моделируется формулой Друде

$$\sigma_m(\omega) = -i\omega\epsilon_m(\omega)/4\pi,$$

где

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_b - \frac{(\omega_p/\omega)^2}{1 + i\omega\tau/\omega}.$$

Мы использовали следующие значения: константа $\epsilon_b = 5$, плазменная частота $\omega_p = 9.1$ эВ, частота релаксации $\omega_\tau = 0.02$ эВ. Эти значения соответствуют оптическим свойствам серебра [13, 14]. Развиваемый метод расчета не зависит от конкретных значений диэлектрической проницаемости $\epsilon_m(\omega)$ металла и может использоваться для расчета перколяционных пленок любого состава.

Существует множество эффективных численных методов расчета проводимости перколяционных систем, однако большинство из них не позволяет рассчитать распределение поля в системе. Мы использовали численный метод, базирующийся на

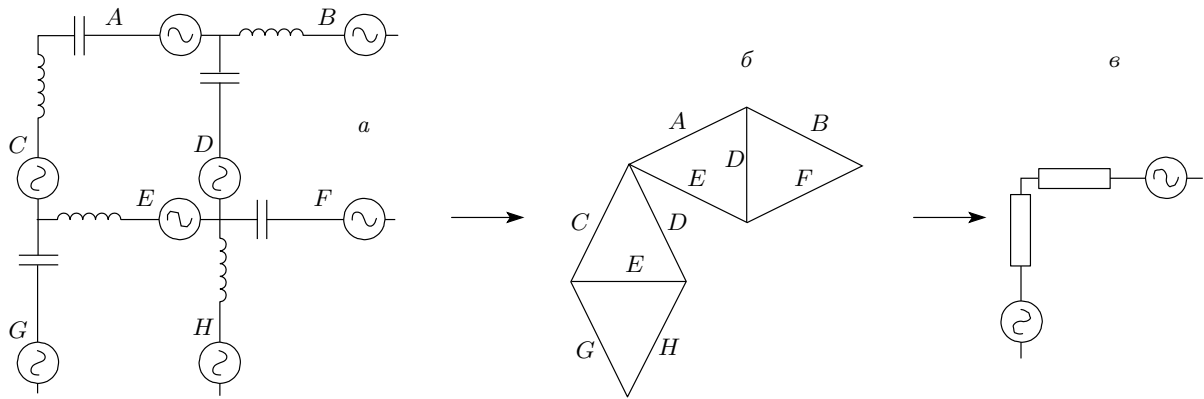


Рис. 3. Элементарные преобразования, позволяющие уменьшить число связей в системе в два раза

методе пространственных преобразований ренормгруппы [4, 6, 15], впервые предложенный в работах [16, 17]. Число вычислений при стандартных методах решения системы (3) растет как L^4 , где L — поперечный размер системы. В используемом нами методе число вычислений пропорционально L^2 . Если размер сетки составляет 10^3 узлов, то число вычислений в нашем методе в 10^6 меньше, чем при точном методе.

Рассмотрим элемент решетки, изображенный на рис. 3а. Теперь представим этот элемент в виде двух мостиков Уитстона, как показано на рис. 3б. Разумеется, данный шаг не является точным преобразованием, но дальнейшие расчеты показывают, что такое преобразование позволяет получить хорошее приближение точного расчета. Запишем уравнения Кирхгофа для каждого мостика и найдем соответствующие им импеданс и ЭДС. Следующим шагом заменим начальный элемент, состоящий из двух связей в каждом направлении, одной связью в каждом направлении (рис. 3в). Таким образом, мы получаем правило, которое элементу 2×2 ставит в соответствие элемент 1×1 . С помощью нескольких таких шагов моделируемую сетку из проводимостей можно свести к элементарной системе, состоящей из одной связи в каждом направлении. Тем самым мы получаем эффективную проводимость перколяционной системы. Выполнение обратных преобразований позволяет рассчитать локальные токи. Стоит отметить, что при переходе от сетки к двум мостикам Уитстона восьми ребрам сетки ставится в соответствие десять ребер мостиков Уитстона. Поэтому при обратном преобразовании для ребра E (рис. 3а) необходимо выбрать вертикальный или горизонтальный мостик Уитстона для определения тока. Мы отдавали предпочтение мостику, лежащему в направ-

лении этого ребра, т. е. в данном случае горизонтальному мостику (рис. 3б). Соответственно для ребра D мы выбрали вертикальный мостик.

Точность метода преобразований ренормгруппы была проверена несколькими способами. Мы провели расчет эффективной проводимости двумерной системы на пороге протекания и сравнили результат с формулой Дыхне [12]. Расхождение составило менее 1%, что не удивительно, поскольку ренормгруппа сохраняет самодуальность системы. Кроме того, были рассчитаны критические индексы t и s для проводимости и диэлектрической проницаемости [18, 19]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t, \quad \varepsilon \propto |p - p_c|^{-s},$$

где p_c — порог протекания в рассматриваемой двумерной системе. Мы получили критические индексы $s \approx t \approx 1.23$. Полученные значения критических индексов близки к величинам $s \approx t \approx 1.33$, известным из перколяционной теории [18] и к результатам численного моделирования [20–22]. Это еще раз свидетельствует о достаточной для качественных оценок точности рассматриваемого метода расчета.

Перейдем теперь к расчету сигнала комбинационного рассеяния. Мы рассматривали простейший случай, когда исследуемые молекулы распределены равномерно в системе и обладают центром симметрии (излучение изотропно по направлению). Концентрация молекул такова, что можно пренебречь прямым взаимодействием различных молекул. Наш метод расчета полей позволяет учесть произвольное распределение молекул по поверхности пленки, если в этом есть необходимость. Кроме того, возможно исследовать ГКР на молекулах различных размеров и форм.

Комбинационное рассеяние — это явление неупругого рассеяния на молекуле, которое про-

исходит со смещением частоты на величину ω_S , которая называется сдвигом Стокса и соответствует характерной частоте колебаний молекулы [23]. По набору таких частот можно идентифицировать исследуемую молекулу. Амплитуда рассеянного поля на частоте $\omega - \omega_S$ пропорциональна амплитуде локального поля на частоте ω , которое непосредственно воздействует на молекулу. Источники комбинационного рассеяния (молекулы) излучают некогерентно. Каждая молекула излучает на частоте $\omega - \omega_S$ со случайным сдвигом фаз. Следовательно, исследуемая молекула на частоте $\omega - \omega_S$ под воздействием поля $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ создает стоксово поле

$$\mathbf{E}_S(\omega - \omega_S, \mathbf{r}) = \alpha_S(\mathbf{r})\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}),$$

где $\alpha_S(\mathbf{r})$ — поляризуемость молекулы, которая является комплексной величиной, поскольку излучение происходит со сдвигом фаз.

Таким образом, для расчета усиления комбинационного рассеяния можно воспользоваться изложенным выше методом расчета локальных полей. Для этого мы рассчитываем распределение локальных полей, которые возбуждаются в системе падающим светом на частоте ω . Затем, с учетом распределения молекул, задаем ЭДС в каждом ребре сетки, пропорциональной по амплитуде локальному полю со случайной фазой. Очевидно, что расположение металлических частиц не меняется. Поскольку частота изменилась, изменяется диэлектрическая проницаемость металла. Это важно, потому что даже небольшие изменения приводят к перераспределению полей. К этой системе применяем описанный выше алгоритм расчета локальных полей. Таким образом, находим распределение поля ГКР и индуцированные этим полем токи. Излучение токов комбинационного рассеяния в дальней зоне является экспериментально наблюдаемой величиной, которая и называется ГКР. Кроме такого традиционного подхода, современная экспериментальная физика позволяет непосредственно наблюдать локальное поле ГКР методами ближнепольной микроскопии.

3. ИНТЕНСИВНОСТЬ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Мы показали, как можно найти поле ГКР. Исследуем теперь ГКР в дальней зоне. Для этого рассмотрим отклик системы на внешнее поле. Поскольку длина волны внешнего поля значительно больше любого характерного размера системы, можно пренебречь эффектами запаздывания. Для дальнейшего рассмотрения понадобится матрица нелокальной

проводимости Σ [6]. Она определяется следующим образом:

$$\mathbf{j}(\omega, \mathbf{r}_2) = \int \Sigma(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (4)$$

где $\mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{r}_1)$ — поле, приложенное в точке \mathbf{r}_1 , а $\mathbf{j}(\omega, \mathbf{r}_2)$ — ток, индуцированный этим полем в точке \mathbf{r}_2 , ω — частота поля или тока. Следует отметить, что нелокальная связь электрического тока с приложенным полем определяется неоднородностью внутреннего поля и никак не связана с эффектами запаздывания и пространственной дисперсии. Уравнение (4) остается верным даже при $\omega = 0$.

Матрица нелокальной проводимости $\Sigma(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ выражается через функцию Грина $G(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ уравнения непрерывности

$$\nabla [\sigma(\omega, \mathbf{r}_2)\nabla G(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] = \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1),$$

а именно,

$$\Sigma(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \sigma(\mathbf{r}_2)\sigma(\mathbf{r}_2)\nabla_{\mathbf{r}_2}\nabla_{\mathbf{r}_1}G(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (5)$$

Тогда, учитывая выражение (4), для локального электрического поля получаем

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}_2) = \sigma^{-1}(\omega, \mathbf{r}_2) \int \Sigma(\omega, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\mathbf{E}_0(\omega, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (6)$$

Следовательно, на исследуемые молекулы воздействует локальное поле $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}_2)$. Эти молекулы в свою очередь генерируют поле ГКР (стоксово поле)

$$\mathbf{E}_S(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2) = \alpha_S(\mathbf{r}_2)\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}_2),$$

частота которого отличается от частоты внешнего поля на величину стоксова сдвига ω_S . Стоксово поле вызывает локальные токи

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3) &= \\ &= \int \Sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)\mathbf{E}_S(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Интенсивность I электромагнитной волны, рассеянной любой неоднородной системой, пропорциональна флуктуациям тока в системе. В рассматриваемом случае пространственный масштаб l флуктуаций тока много меньше длины волны, $l \ll \lambda$:

$$I \propto \left\langle \left\langle \left| \int [\mathbf{j}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}) - \langle \mathbf{j}(\omega - \omega_S) \rangle] d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \right\rangle, \quad (8)$$

где интегрирование ведется по всей системе, а $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ означает усреднение по ансамблю случайных фаз,

что эквивалентно усреднению по времени; в данном случае это — усреднение по случайным фазам некогерентных стоковых полей. Поэтому средняя плотность тока на частоте $\omega - \omega_S$ равна нулю, $\langle \mathbf{j}(\omega - \omega_S) \rangle = 0$. Тогда для интенсивности получаем выражение

$$I \propto \int \langle \langle \Sigma_{\alpha\beta}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \alpha_S(\mathbf{r}_2) E_\beta(\omega, \mathbf{r}_2) \times \\ \times \Sigma_{\alpha\gamma}^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_4) \alpha_S^*(\mathbf{r}_4) E_\gamma^*(\omega, \mathbf{r}_4) \rangle \rangle \times \\ \times d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 d\mathbf{r}_5, \quad (9)$$

где нижние греческие индексы обозначают компоненты двумерных векторов ($\alpha, \beta, \gamma = 1, 2$). Поскольку фаза комбинационного излучения связана с поглощением кванта колебаний молекулы, можно для простоты считать, что комбинационное излучение разных молекул не коррелирует [23]. Следовательно, при усреднении по времени получаем

$$\langle \langle \alpha_S(\mathbf{r}_2) \alpha_S^*(\mathbf{r}_4) \rangle \rangle = |\alpha_S(\mathbf{r}_2)|^2 \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4). \quad (10)$$

Тогда для интенсивности рассеянного сигнала имеем

$$I \propto \int |\alpha_S(\mathbf{r}_2)|^2 \delta_{\alpha\mu} \Sigma_{\alpha\beta}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) E_\beta(\omega, \mathbf{r}_2) \times \\ \times \Sigma_{\mu\gamma}^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_2) E_\gamma^*(\omega, \mathbf{r}_2) \rangle d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5, \quad (11)$$

где символ Кронекера $\delta_{\alpha\mu}$ вводится, чтобы упростить следующие ниже преобразования.

Поскольку наша система с макроскопической точки зрения однородна и молекулы центросимметричны, рассеянная электромагнитная волна не зависит от поляризации внешнего поля. Это значит, что усреднение выражения (11) по всем направлениям внешнего поля \mathbf{E}_0 не изменит значения интенсивности. Следовательно, мы можем заменить произведение $E_\beta(\omega, \mathbf{r}_2) E_\gamma^*(\omega, \mathbf{r}_2)$ в интеграле в (11) на $|\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}_2)|^2 \delta_{\beta\gamma} / 2$ без изменения конечного результата. Мы также можем заменить символ Кронекера $\delta_{\alpha\mu}$ в этом выражении на $2E_{0,\alpha} E_{0,\mu}^* / |\mathbf{E}_0|^2$. Напомним, что в данный момент мы рассматриваем двумерную систему, так что $\delta_{\alpha\alpha} = 2$. В произвольном случае вместо двойки в указанных заменах фигурирует размерность d пространства. Проведя эти замены, получаем:

$$I \propto \frac{1}{|\mathbf{E}_0|^2} \int |\alpha_S(\mathbf{r}_2)|^2 E_{0,\alpha} \Sigma_{\alpha\beta}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \times \\ \times E_{0,\mu}^* \Sigma_{\mu\beta}^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_2) |\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5, \quad (12)$$

где подразумевается усреднение по всем направлениям внешнего поля \mathbf{E}_0 .

Для дальнейшего упрощения интеграла (11) заметим, что нелокальная проводимость не зависит от ориентации внешнего поля, так как является внутренней характеристикой перколяционной системы. Учтем, что нелокальная проводимость — это симметричный оператор, что следует из определения (5). Поэтому мы можем проинтегрировать произведение $E_{0,\alpha} \Sigma_{\alpha\beta}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)$ по координате \mathbf{r}_3 . В результате получим

$$\int E_{0,\alpha} \Sigma_{\alpha\beta}(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3 = \\ = \sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2) E_\alpha(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2), \quad (13)$$

где $E_\alpha(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2)$ соответствует локальному полю в нашей системе, вызванному однородной электромагнитной волной с частотой $\omega - \omega_S$; $\sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2)$ — комплексная проводимость (называемая иногда кондактансом) перколяционной системы в точке \mathbf{r}_2 . Точно также вычисляется интеграл

$$\int E_{0,\mu}^* \Sigma_{\mu\beta}^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_5 = \\ = \sigma^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2) E_\beta^*(\omega - \omega_S, \mathbf{r}_2). \quad (14)$$

Подставляя эти результаты в выражение (12), получаем

$$I \propto \frac{1}{|\mathbf{E}_0|^2} \int |\alpha_S(\mathbf{r})|^2 |\sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 \times \\ \times |\mathbf{E}(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (15)$$

где $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ — локальное поле в рассматриваемой системе, на которую действует внешнее поле \mathbf{E}_0 , осциллирующее с частотой ω , $\mathbf{E}(\omega - \omega_S, \mathbf{r})$ — локальное поле в рассматриваемой системе, на которую действует внешнее поле \mathbf{E}_0 , осциллирующее с частотой $\omega - \omega_S$. Мы приходим к важному выводу: ГКР полностью определяется распределением интенсивности локальных электрических полей. Этот результат не только важен с теоретической точки зрения, но и позволяет относительно легко определять интенсивность ГКР в компьютерном эксперименте.

Рассчитаем теперь интенсивность излучения в отсутствие металлических частиц. Другими словами, мы предполагаем, что непосредственно на диэлектрическую подложку нанесены исследуемые молекулы, на которых происходит комбинационное рассеяние. В отсутствие металлических наночастиц локальное поле не будет флуктуировать, следовательно, не будет никакого усиления и интенсивность рассеяния оценивается как

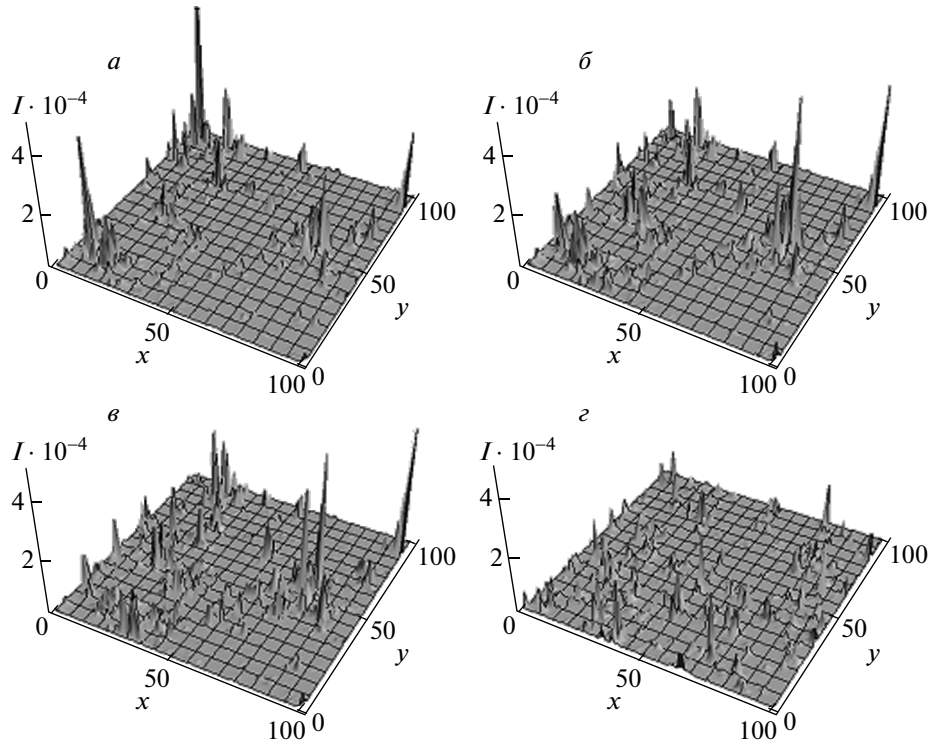


Рис. 4. Распределение локальных полей, индуцированных в серебряной пленке падающей электромагнитной волной с частотой $\omega = 1$ эВ (а), 1.01 эВ (б), 1.02 эВ (в), 1.5 эВ (г). Концентрация металла $p = 0.5$; амплитуда падающей волны принята равной единице, $E_0 = 1$; единица пространственного масштаба соответствует размеру частицы a

$$I_0 \propto \int |\sigma_d|^2 |\alpha_S(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}_0|^2 d\mathbf{r} = |\sigma_d|^2 \langle |\alpha_S|^2 \rangle |\mathbf{E}_0|^2 S, \quad (16)$$

где S — площадь подложки, σ_d — ее проводимость, а $\langle \dots \rangle$ — усреднение по пленке.

Допустим для простоты, что исследуемые молекулы распределены равномерно по подложке. Тогда для коэффициента усиления G комбинационного рассеяния на перколяционной системе получим следующее выражение:

$$G = \frac{I}{I_0} = \frac{\langle |\sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})|^2 \rangle}{|\sigma_d|^2 |\mathbf{E}_0|^4} = \frac{\langle |\varepsilon(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega - \omega_S, \mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})|^2 \rangle}{|\varepsilon_d|^2 |\mathbf{E}_0|^4}, \quad (17)$$

где $\sigma(\omega - \omega_S, \mathbf{r})$ — локальный кондактанс, $\varepsilon(\omega - \omega_S, \mathbf{r})$ — локальная комплексная диэлектрическая проницаемость перколяционной системы на частоте $\omega - \omega_S$.

Стоит отметить, что данное выражение получено независимо от размерности системы и ее морфо-

логии; главное, чтобы исследуемый композит был макроскопически однороден, а размер микроскопических неоднородностей был мал по сравнению с длиной волны. Мы используем уравнение (17) для численного моделирования ГКР в перколяционных пленках металл–диэлектрик.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 4 изображено распределение интенсивности I локального электрического поля $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$, возбуждаемого падающим светом на частоте ω в перколяционной пленке из серебра. Полагаем, что перколяционная система находится на пороге протекания, что соответствует концентрации металла $p = p_c = 0.5$. Видно, что локальное поле действительно сильно флуктуирует. Максимальная амплитуда поля $E(\omega, \mathbf{r})$ на четыре порядка превышает амплитуду возбуждающего поля, которая выбрана равной единице, $E_0 = 1$. Кроме того, видно, что при изменении частоты положения резонансных пиков изменяются. Это связано с тем, что для кластера,

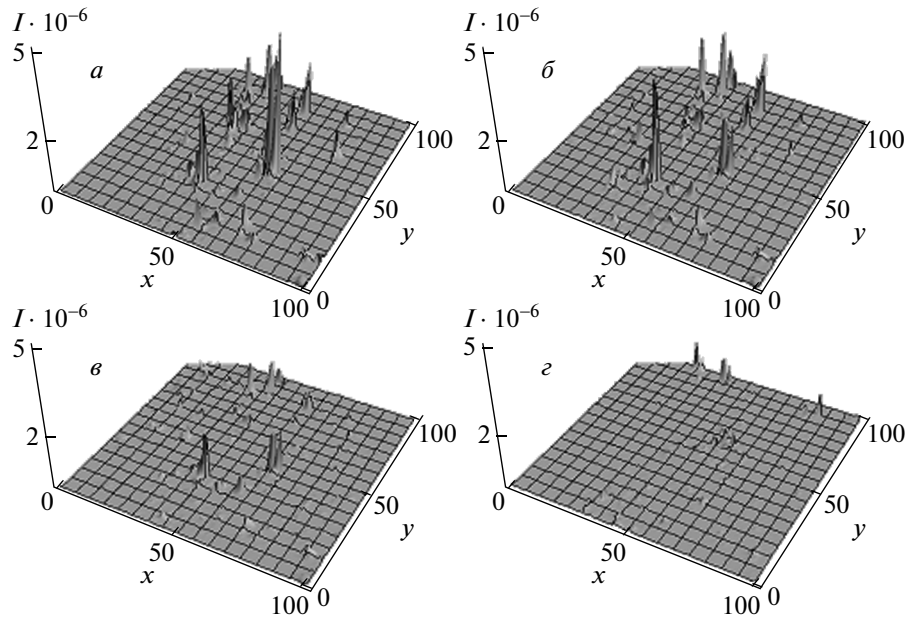


Рис. 5. Распределения полей ГКР на частотах $\omega - \omega_S = 1$ эВ (а), 1.01 эВ (б), 1.02 эВ (в), 1.2 эВ (г), возбужденных в серебряной пленке падающей электромагнитной волной с частотой $\omega = 1$ эВ (стоксов сдвиг отрицателен)

состоящего из множества частиц, существует набор резонансных частот, причем резонансы имеют различное положение.

Пространственный размер максимумов локального поля, которые называют горячими точками, много меньше размера системы. Для каждой частоты существует свой набор металлических кластеров, которые резонируют на данной частоте. Электрическое поле достигает своих максимумов в промежутках между резонансными кластерами. Другими словами, поле максимально в точках наибольшего сближения кластеров. В нашей модели это соответствует диэлектрическому ребру, разделяющему два металлических кластера. Вместе с тем, тщательный анализ конфигураций локального поля (см. рис. 4) показывает, что типичная площадь горячей точки составляет порядка десяти размеров металлических частиц, т. е. десяти ребер сетки. Площадь пленки, приходящаяся на одну горячую точку, достигает сотен ребер сетки. На рис. 4 изображены 10–20 горячих точек, в то время как число связей, т. е. суммарное число частиц, составляет $2 \cdot 10^4$. Таким образом, плазмонный резонанс в перколяционных пленках может рассматриваться как коллективный эффект. Коллективный характер плазмонного резонанса позволяет использовать сеточные модели для качественных оценок.

Как было описано выше, поле $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{r})$ воздействует на исследуемые молекулы. Они, в свою очередь, создают поле на частоте $\omega - \omega_S$, которое возбуждает токи и поля в системе. Результат моделирования данных полей представлен на рис. 5. Видно, что интенсивность поля ГКР в сто раз больше интенсивности локальных полей и на шесть порядков превышает интенсивность падающего поля. Характерно, что пики поля ГКР расположены дальше друг от друга, чем пики локального поля. Стоит заметить, что при увеличении стоксова сдвига пики поля ГКР резко уменьшаются. Как было показано ранее, при изменении частоты опорной волны резонансы в системе имеют различное положение. Тогда понятно, что при нулевом стоксовом сдвиге резонансы на опорной частоте и на стоксовой частоте близки друг к другу. Когда стоксов сдвиг отличен от нуля, резонансы уже не накладываются друг на друга. Поля ГКР качественно отличаются от полей локализованных плазмонов.

Если известно распределение поля ГКР, т. е. распределение вторичного поля на частоте $\omega - \omega_S$ комбинационного рассеяния, то может быть найден коэффициент усиления комбинационного рассеяния. Результат расчета коэффициента усиления ГКР представлен в виде поверхности в трехмерном пространстве на рис. 6. Коэффициент усиления дей-

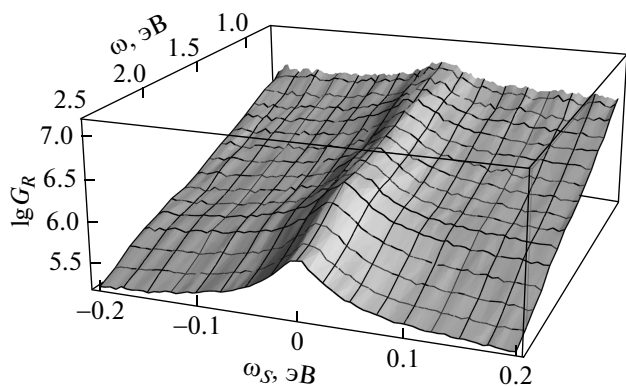


Рис. 6. Зависимость коэффициента усиления комбинационного рассеяния от опорной частоты ω и от стоксова сдвига ω_S

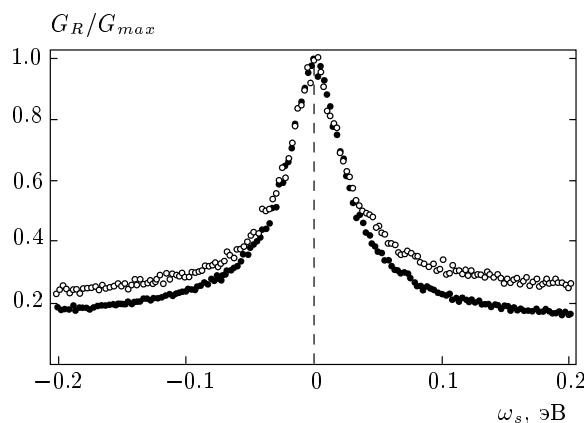


Рис. 8. Нормированные зависимости коэффициента усиления от стоксова сдвига при опорных частотах: 1.8 эВ, $\lambda = 700$ нм (кривая 1) и 3.1 эВ, $\lambda = 400$ нм (кривая 2)

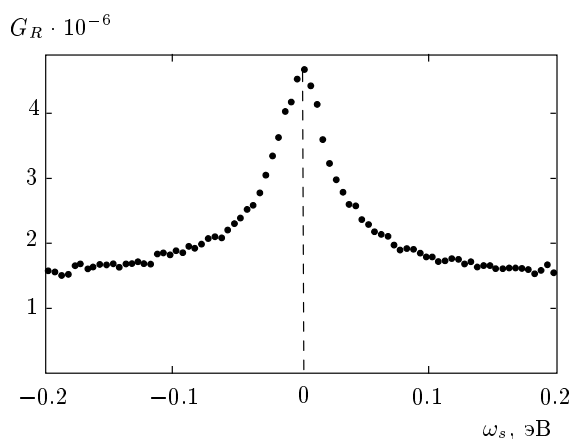


Рис. 7. Зависимость коэффициента усиления от стоксова сдвига частоты при опорной частоте $\omega = 1.2$ эВ

ствительно принимает гигантские значения. Видно, что на каждой частоте коэффициент усиления имеет явный максимум в отсутствие стоксова сдвига. Характерно, что максимум становится все менее выраженным с уменьшением частоты.

Рассмотрим также зависимость коэффициента усиления от стоксова сдвига на фиксированной частоте, например при $\omega = 1.2$ эВ. Данная зависимость приведена на рис. 7. Видно, что, как и предполагалось, она носит резонансный характер. Если обратиться к формуле для коэффициента усиления, то становится ясно, что в резонансном случае коэффициент усиления G_R пропорционален $\langle |\mathbf{E}|^4 \rangle$. В случае, когда величина ω_S велика, т. е. поля $E(\omega)$ и $E(\omega_S)$ имеют пики напряженности поля в разных местах системы, усиление становится пропорциональным

произведению $\langle |\mathbf{E}(\omega)|^2 \rangle \langle |\mathbf{E}(\omega_S)|^2 \rangle$, что в несколько раз меньше резонансных значений.

Исследуем, как меняется зависимость коэффициента усиления комбинационного рассеяния, которая изображена на рис. 7, при изменении опорной частоты. Для этого нормируем данную зависимость так, чтобы значение в точке $\omega_S = 0$ было равно единице, и построим ее для двух опорных частот, 1.8 эВ ($\lambda = 700$ нм) и 3.1 эВ ($\lambda = 400$ нм). Они изображены на рис. 8. Интересно заметить, что ширина резонансного пика слабо зависит от опорной частоты. Нам представляется интересным дальнейшее исследование и экспериментальное подтверждение данного наблюдения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено компьютерное моделирование локальных полей в перколяционных серебряных пленках с помощью метода ренормгрупп. Показано, что результаты расчета этим методом качественно верны. Однако окончательный вывод о точности нашего приближенного метода можно будет сделать только после детального сравнения с результатами точного компьютерного моделирования. Расчет подтвердил существование гигантских флуктуаций локального поля. Впервые рассчитано распределение локальных полей при комбинационном рассеянии. Экспериментальное наблюдение таких полей ГКР могло бы подтвердить (или опровергнуть) предположение о плазмонном механизме ГКР. Используемый метод расчета локальных полей поз-

воляет рассчитать поля в системах, размер которых достигает нескольких микрометров. Впервые была исследована зависимость усиления комбинационного рассеяния от величин стокового сдвига и опорной частоты. Метод компьютерного моделирования, предложенный в данной работе, может быть использован для расчета локальных полей, комбинационного рассеяния и других характеристик композитов металл–диэлектрик произвольного состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках Федеральной целевой программы «Кадры». Авторы выражают благодарность А. Н. Лагарькову и В. В. Лебедеву за обсуждение работы и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kneipp, Y. Wang, and H. Kneipp, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
2. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
3. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
4. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, *Electrodynamics of Metamaterials*, World Sci. Publ. (2007).
5. F. J. Garcia-Vidal and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1163 (1996).
6. F. Brouers, S. Blacher, A. N. Lagarkov et al., *Phys. Rev. B* **55**, 13234 (1997).
7. Y. Yagil, M. Yosefin, D. J. Bergman et al., *Phys. Rev. B* **43**, 11342 (1991).
8. Y. Yagil, P. Gadenne, C. Julien, and G. Deutscher, *Phys. Rev. B* **46**, 2503 (1992).
9. P. Gadenne, D. Gagnot, and M. Masson, *Physica A* **241**, 161 (1997); V. P. Drachev, M. D. Thoreson, E. N. Khaliullin et al., *Proc. SPIE* **5221**, 76 (2003).
10. S. Gresillon, L. Aigouy, A. C. Voccara et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4520 (1999).
11. K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, Springer, Berlin (2006).
12. Ю. А. Дрейзин, А. М. Дыхне, *ЖЭТФ* **61**, 2140 (1971).
13. B. Johnson and R. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
14. E. D. Palik, *Hand Book of Optical Constants of Solids*, Academ. Press, New York (1985).
15. F. Brouers, A. K. Sarychev, S. Blacher et al., *Physica A* **241**, 146 (1997).
16. P. J. Reynolds, W. Klein, and H. E. Stanley, *J. Phys. C* **10**, L167 (1977).
17. А. К. Сарычев, *ЖЭТФ* **72**, 1001 (1977).
18. D. J. Bergman and D. Stroud, *Sol. St. Phys.* **46**, 147 (1992).
19. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London (1994).
20. J. Clerc, V. Podolskiy, and A. Sarychev, *Euro. Phys. J. B* **15**, 507 (2000).
21. Y. Xiong, S. Shen, and X. Xie, *Phys. Rev. B* **63**, 140418 (2001).
22. S. Park, N. Hur, S. Guha et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167206 (2004).
23. М. Сущинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969).