1957 г. Август *Т. LXII, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ПОТЕРИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ *)

Д. Пайнс

I

В обзоре рассматриваются результаты, достигнутые за последние несколько лет в понимании коллективной природы характеристических потерь энергии, которые наблюдаются при рассеянии быстрых электронов тонкими твердыми пленками. Начнем с того, что понимается под коллективными и что под индивидуальными потерями энергии. Речь будет идти о порциях энергии порядка 10—25 *эв*, передаваемых падающими электронами твердому телу. Энергия такого порядка, если исключить некоторые специальные случаи, поглощается в твердом теле валентными электронами (т. е. электронами вне замкнутых атомных оболочек). Если каждую частицу системы рассматривать индивидуально, что допустимо лишь, когда кулоновское взаимодействие между валентными электронами незначительно, то спектр возбуждений валентных электронов описывается набором разностей энергий $\hbar\omega_{n0}$ для отдельного электрона, совершающего переход внутри одной полосы или из одной полосы в другую. Когда быстрая заряженная частица вызывает такие переходы и, следовательно, энергия передается отдельному валентному электрону, мы имеем дело с индивидуальными потерями энергии частицы.

Однако во многих случаях кулоновское взаимодействие между валентными электронами существенно влияет на спектр возбуждения системы. В результате этого взаимодействия валентные электроны в твердом теле приобретают способность совершать коллективные колебания с высокой частотой, которая может значительно отличаться от большинства частот ω_{n0} и приближенно зависит только от заряда, массы и плотности электронов в твердом теле. Когда быстрая заряженная частица возбуждает такие коллективные колебания, энергия передается одновременно некоторому числу электронов, движущемуся согласованно вследствие их взаимодействия. Мы называем соответствующие потери энергии коллективными. Коллективные колебания валентных электронов имеют много общего с колебаниями электронной плазмы, которые наблюдаются в газовых разрядах. Введем термин «плазмон» для обозначения кванта элементарного возбуждения, соответствующего подобному высокочастотному коллективному движению. В тех случаях, когда мы можем ожидать, что плазмон существует как вполне определенная величина, его энергия будет близка к

$$\hbar\omega_p = \hbar\left(\frac{4\pi ne^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}},$$

*) Reviews of Modern Physics **28**, 184 (1956). Перевод Д. Г. Санникова.

где n — плотность валентных электронов и m — масса свободного электрона. Изучение коллективных потерь энергии сводится тогда к изучению возбуждений плазмонов в твердых телах.

Обосновать введение новых элементарных возбуждений в физике твердого тела гораздо сложнее, чем в физике «странных частиц». В обзоре мы попытаемся свести имеющиеся экспериментальные и теоретические данные, указывающие на существование плазмонов как вполне определенных образований почти во всех твердых телах. Как мы увидим, эксперименты по характеристическим потерям позволяют определять следующие параметры плазмонов:

1) энергию плазмона, получаемую из значений наблюдаемых потерь;

2) время жизни плазмона, получаемое из ширины линии наблюдаемых потерь;

3) сечение образования плазмона быстрой заряженной частицей, получаемое из зависимости наблюдаемых потерь от толщины фольги и от энергии падающей частицы;

4) дисперсию плазмона (зависимость энергии плазмона от длины волны), получаемую из зависимости потерь энергии от угла рассеяния;

5) минимальную длину волны и максимальную энергию, начиная с которых плазмон нельзя уже рассматривать как вполне определенный вид возбуждения системы, получаемые из значения максимального угла рассеяния, при котором еще наблюдается возбуждение плазмона.

Следующие два раздела обзора посвящены теоретическому аппарату, необходимому для истолкования имеющихся экспериментальных данных. Во II разделе мы займемся главным образом дисперсионным уравнением для плазмонов в твердых телах. Другими словами, нас будут интересовать возможные энергии плазмона в данном твердом теле. Это дисперсионное уравнение можно получить при микроскопическом подходе из уравнений движения электронов или из гамильтоновой формулировки проблемы; его можно также получить из феноменологического макроскопического рассмотрения твердого тела в терминах эффективной диэлектрической постоянной. Мы предпочитаем микроскопический подход, так как использование макроскопической диэлектрической проницаемости ведет к некоторым неясностям, для разрешения которых все равно необходимо прибегнуть к микроскопическому рассмотрению. В III разделе рассматривается механизм возбуждения плазмона быстрой заряженной частицей, а также способы разграничения плазмонных и индивидуальных электронных возбуждений.

В разделах IV и V мы сравниваем теоретические предсказания с экспериментальными данными о поведении плазмонов в твердых телах. В разделе VI подводим некоторые итоги и рассматриваем возможные пути дальнейших исследований в этой области.

II

Пусть электрон с импульсом $\mathbf{P}_0$ и координатами $\mathbf{R}_0$ взаимодействует с валентными электронами в твердом теле. Гамильтониан такой системы возьмем в виде *)

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + 2\pi e^2 \sum_{i \neq jk} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}}{k^2} + \frac{\mathbf{P}_0^2}{2m} + \sum_{ik} \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}_i)}. \quad (1)$$

Первый член выражает кинетическую энергию электронов, второй — потенциал, создаваемый ионным остатком, третий — кулоновское взаимодей-

*) Мы проводим фурье-разложение в кубе единичного объема.

ствие между валентными электронами. Мы исходим из предположения, что влияние электронов ионного остатка на валентные электроны может быть описано с помощью некоторого потенциала. (В дальнейшем мы вернемся к рассмотрению тех случаев, когда это предположение недопустимо.) Последние два члена в (1) дают кинетическую энергию посторонней частицы и ее кулоновское взаимодействие с валентными электронами. Взаимодействие посторонней частицы с валентными электронами, как нетрудно видеть, зависит только от флуктуации плотности валентных электронов ρ_k. Поскольку

$$\rho_k = \int d\mathbf{x}\,\rho(\mathbf{x})\,e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} = \int d\mathbf{x} \sum_i \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)\,e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}, \tag{2}$$

взаимодействие между посторонней частицей и системой электронов можно записать в виде

$$H_{\text{внешн}} = \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2}\rho_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0}. \tag{3}$$

ρ_k описывает флуктуации электронной плотности $\rho(\mathbf{x})$ около среднего значения $\rho_0 = n$ и в силу (3) представляет собой «естественную» переменную в проблеме потерь энергии. ρ_k оказывается естественной переменной также при исследовании коллективных свойств плотного электронного газа[1,2]. Такое исследование было первоначально проведено на модели свободного электронного газа, когда $V(\mathbf{r}_i)$ считается постоянным. Эту упрощенную модель твердого тела стоит рассмотреть более подробно, поскольку уже здесь осуществляются некоторые основные условия коллективного поведения и, следовательно, условия возбуждения плазмонов. В [2] показано, что ρ_k удовлетворяет следующему операторному уравнению движения:

$$\frac{\partial^2\rho_k}{\partial t^2} + \omega_p^2\rho_k = -\sum_i\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_i}{m} - \frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} - \frac{4\pi e^2}{m}\sum_{k'\neq k}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'}{(k')^2}\rho_{k-k'}\rho_{k'}, \tag{4}$$

где ω_p — плазменная частота, равная

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

В той мере, в какой можно пренебрегать членами в правой части уравнения (4), флуктуации плотности ведут себя как осцилляторы с частотой ω_p, и следует ожидать, что именно коллективные свойства системы определяют спектр энергетических потерь падающей заряженной частицы. Эти колебания аналогичны классическим продольным колебаниям плазмы, обнаруженным в газовом разряде[3]. В данном случае, поскольку частоты очень велики ($\hbar\omega_p \gg kT$), необходимо принять во внимание квантовый характер спектра колебаний. В качестве кванта элементарного возбуждения коллективных колебаний валентных электронов введем плазмон с энергией $\hbar\omega_p$. Поскольку плотность валентных электронов в твердых телах варьируется в пределах от $\sim 10^{22}$ до $\sim 10^{24}$, то диапазон изменения энергии плазмона $\hbar\omega_p$ равен 4—30 *эв*. Энергия, необходимая для возбуждения плазмона, конечно значительно превышает тепловую. Кроме того, в любом металле энергия плазмона оказывается больше, чем кинетическая энергия отдельного электрона проводимости. Следовательно, возбуждение плазмонов может наблюдаться лишь в тех случаях,

когда к системе валентных электронов подводится энергия извне, и притом в количествах, превышающих $\hbar\omega_p$, что как раз и имеет место при прохождении быстрой заряженной частицы через твердое тело.

Первый член в правой части уравнения (4) соответствует учету влияния кинетической энергии электронов на плазменные колебания. Следуя [2], его роль можно оценить, проведя усреднение по импульсам электронов. Мы получим тогда приближенно

$$\sum_i \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{p}_i}{m} - \frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \approx \left\{\frac{k^2 \langle p^2\rangle_{\text{ср}}}{m^2} + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2}\right\} \rho_k. \tag{6}$$

Этот член становится сравнимым по величине с членом $\omega_p^2\rho_k$, обязанным кулоновскому взаимодействию, для таких значений k, что

$$k^2 \approx k_c \approx \frac{\omega_p^2}{\langle v^2\rangle_{\text{ср}}} \approx \frac{\omega_p^2}{v_0^2}, \tag{7}$$

где v_0 — скорость электрона на границе распределения ферми электронного газа. В нашей модели твердого тела k_c^{-1} по порядку величины равно среднему расстоянию между электронами. Для значений k, малых по сравнению с k_c, кинетическая энергия электронов будет слабо влиять на плазмоны и тогда можно ожидать, что в системе проявится коллективное поведение. С другой стороны, для значений k, больших по сравнению с k_c, система не ведет себя как целое; понятие плазмона как самостоятельного образования более не соответствует действительности и флуктуации плотности и элементарные возбуждения реализуются тогда в виде индивидуальных возбуждений совокупности отдельных электронов.

Второй член в правой части уравнения (4) учитывает влияние нелинейных взаимодействий между флуктуациями плотности на уравнение движения ρ_k. Поскольку этот член нелинейный и ρ_k для длинных волн уменьшены благодаря кулоновским корреляциям*), его величина будет, очевидно, мала. Однако при нашем способе рассмотрения подробно изучить влияние этого члена на изменение ρ_k трудно. В [2], где вся проблема изучается в рамках гамильтоновского формализма, показано, что для всех $k < k_c$ нелинейный член всегда значительно меньше члена кинетической энергии. Следовательно, критерий, приведенный в предыдущем абзаце, достаточен для того, чтобы провести разграничение между коллективным и индивидуальным поведением частиц свободного электронного газа.

Модель свободных электронов является довольно хорошей апроксимацией для твердого тела при условии, что мы имеем дело с металлом и интересуемся переходами электронов проводимости только внутри данной полосы. Если же мы рассматриваем неметалл или влияние переходов между различными полосами на поведение плазмонов, то необходимо учитывать влияние на движение электронов члена $V(\mathbf{r}_i)$ в уравнении (1). Это было впервые проделано Моттом [4], который, используя полуклассическое приближение, рассмотрел колебания плазмы как волны поляризации в твердом теле. Мы провели подобное рассмотрение [5], теснее увязав его с вышеприведенными соотношениями.

---

*) Таким образом, для длинных волн ρ_k ведет себя как набор осцилляторов, если отсутствует нелинейный член. В этом приближении средний квадрат флуктуации ρ_k определяется нулевой энергией плазмонов и соответствует $\langle\rho_k^2\rangle_{\text{ср}} \sim (\hbar k^2/4m\omega_p)_{\text{ср}} n$. Это следует сравнить со значением n^2 для свободных электронов.

Как уже отмечалось, нас интересуют матричные элементы ρ_k для переходов между различными состояниями системы валентных электронов. Опишем эти состояния, как собственные состояния оператора

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i).$$

Таким образом, для системы валентных электронов мы имеем $H_0\psi_n = E_n\psi_n$. Поскольку тепловая энергия мала по сравнению с энергиями рассматриваемых переходов, можно считать, что система валентных электронов до момента ее взаимодействия с быстрой заряженной частицей находилась в своем низшем состоянии. Подсчитаем теперь матричный элемент перехода $(\rho_k)_{n0}$ между низшим состоянием и всеми состояниями n, отличающимися от низшего на величину импульса $\hbar\mathbf{k}$. Исследуя уравнение движения $(\rho_k)_{n0}$, мы, по аналогии с (4), получим

$$\left[\frac{\partial^2\rho_k}{\partial t^2} + \omega_p^2\rho_k\right]_{n0} = -\omega_{n0}^2(\rho_k)_{n0} - \sum_{k'\neq k} \frac{4\pi e^2}{m(k')^2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'(\rho_{k-k'}\rho_{k'})_{n0}, \tag{8}$$

где $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$ — разность частот между состояниями 0 и n для системы валентных электронов. Таким образом, в случае металла ω_{n0} соответствует изменению энергии некоторого электрона, совершившего переход внутри той же полосы или из полосы проводимости в более высокую полосу, а в случае полупроводника или изолятора — переход из валентной полосы в полосу проводимости или лежащую еще выше. Снова предположим, что можно пренебречь нелинейным членом в правой части уравнения (8). Тогда критерием коллективного поведения будет выполнение неравенства $\omega_p^2 \gg \omega_{n0}^2$ для наиболее существенных матричных элементов $(\rho_k)_{n0}$. При этих условиях кулоновское взаимодействие между электронами, выражаемое величиной ω_p^2, будет преобладать над индивидуальным поведением электронов, представленным величиной ω_{n0}^2. Поэтому, быть может, нет ничего удивительного в том, что ρ_k будет колебаться с частотой, близкой к ω_p; другими словами, при данных условиях силы, действующие на электрон со стороны других электронов, гораздо существеннее сил, возникающих от периодического поля ионов. В металле для почти свободных электронов проводимости критерий $k \ll k_c$ является частным случаем критерия $\omega_{n0} \ll \omega_p$, поскольку рассмотренная нами модель свободных электронов хорошо описывает влияние переходов внутри полосы проводимости на коллективное поведение электронов.

Влияние индивидуального движения частицы на коллективное поведение можно понять еще лучше, если разложить ρ_k на коллективную и индивидуальную части, как это было сделано в [2]. Для газа свободных электронов это можно осуществить, отыскав оператор, который в линейном приближении имеет чисто осцилляторное уравнение движения. Тогда для осцилляторной части ρ_k получится выражение

$$q_k = \sum_i \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - [(\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_i/m) - (\hbar k^2/2m)]^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_i}, \tag{9}$$

а соответствующее дисперсионное уравнение примет вид

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m}\sum_i \frac{1}{[\omega - (\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_i/m)]^2 - (\hbar^2k^4/4m^2)}. \tag{10}$$

Для длинных волн его можно записать следующим образом:

$$\omega^2 \approx \omega_p^2 + k^2 \langle v^2 \rangle_{\text{ср}} + (\hbar^2 k^4 / 4m^2). \tag{11}$$

Поправочные члены в (10) учитывают изменение в дисперсионном уравнении плазмонов, вызванное связью между свободными электронами и свободными плазмонами; эта связь представлена первым членом в правой части уравнения (4). Из (9) и (11) видно, что для длинных волн ($k \ll k_c$) имеем $\rho_k \approx q_k$, и, следовательно, флуктуации плотности являются по своему характеру почти полностью коллективными. С другой стороны, если $k \gg k_c$, то $q_k \ll \rho_k$ и ρ_k описывает совокупность отдельных частиц.

Аналогичная процедура для случая валентных электронов в твердых телах применена в [5]. Коллективная компонента матричного элемента $(\rho_k)_{n0}$ в этом случае равняется

$$(q_k)_{n0} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} (\rho_k)_{n0}, \tag{12}$$

а дисперсионное уравнение принимает вид

$$1 = \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n \frac{2\omega_{n0} \, |(\rho_k)_{n0}|^2}{\omega^2 - \omega_{n0}^2}. \tag{13}$$

Дисперсионное уравнение (13) может быть записано в форме

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_n \frac{f_{n0}}{\omega^2 - \omega_{n0}^2}, \tag{14}$$

где f_{n0} — обобщенная сила осциллятора для перехода нашей электронной системы из нулевого состояния в возбужденное состояние n; она равна

$$f_{n0} = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{n0} \, |(\rho_k)_{n0}|^2. \tag{15}$$

Если принять, что нулевое и возбужденные состояния представлены слэйтеровскими детерминантами, построенными из одноэлектронных волновых функций $\varphi_k(\mathbf{x}_l)$, то написанные выше соотношения примут вид

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2}, \tag{16}$$

где f_{kK} в случае длинных волн равна

$$f_{kK} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{kK} \left| \int d\mathbf{x} \varphi_{k+K}^*(\mathbf{x}) \, \mathbf{x} \varphi_k(\mathbf{x}) \right|^2. \tag{17}$$

f_{kK} — сила осциллятора для перехода одного электрона из состояния k в состояние $k + K$, где K — вектор обратной решетки, а ω_{kK} — соответствующая разность частот для одного электрона. Для $K = 0$ (переходы внутри полосы) мы имеем

$$f_{k0} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} = \frac{m}{m^*}, \tag{18}$$

где $E(k)$ — энергия одного электрона, а m^* определяется через (18). Дисперсионное уравнение в форме (16) тождественно с уравнением, которое было выведено Моттом [4].

Основной вопрос, который возникает при выводе соотношений (14) и (16), состоит в том, что трудно оценить законность линейного приближения. Неясно, например, нужно ли в некоторых случаях принимать во внимание лоренцовскую поляризационную поправку (которая может возникнуть только из отброшенных членов). Трудно также учесть затухание колебаний плазмы, вызванное отдельными электронами (оно предполагается малым). По этим причинам желательно провести рассмотрение дисперсии и абсорбции плазмонов в рамках гамильтоновского формализма, где эти вопросы могут быть исследованы.

Такое рассмотрение для случая свободных электронов сделано в [2]. Обобщение на случай валентных электронов в твердых телах было впервые дано Каназава [6] и независимо Адамсом [7]. Мы кратко остановимся на аналогичном рассмотрении, проведенном в [5]. Основной гамильтониан для системы валентных электронов (1) может быть переписан в следующем виде:

$$H=\sum_i \frac{p_i^2}{2m}+V(\mathbf{r}_i)+\sum_{i,\,j;\,k>k_c}\frac{2\pi e^2}{k^2}e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j)}+$$

$$+\sum_{k<k_c}\frac{P_kP_k^*}{2}+\frac{\omega_p^2Q_k^*Q_k}{2}+\sum_{k<k_c}\left(\frac{4\pi e^2}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}_i}{m}-\frac{\hbar k^2}{2m}\right)Q_ke^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_i}+$$

$$+\sum_{\substack{i,\,k;\,l<k_c\\ k\neq -l}}\frac{2\pi e^2}{m}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}{|k|\,|l|}Q_k\,Q_le^{i(\mathbf{k}+\mathbf{l})\mathbf{x}_i}. \tag{19}$$

Это возможно, если мы наложим систему дополнительных условий на волновую функцию полной системы:

$$\left(P_k-i\left(\frac{4\pi e^2}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}}\rho_k^*\right)\psi=0\quad(k<k_c). \tag{20}$$

В (19) и (20) мы ввели $n'=k_c^3/6\pi^2$ степеней свободы плазмона, выразив их через координаты Q_k и импульсы P_k. Дальнодействующая часть кулоновского взаимодействия между валентными электронами описывается теперь через величины, характеризующие плазмоны. Третий член в (19) представляет короткодействующее экранированное взаимодействие валентных электронов; четвертый и пятый члены — энергию поля плазмонов частоты ω_p и шестой — линейное взаимодействие между электронами и плазмонами. Последний дополнительный член дает нелинейное взаимодействие электронов и плазмонов.

Линейная часть взаимодействия электронов с плазмонами обусловливает два эффекта: изменение частоты плазмона и эффективное взаимодействие между электронами. Кроме того, она ведет к поглощению плазмонов системой электронов. Сдвиг в спектре плазмонов, обязанный этому взаимодействию, исследуется с помощью канонического преобразования, позволяющего исключить первый порядок взаимодействия. Искомые преобразования и соответствующие результаты могут быть легко получены, если работать в смешанном представлении, где операторы плазмона берутся в представлении, в котором $H_0=\Sigma_ip_i^2/2m+V(\mathbf{r}_i)$ диагонально. Одним из следствий этих преобразований является то, что переменные плазмона больше уже не входят в преобразованные дополнительные условия. Таким образом, мы получаем систему n' независимых

плазмонов с максимальным импульсом k_c и совокупность $3n$ электронов, подчиненных преобразованным дополнительным условиям. Дисперсионное уравнение для плазмонов принимает вид

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \sum_n \frac{2 \left| \left[\sum_i \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{p}_i}{m} - \frac{\hbar k^2}{2m} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \right]_{n0} \right|^2}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \omega_{n0}, \tag{21}$$

где ω_{n0} определено выше*).

Если описывать низшее и возбужденное состояния валентных электронов с помощью детерминантов Слэйтера, то мы получим результаты Каназава[6]. Эквивалентность (21) и (14) может быть установлена, если воспользоваться тождеством

$$\omega_{n0} (\rho_k)_{n0} = \left[\sum_i \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{p}_i}{m} - \frac{\hbar k^2}{2m} \right) e^{i\,\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \right]_{n0}$$

и обобщенным правилом сумм

$$\sum_n f_{n0} = n,$$

так что ничего нового здесь пока нет.

Однако гамильтоновская формулировка проблемы позволяет исследовать члены, которыми мы пренебрегали при выводе (14) или (21). Такими членами являются нелинейное взаимодействие электронов с плазмонами и короткодействующая часть взаимодействия между электронами. Подробное исследование показывает, что при учете нелинейного взаимодействия между электронами и плазмонами в дисперсионное уравнение плазмона войдут поправки, аналогичные лоренцовской поправке на локальную поляризацию поля. Кроме того, когда линейное взаимодействие между электронами и плазмонами можно рассматривать как сравнительно слабое возмущение ($\omega_{n0} < \omega_p$), нетрудно показать, что нелинейное взаимодействие, а следовательно, и лоренцовская поправка пренебрежимо малы. Это и неудивительно, так как использование лоренцовской поправки означает, что данный электрон может рассматриваться как локализованный в данной области кристалла и, следовательно, что его эффективная частота связи ω_{n0} велика по сравнению со всеми другими исследуемыми частотами. Если $\omega_p < \omega_{n0}$, то такое рассмотрение конечно неприменимо.

Короткодействующая часть взаимодействия между электронами влияет на спектр плазмонов, поскольку электроны связаны с плазмонами членом линейного взаимодействия и друг с другом — членом экранированного кулоновского взаимодействия. Если исключить линейное взаимодействие плазмонов с электронами, то тем самым автоматически будет введено взаимодействие плазмон—электрон—электрон, которое может вызвать поглощение плазмонов и изменить их частоту. Было найдено, что в случае $\omega_{n0} \ll \omega_p$ это изменение частоты приблизительно такое же, как для газа свободных электронов и равно

$$(\Delta\omega)^2 \sim -k^2 E_{\text{обмен}}^{\text{к.д}}, \tag{22}$$

*) При выводе (21) мы пренебрегали влиянием затухания плазмонов на дисперсионное уравнение, поскольку это влияние несущественно для тех случаев, когда наблюдается возбуждение плазмонов.

где $E^{\text{к. д}}_{\text{обмен}}$ — обменная энергия для короткодействующей части взаимодействия

$$\sum_{k>k_c} \frac{2\pi e^2}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}.$$

Это смещение обычно значительно меньше, чем поправочные члены, учтенные в (11).

Существует тесная связь между оптическими свойствами твердого тела и влиянием валентных электронов на плазмоны. Это имеет место потому, что гамильтониан, описывающий взаимодействие между поперечным электромагнитным полем и валентными электронами, в основном совпадает по форме с той частью (19), которая описывает поле плазмонов и его взаимодействие с электронами. Различие состоит в том, что фотон является поперечной волной и что для свободных фотонов дисперсионное уравнение имеет вид

$$\omega_0^2 = c^2k^2 + \omega_p^2.$$

Таким образом, как показано в [5], измененная частота $\omega_{k\mu}$ в присутствии фотона поляризации $\varepsilon_{k\mu}$ равна

$$\omega_{k\mu}^2 = c^2k^2 + \omega_p^2 + \frac{4\pi e^2}{m^2} \sum_n \frac{2\left|\left[\sum_i \varepsilon_{k\mu}\mathbf{p}_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}\right]_{n0}\right|^2}{\omega_{k\mu}^2 - \omega_{n0}^2}\,\omega_{n0}. \tag{23}$$

В предельном случае длинных волн (23) принимает вид

$$\omega_{k\mu}^2 = c^2k^2 + \omega_p^2 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}\omega_{kK}^2}{\omega_{k\mu}^2 - \omega_{kK}}. \tag{24}$$

Мы получим связь с обычными оптическими константами, если напишем:

$$\omega_{k\mu}^2 \varepsilon(\omega_{k\mu}) = c^2k^2, \tag{25}$$

где $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость для частоты ω. Тогда мы получаем известное выражение для $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2}. \tag{26}$$

Таким образом, знание нулей $\varepsilon(\omega)$ позволяет по оптическим данным получить дисперсионное уравнение для плазмонов. В действительности это осуществимо лишь в случае щелочных металлов; энергии плазмонов, полученные таким способом, рассматриваются в следующем разделе. То, что дисперсионное уравнение для плазмонов эквивалентно условию $\varepsilon(\omega) = 0$, впервые, кажется, было отмечено Моттом [4]. Тесная связь между оптическими и плазмонными свойствами твердого тела подчеркивалась Хаббардом [8], Фрёлихом и Пельцером [9] и Фано [10].

До сих пор мы предполагали, что влияние электронов ионного остатка на поведение плазмонов может быть описано с помощью потенциала $V(\mathbf{r}_i)$. Такое предположение не совсем верно, поскольку оно не позволяет учесть поляризацию ионного остатка полем плазмонов. Влияние ионного остатка на дисперсионное уравнение плазмонов легко поддается учету в полуклассическом приближении Мотта, в котором ионный остаток

рассматривается как система осцилляторов с частотами ω_i и силами f_i. Это приводит к уравнению

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2} + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega^2 - \omega_i^2}. \tag{27}$$

В [5], где дана гамильтоновская формулировка проблемы, ионный остаток рассматривался наравне с валентными электронами. При этом оказалось, что необходимо несколько модифицировать приведенный выше метод рассмотрения. Однако окончательный результат — дисперсионное уравнение для плазмонов — полностью совпадает с (27).

Затухание плазменных волн в твердом теле связано преимущественно с двумя механизмами. Ими являются короткодействующее взаимодействие между электронами и линейное взаимодействие плазмонов с электронами. Для газа свободных электронов возможен только первый механизм, так как в этом случае при переходах, вызванных линейным взаимодействием плазмонов с электронами, не выполняются законы сохранения энергии и импульса. Время жизни плазмона, обусловленное столкновениями электронов, подсчитано в [5] и равняется приближенно

$$\frac{1}{\tau_1} \cong \frac{\hbar\omega}{(\hbar^2 k^2/2m)} \omega_p. \tag{28}$$

Подобную зависимость времени жизни плазмона от его длины волны и следовало ожидать. У длинноволновых плазмонов время жизни чрезвычайно велико. Оно уменьшается пропорционально квадрату длины волны.

В реальном твердом теле гораздо более эффективное поглощение дает линейное взаимодействие плазмонов с электронами. Время жизни, обусловленное этим механизмом (поглощение плазмона электроном, совершающим переход из одной полосы в другую), было впервые рассчитано Вольфом [11]. Оно может быть очень просто выражено через оптические постоянные n и k:

$$\frac{1}{\tau_2} = nk\omega_p. \tag{29}$$

Аналогичный результат был получен Каназава, а также в [5]. И здесь оптические эксперименты не дают нам значений n и k в нужной области частот. Однако, поскольку $1/\tau_2$ пропорционально силам осцилляторов и плотности конечных состояний для переходов с частотами ω_{0n}, близкими к ω_p, то всякий раз, как наблюдается большое смещение в значении энергии плазмона от его значения для свободных электронов, следует ожидать также соответственно большого уширения линий энергетических потерь.

III

Рассмотрим теперь образование плазмонов быстрой заряженной частицей. Этот вопрос был впервые исследован в [1], где в полуклассическом приближении, основанном на методе флуктуаций плотности, был вычислен средний свободный пробег для образования одного плазмона. Потери энергии на образование плазмонов подсчитывались по методу, который применялся ранее к эффекту Черенкова; эти явления очень сходны в том отношении, что в обоих случаях происходят процессы с сохранением энергии и импульса, вызванные линейным взаимодействием частиц с полем. Квантовую формулировку проблемы можно найти в [12]. Макроскопическое рассмотрение, при котором используется эффективная диэлектрическая постоянная, дано Хаббардом [8] и Фрёлихом и Пельцером [9]. Мы приведем

здесь несколько иной вывод сечения образования плазмонов, подобный тому, который дал Феррелл [13]. Этот метод позволяет исследовать угловое распределение электронов, возбудивших плазмоны, и дает результаты, совпадающие с найденными в [1] и [12].

Взаимодействие между быстрой заряженной частицей и валентными электронами задается выражением (3). Рассмотрим длинноволновую часть этого взаимодействия:

$$\sum_{k<k_c} \frac{4\pi e^2}{k^2} \rho_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} . \tag{30}$$

В результате канонического преобразования, которое исключает взаимодействия плазмонов с электронами [и приводит к дисперсионному уравнению для плазмонов (21)], выражение (30) принимает вид *)

$$\sum_{k<k_c} i \left(\frac{4\pi e^2}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}} P_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_0}, \tag{31}$$

где P_k — импульс плазмона с энергией $\hbar\omega$ и волновым вектором k. Если мы теперь рассмотрим в первом приближении теории возмущения влияние этого взаимодействия на быструю заряженную частицу, то для вероятности того, что частица в единицу времени образует плазмон с волновым вектором k и энергией $\hbar\omega$ и при этом испытывает рассеяние в элемент телесного угла $d\Omega$, получим значение

$$w = \frac{d\Omega}{2\pi a_0} \frac{\omega P_0}{\hbar k^2}, \tag{32}$$

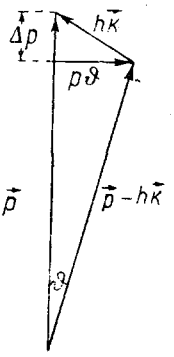

Рис. 1. Закон сохранения энергии и импульса для быстрого электрона, возбудившего плазмон.

где a_0 — боровский радиус. На рис. 1 показаны условия, накладываемые законом сохранения импульса. Легко проверить, что

$$\hbar^2 k^2 = (\Delta P)^2 + P_0^2\theta^2 = P_0^2(\theta^2 + \theta_E^2), \tag{33}$$

где **)

$$\theta_E = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{E_0} \ll 1 \tag{34}$$

и E_0 — энергия падающей быстрой частицы ($E_0 \gg \hbar\omega$).

Используя (32) и (33), нетрудно показать, что дифференциальное сечение рассеяния на угол θ в расчете на один валентный электрон равно:

$$\sigma(\theta)\, d\Omega = \frac{d\Omega}{2\pi n a_0} \frac{\theta_E}{\theta^2 + \theta_E^2}. \tag{35}$$

Максимальный угол рассеяния определяется соотношением

$$\theta_c \sim (\hbar k_c / P_0) \tag{36}$$

и в обычных экспериментальных условиях, когда рассеиваются электроны

*) Членом экранированного взаимодействия электронов мы пренебрегаем; см. уравнение (42) в [12].

**) $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\Delta\sqrt{2ME}}{\sqrt{2ME_0}} = \frac{\Delta E}{2E_0} = \frac{\hbar\omega}{2E_0}$ (P_0 — импульс падающей частицы, ΔP — изменение импульса при соударении). (*Прим. пер.*)

с энергией в несколько *кэв*, $\theta_E \ll \theta_c \ll 1$. Интегрируя (35) по телесному углу, мы получим сечение образования плазмона

$$\sigma \cong \frac{\theta_E}{na_0} \ln \frac{\theta_c}{\theta_E} = \frac{\hbar\omega}{2na_0E_0} \ln \frac{k_cP_0}{m\omega}. \tag{37}$$

Оно соответствует среднему свободному пробегу образования плазмона λ, равному

$$\lambda = 2a_0 \left(\frac{E_0}{\hbar\omega}\right) \frac{1}{\ln (k_cP_0/m\omega)}. \tag{38}$$

Средний свободный пробег возбуждения плазмона с энергией 15 *эв* электроном с энергией 10 *кэв* для типичного в металлах значения k_c будет $\sim$250 Å. Максимальные углы рассеяния θ_c по порядку величины равны нескольким сотым радиана.

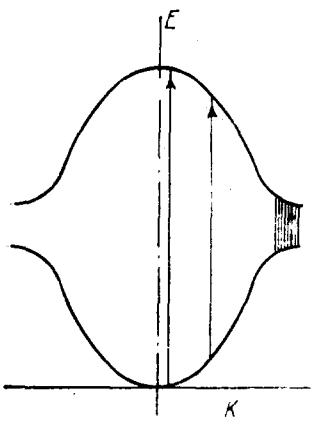

Рис. 2. Схема возможных переходов с малыми импульсами из одной полосы в другую. Для того чтобы получилась узкая линия потерь, группа переходов, отмеченная штриховкой, должна заметно превалировать над другими переходами.

Отметим далее, что вероятность одновременного возбуждения двух плазмонов падающей быстрой заряженной частицей настолько мала, что при подсчете рассеяния быстрых электронов тонкими пленками этой вероятностью можно пренебречь. Возможен лишь повторный акт образования плазмона. Вероятность того, что электрон возбудит N плазмонов при прохождении через фольгу толщиной t, дается распределением Пуассона

$$P_N(t) = \frac{1}{N!}\left(\frac{t}{\lambda}\right)^N e^{-\frac{t}{\lambda}}.$$

Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных данных по образованию плазмонов, стоит остановиться на альтернативной возможности индивидуальной потери энергии (т. е. потери, соответствующей переходу отдельного валентного электрона из одной полосы в другую). Рассмотрим металл и предположим, что потеря энергии идет на возбуждение электрона из полосы проводимости в вышележащую полосу. Если ограничится сравнительно низкоэнергетическими переходами (скажем < 15 *эв*), то можно принимать во внимание переходы только в ближайшую полосу, которая, вообще говоря, имеет существенно иную форму. В приближении почти свободных электронов это схематически изображено на рис. 2. Из рисунка видно, что линия потери энергии будет узкой (Γ мало по сравнению с величиной потери ΔE) только тогда, когда вероятность перехода изменяется очень сильно внутри полосы и имеет большую величину только для сравнительно малого числа возможных переходов между полосами. Пренебрегая кулоновским взаимодействием электронов, можно легко подсчитать вероятность передачи энергии $\Delta E = \hbar\omega_{n0}$ быстрой падающей частицей одному валентному электрону в единицу времени. В результате мы получим

$$w = \frac{d\Omega}{2\pi a_0} \frac{4\pi e^2}{m} \frac{f_{n0}\hbar}{\Delta E} \frac{P_0}{\hbar k^2}. \tag{39}$$

Если нас интересует потеря энергии с шириной Γ для данного значения ΔE, то в выражение (39) нужно включить все переходы между

полосами, дающие вклад в эту область энергий. Тогда мы найдем

$$w = \frac{d\Omega}{2\pi a_0}\left(\frac{\hbar\omega_p}{\Delta E}\right)\left(\frac{n_{\text{ср}}}{n} f_{\text{ср}}\right)\frac{P_0\omega_p}{\hbar k^2}, \tag{40}$$

где $f_{\text{ср}}$ — средняя сила осциллятора для перехода ΔE, а $n_{\text{ср}}/n$ — относительное число электронов, принимающих участие в переходах, для данной полосы.

Из сравнения (40) и (32) видно, что при $\hbar\omega_p \approx \Delta E$ отношение вероятности передачи энергии одному валентному электрону к вероятности возбуждения плазмона равно:

$$\frac{n_{\text{ср}}}{n} f_{\text{ср}}.$$

$f_{\text{ср}}$, вообще говоря, несколько меньше единицы, а $n_{\text{ср}}/n$, чтобы линия потерь энергии была узкой, должно быть существенно меньше единицы. Следовательно, для переходов с импульсами, меньшими чем k_c, возбуждение плазмонов преобладает над одноэлектронными переходами между полосами. В [5] показано, что это преобладание становится еще более резким, если учесть кулоновскую корреляцию между валентными электронами. При $\omega_{n0} < \omega_p$ корреляция уменьшает связанную с отдельными электронами часть матричного элемента $(\rho_k)_{n0}$ в отношении $(\omega_{n0}/\omega_p)^2$. Выражение (40) тогда принимает вид

$$w_{\text{корр}} \sim \frac{d\Omega}{2\pi a_0}\left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega_p}\right)^3\left(\frac{n_{\text{ср}}}{n} f_{\text{ср}}\right)\frac{P_0\omega_p}{\hbar k^2}, \tag{41}$$

так что сечение передачи энергии $\Delta E < \hbar\omega_p$ отдельному электрону меньше сечения образования плазмонов в отношении

$$\left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega_p}\right)^3 \frac{n_{\text{ср}}}{n} f_{\text{ср}}. \tag{42}$$

Этот вывод не покажется удивительным, если вспомнить, что тормозная способность валентных электронов зависит только от правила сумм и не зависит от механизма передачи энергии *). Эффект кулоновской корреляции значительно увеличивает вероятность передачи энергии $\hbar\omega$ совокупности валентных электронов. Для того чтобы сохранялось правило сумм для тормозной способности, эта корреляция должна в то же время уменьшать вероятность индивидуальных переходов частиц. Выражение (42) отражает одновременно повышение энергии плазмонов и соответствующее подавление низкоэнергетических переходов из одной полосы в другую.

IV

Обратимся теперь к экспериментальным данным, свидетельствующим о возбуждении плазмонов в твердых телах **).

*) Именно потому, что тормозная способность нечувствительна к механизму торможения, мы здесь не будем заниматься ее вычислением. Исторически впервые плазменный подход в применении к электронному газу в металлах был использован Кронигом и Коринтой [14], рассмотревшими влияние взаимодействия электронов на тормозную способность металлов. Относительный вклад отдельных электронов и плазмонов в тормозную способность обсуждается в [12].

**) Материал этого раздела заимствован в значительной степени из [5] и из статьи Д. Пайнса, помещенной в [15].

Уже первые в этой области опыты Рутемана [16] и Ланга [17] показали, что в спектре характеристических потерь в твердых тонких пленках преобладают два класса линий. Для Be и Al эти авторы нашли несколько сравнительно узких линий, кратных основному кванту потерь, приблизительно равному 19 *эв* для Be и 15 *эв* для Al, а для Cu и Ag — по одной единственной линии потерь, значительно более широкой, чем линии для Be и Al. Она расположена около 20 *эв* для Cu и около 23 *эв* для Ag.

Сравним эти значения с величиной кванта плазмона, рассчитанной в предположении, что валентные электроны свободны. Для Be и Al с энергиями плазмона соответственно равными 19 *эв* и 16 *эв* получается хорошее согласие. С другой стороны, для Cu и Ag энергии плазмонов в случае свободных электронов будут 11 *эв* и 9 *эв*. Таким образом, если мы хотим объяснить оба типа линий как результат возбуждения плазмонов, то необходимо выяснить, почему в случае Be и Al валентные электроны ведут себя как свободные (в той мере, в какой это относится к поведению плазмонов) и наблюдается несколько линий потерь, а в случае Cu и Ag энергия плазмона значительно выше, чем следует из расчета для свободных электронов, и наблюдается только одна линия потерь. Первое противоречие было разрешено Моттом [4], который показал, что если валентные электроны связаны слабо, а электроны ионного остатка связаны сильно (по сравнению с энергией плазмона для свободных электронов $\hbar\omega_p$), то тот факт, что мы имеем твердое тело, а не свободные электроны, не будет особенно влиять на энергию плазмона. Ответ на второй вопрос был дан Херрингом (частное сообщение) и Вольфом [11], которые показали, что связь плазмонов с электронами ионного остатка Cu и Ag должна приводить к значительному уширению плазменного резонанса и увеличению энергии плазмона.

В отношении спектра характеристических потерь энергии большинство твердых тел, как мы увидим, можно разбить на две группы. В тех случаях, когда линия потерь сравнительно узкая, она располагается возле значения энергии плазмона, рассчитанного для свободных электронов, и при этом обычно наблюдается несколько линий потерь. С другой стороны, когда линия потерь широкая, то обычно наблюдается только одна линия, сильно отличающаяся от значения энергии плазмона, рассчитанного для свободных электронов.

Рассмотрим случай слабо связанных валентных электронов и сильно связанных электронов ионного остатка, т. е. положим, что $\omega_{kK}^2 \ll \omega^2 \ll \omega_i^2$, для переходов ω_{kK}, ω_i, для которых силы осцилляторов имеют заметную величину. В этом случае (27) можно приближенно записать в виде

$$1 \simeq \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2}. \tag{43}$$

Используя правило сумм $\sum_K f_{kK} = 1$ и вводя статическую диэлектрическую проницаемость ионного остатка

$$\varepsilon_c = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2}, \tag{44}$$

мы получаем дисперсионное уравнение плазмона в виде

$$\omega^2 \approx \omega_p^2/\varepsilon_c. \tag{45}$$

При этих условиях ε_c будет порядка единицы, так как мы предполо-

жили, что электроны ионного остатка сильно связаны. Поскольку и Al, и Be являются металлами, в которых валентные электроны связаны слабо, а электроны ионного остатка сильно, то неудивительно, что экспериментально наблюдаемая линия потерь хорошо согласуется с энергией плазмона, рассчитанной для свободных электронов. Такое согласие побуждает провести подобное сравнение и для других твердых тел.

Сравнивая наше теоретическое значение плазмонных потерь (45) с опытом, нужно учесть, что для многих твердых тел спектры энергетических потерь, полученные различными экспериментаторами, обнаруживают значительные расхождения. Обзор экспериментального материала по спектрам характеристических потерь энергии был дан Мартоном и др.[18] и им же подробно обсуждался на конференции по электронной физике в Мериленде [19]. Поэтому мы здесь не будем подробно рассматривать возможные причины таких расхождений. Среди этих причин можно указать на трудности получения чистых пленок с толщиной в несколько сот Å и на возможность повреждения и загрязнения пленок в процессе их бомбардировки электронами [20]. Кроме того, расхождение в количестве наблюдаемых плазмонных линий, согласно (35) и (38), может быть обусловлено различиями в толщине пленок, в энергии бомбардирующих электронов и в угловой апертуре спектрального анализатора.

На рис. 3 и 4 приводится неполная сводка полученных до сих пор значений характеристических потерь энергии. При идентификации экспериментальных значений плазмонных потерь мы будем руководствоваться следующими критериями:

1) Если твердое тело исследовалось различными экспериментаторами, то мы будем принимать во внимание только те линии потерь, которые были обнаружены всеми экспериментаторами.

2) Потери проявляются либо как целый ряд эквидистантных линий, либо, когда условия эксперимента не допускали наблюдения многократных потерь, как одна довольно широкая линия.

3) В тех случаях, когда приводится относительная интенсивность различных линий потерь, плазмонные потери отождествляются с наиболее отчетливыми линиями в спектре.

4) Если имеется несколько различных значений для данной линии потерь, то в качестве экспериментальной величины потери мы выбираем среднее из этих значений. К этим критериям нас в некоторой мере приводят соображения предыдущего раздела, согласно которым плазмонные линии должны быть наиболее заметными в спектре потерь.

Таблица I

Сравнение $\hbar\omega$ с $\Delta E_{\text{набл}}$ для твердых тел, в которых валентные электроны слабо связаны, а электроны ионного остатка сильно связаны $\left(\omega_{kK}^2 < \omega^2 < \omega_i^2\right)$. Z — принятое число валентных электронов на атом, участвующих в плазменных колебаниях

Элемент	Be	B	C	Mg	Al	Si	Ge
Z	2	3	4	2	3	4	4
$\hbar\omega$ (*эв*)	19	24	25	11	16	17	16
$\Delta E_{\text{набл}}$ (*эв*)	19	19	22	10	15	17	17

В таблице I сравниваются теоретические и экспериментальные данные по твердым телам, для которых хорошо выполняются условия слабой

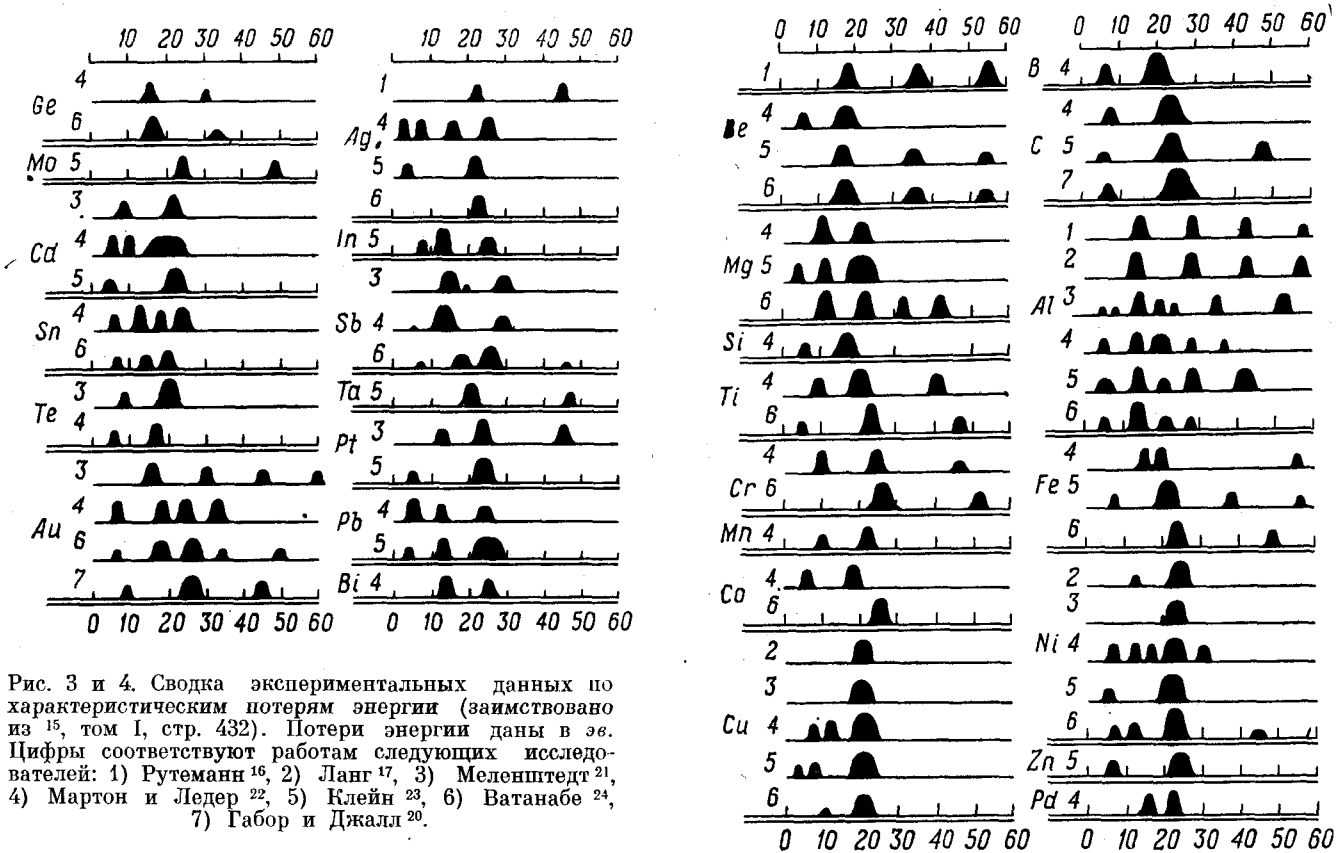

Рис. 3 и 4. Сводка экспериментальных данных по характеристическим потерям энергии (заимствовано из [15], том I, стр. 432). Потери энергии даны в *эв*. Цифры соответствуют работам следующих исследователей: 1) Рутеманн [16], 2) Ланг [17], 3) Меленштедт [21], 4) Мартон и Ледер [22], 5) Клейн [23], 6) Ватанабе [24], 7) Габор и Джалл [20].

связанности валентных электронов и сильной связанности электронов ионного остатка. $\hbar\omega$ — энергия плазмона, вычисленная по (45), а $\Delta E_{\text{набл}}$ — экспериментальное значение потери, которое согласно изложенным соображениям должно соответствовать возбуждению плазмонов. Мы сохраняем только две значащие цифры у $\hbar\omega$ и $\Delta E_{\text{набл}}$, так как ни одну из этих величин нельзя считать определенной с большой точностью. Согласие получается вполне удовлетворительное. Более того, расхождение там, где оно наибольшее для B и C, имеет место в том направлении, которое можно понять. В этих элементах валентные электроны сравнительно сильно связаны, так что переходы между полосами, соответствующие довольно высокой энергии, должны существенно влиять на поведение плазмонов. Если энергия таких переходов $\hbar\omega_{kK}$ больше чем $\hbar\omega_p$, то согласно (16) следует ожидать понижения энергии плазмона, что, по всей вероятности, и происходит. Менее точно это же самое можно выразить, сказав, что не все валентные электроны достаточно свободны, чтобы принимать участие в возбуждении плазмонов, поэтому и наблюдается уменьшение энергии плазмонов.

Можно было бы думать, что и щелочные металлы входят в эту же группу элементов со слабо связанными валентными электронами и сильно связанными электронами ионного остатка. Но здесь особенно трудно исключить образование оксидной пленки и поэтому нельзя целиком полагаться на экспериментальные данные по характеристическим потерям энергии [22]. Однако для щелочных металлов оптические исследования Вуда [25] по переходу от отражения света к прохождению сквозь пленку дают нам непосредственно энергию плазмона, так как согласно (26) такой переход должен происходить, когда энергия фотона становится равной энергии плазмона *). В таблице II мы сравниваем определенную оптически энергию плазмона **) с теоретическим значением, рассчитанным при помощи (45). Для сравнения приводится значение, рассчитанное для свободных электронов, а также то из экспериментальных значений, найденных Мартоном и Ледером, которое наиболее близко к оптическому значению. Получается очень хорошее согласие между величиной, вычисленной нами, с одной стороны, и оптической величиной с другой. Незначительное расхождение можно легко объяснить с помощью низкоэнергетических переходов между полосами, учет которых приводит к некоторому увеличению рассчитанных значений.

Таблица II

Сравнение $\hbar\omega$ с оптическими данными и наблюдаемыми значениями потерь энергии для щелочных металлов. Все энергии даны в *эв*

Элемент	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega$	$\hbar\omega_{\text{опт}}$	$\Delta E_{\text{набл}}$
Li	8,1	8,0	8,02	9,5
Na	6,0	5,7	5,91	5,4
K	4,4	3,9	3,94	3,8
Rb	4,0	3,4	3,65	—
Cs	3,6	2,9	3,27	—

Для большинства твердых тел в таблице I следует ожидать довольно узкой линии, ширина которой могла бы быть в принципе рассчитана по (29), если бы имелись соответствующие оптические данные. Поскольку они отсутствуют, мы можем заняться качественным рассмотрением. При сильно связанном ионном остатке и слабосвязанных валентных электронах число переходов с

*) Речь идет об опытах, в которых было показано, что по мере увеличения частоты света в области далекого ультрафиолета тонкие металлические пленки перестают отражать свет. Частота, при которой это происходит, отвечает условию $\varepsilon(\omega) = 0$, совпадающему с условием существования плазмонов. (*Прим. пер.*)

**) Подобная таблица была впервые дана Ферреллом [13].

частотами, близкими к ω, относительно невелико и для таких переходов силы осцилляторов, по-видимому, малы. Поэтому можно ожидать, что для металлов вроде Al время жизни плазмона будет порядка $(10/\omega_p) \sim 10^{-15}$ сек. или даже больше. Другими элементами с относительно большим временем жизни могут быть Be, Mg и Ge. Для большинства из них истинная ширина линий, по-видимому, не была измерена, так как экспериментально наблюдаемая ширина не превышает ширину, полученную для электронов, вообще не испытавших потерь энергии в пленке. С другой стороны, значительно более широкие линии для B и C (меньшее время жизни плазмона $\sim 10^{-16}$ сек.) объясняются, если допустить, что для этих твердых тел нельзя полностью пренебречь связью валентных электронов. Это кажется весьма правдоподобным, поскольку наблюдается также и смещение частоты. Удивительно, что получается такое хорошее согласие между $\hbar\omega$ и $\Delta E_{\text{набл}}$ для Si, поскольку для него также линия потерь широка.

Обратимся теперь ко второй группе твердых тел, которые, по нашему предположению, уже не обладают слабо связанными валентными электронами и сильно связанными электронами ионного остатка. Допустим, что в переходных металлах как s- так и d-электроны являются валентными. Тогда переходами между полосами пренебрегать уже нельзя, поскольку с увеличением общего числа валентных электронов растет заряд ионного остатка, в результате чего некоторые из валентных электронов оказываются сильно связанными и могут совершать межполосные переходы, соответствующие высокой энергии. Это значит, что речь идет о сильно связанных валентных электронах. Качественно этот случай можно проанализировать следующим образом. Рассмотрим дисперсионное уравнение (16). Если считать все s- и d-электроны валентными, то переходами в ионном остатке можно, разумеется, пренебречь. Далее, мы видим, что межполосные переходы с энергией меньшей, чем энергия плазмона свободных электронов, повышают энергию плазмона, в то время как переходы с большей энергией понижают ее. Таким образом, если рассматривать переходные элементы в порядке возрастания их валентности, то следует ожидать, что рассчитанное нами значение энергии плазмона сначала будет лежать ниже экспериментального, потому что низкочастотные переходы между полосами увеличивают энергию плазмона по сравнению с (45). С возрастанием валентности некоторые из валентных электронов оказываются связанными настолько сильно, что силы осцилляторов для высокочастотных ($\omega_{kK} \gg \omega_p$) переходов между полосами становятся значительными. Такие переходы понижают ω по сравнению с его значением, следующим из формулы (45). Следовательно, можно предполагать, что существует область значений валентности, в пределах которой влияние низколежащих уровней погашается влиянием высоколежащих уровней, в результате чего мы получим значение, очень близкое к (45). Для бо́льшей валентности значения, полученные с помощью (45), будут, безусловно, выше экспериментальных.

Из таблицы III видно, что эта качественная картина находится в согласии с результатами опыта. Как и раньше, здесь $\hbar\omega$ — величина, вычисленная с учетом поляризации ионного остатка, а $\Delta E_{\text{набл}}$ — экспериментальное значение плазмонной потери, выбранное на основе рассмотренных выше критериев. Как мы видим, для Ti, имеющего четыре валентных электрона, из (45) получается значение $\hbar\omega$, лежащее существенно ниже экспериментального. Cr с шестью валентными электронами, по-видимому, оказывается в области, для которой влияние различных переходов между полосами взаимно погашается. Для элементов, следующих за Cr, переходы между полосами определенно понижают энергию плазмона по

Таблица III

Сравнение $\hbar\omega$ с $\Delta E_{\text{набл}}$ для твердых тел, в которых либо валентные электроны сильно связаны, либо электроны ионного остатка слабо связаны. Z — принятое число валентных электронов на атом, участвующих в плазменных колебаниях

Элемент	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	4	6	7	8	9	10	11	12
$\hbar\omega$	17	24	28	31	34	35	36	32
$\Delta E_{\text{набл}}$	22	24	22	21	21	23	20	23
Элемент	**Se**	**Mo**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**
Z	6	6	10	11	12	3	4	5
$\hbar\omega$	18	23	31	30	28	11	12	14
$\Delta E_{\text{набл}}$	20	25	22	23	20	12	12	15
Элемент	**Te**	**Ta**	**W**	**Pt**	**Au**	**Tl**	**Pb**	**Bi**
Z	6	5	6	10	11	3	4	5
$\hbar\omega$	15	20	23	30	30	12	13	14
$\Delta E_{\text{набл}}$	18	21	22	23	24	17	13	13

сравнению с (45). Дополнительное указание на то, что для шести электронов вне замкнутой оболочки низкочастотные переходы между полосами имеют тенденцию нейтрализовать действие высокочастотных переходов, следует из значений энергий плазмонов для Mo, Te, W и Se, которые, как показывает таблица III, очень близки к значениям, вычисленным для свободных электронов.

Нет оснований рассчитывать, что такое чисто качественное рассмотрение позволит сделать определенные выводы о времени жизни плазмона. Однако можно высказать предположение, которое, по-видимому, не противоречит опыту. Именно, можно ожидать, что в случае шести валентных электронов линии потерь будут особенно широкими, поскольку здесь затухание плазменных колебаний обусловлено как высокочастотными, так и низкочастотными переходами между полосами. В то же время в случае четырех или восьми валентных электронов значительное затухание вызывают соответственно либо только низкочастотные, либо только высокочастотные переходы. Этот вывод находится в согласии с опытами Мартона и Ледера, которые показали, что для Cr и Mn линии приблизительно в два раза шире, чем для Ti и Co *), и не согласуется с результатами Ватанабе **).

Рассмотрим теперь благородные металлы. Здесь мы встречаемся со случаем слабосвязанного ионного остатка. Для таких металлов возможно

*) Необходимо отметить, что наш подход в данном случае значительно отличается от подхода Вольфа [11]. Вольф описывал поведение плазмонов в переходных металлах, рассматривая взаимодействие плазмона s-электронов с отдельными d-электронами. Его вывод о том, что в случае переходных металлов линии потерь по мере увеличения валентности уширяются, по-видимому, противоречит опыту.

**) Цитируется у Мартона [18].

два подхода. Один из них был предложен Вольфом. Если взять плазмон, образованный взаимодействием s-электронов, например в Cu, то его энергия будет составлять ~ 11 *эв*. Эта энергия, однако, велика по сравнению с энергией, необходимой для возбуждения одного d-электрона ионного остатка в s-полосу (~ 4 *эв*). Поэтому нужно учесть влияние переходов между ионным остатком и областью валентности на поведении плазмонов. Это довольно сильное взаимодействие значительно уширяет плазмонную линию и заметно изменяет ее положение. Теория возмущения в данном случае не дает надежных результатов, но Вольф произвел грубую оценку, которая привела к правильному порядку величины для уширения и сдвига. С помощью такого же механизма могут быть объяснены большая ширина и сдвиг, наблюдаемые в Ag и Au.

С другой стороны, поскольку энергия, необходимая для возбуждения электронов ионного остатка в этих металлах, очень мала, электроны ионного остатка в отношении их плазмонного поведения правильнее было бы считать валентными электронами. Для Cu тогда получается девять валентных электронов и энергия плазмона ~ 36 *эв*. Можно ожидать, что высокочастотные переходы между полосами существенно уменьшают эту энергию, что и объясняет наблюдаемую величину в 20 *эв*. Таким образом, благородные металлы можно рассматривать либо как случай слабо связанного ионного остатка, либо как случай сильно связанных валентных электронов; первый, по-видимому, более соответствует количественным расчетам.

В двухвалентных металлах Zn и Cd электроны ионного остатка также нельзя считать сильно связанными. Энергия плазмона s-электронов Zn составляет 13 *эв*, а энергия, необходимая для возбуждения электрона ионного остатка, по-видимому, несколько меньше 10 *эв*. То же самое имеет место и для Cd, где энергия плазмона s-электронов ~ 11 *эв*, а энергия возбуждения электрона ионного остатка около 10 *эв*. Ясно, что эти металлы нужно рассматривать на той же основе, что и благородные; связь между валентными электронами и ионным остатком позволяет тогда понять происхождение большой ширины и сдвига линий потерь.

Для металлов, расположенных после Cd (In, Sn, Sb и Te), положение гораздо лучше. Хотя электроны ионного остатка в In и Sn на самом деле не сильно связаны (энергии возбуждения ~ 17 и ~ 22 *эв*), так что ионные остатки обладают значительной поляризуемостью ($\varepsilon_c \sim 1{,}35$ и 1,23 соответственно), тем не менее энергии плазмонов очень близки к значениям, полученным из дисперсионного уравнения (45). С другой стороны, ясно, что для Te электроны ионного остатка еще играют существенную роль в определении энергии плазмона. Хорошее согласие для Sb и Te, Ta и W и Pb и Bi может быть результатом взаимного погашения влияний низкочастотных и высокочастотных переходов между полосами, как на это уже указывалось выше. Необходимо отметить, что, несмотря на наличие хорошего численного согласия между $\hbar\omega$ и $\Delta E_{\text{набл}}$, ширина линий для этих элементов определенно больше, чем для Be, Mg, Al и Ge.

Попытаемся теперь сравнить теоретические и экспериментальные данные по потерям энергии в соединениях. Энергию плазмона подсчитаем, пренебрегая поправкой на поляризуемость ионного остатка, что должно дать очень хорошее приближение для сильно связанных ионных остатков рассматриваемых нами соединений. При подсчете $\hbar\omega$ возьмем общее число валентных электронов соединения (т. е. для Al_2O_3 шесть от Al и восемнадцать от O). Выбирая $\Delta E_{\text{набл}}$, мы руководствуемся теми же соображениями, что и в случае одноатомных твердых тел. В таблице IV, где сравниваются $\Delta E_{\text{набл}}$ и $\hbar\omega$, $\hbar\omega$ рассчитано в предположении, что связь валентных электронов мала по сравнению с энергией плазмона $\hbar\omega$.

Таблица IV

Сравнение $\hbar\omega$ с $\Delta E_{\text{набл}}$ для соединений. Z — принятое среднее число валентных электронов на атом, принимающих участие в плазменных колебаниях. Экспериментаторы Мартон и Ледер (МЛ). Ватанабе (В) и Мелленштедт (М)

Соединение	ZnS	PbS	Sb_2S_3	MoS_2	PbTe	PbSe	Слюда	BeO	MgO
Z	4	5	5,6	6	5	5	4,7	4	4
$\hbar\omega$ (эв)	17	16	18	23	14	15	24	29	25
$\Delta E_{\text{набл}}$ (эв)	17	15	19	21	15	15	25	29	25
Исследователь	МЛ	МЛ	МЛ	В	МЛ	МЛ	М	В	В

Соединение	Li_2CO_3	$Ca(OH)_2$	MoO_3	SiO_2	Al_2O_3	TeO_2	SnO_2	KBr	KCl	NaCl
Z	4	3,2	6	5,3	4,8	6	5,3	4	4	4
$\hbar\omega$ (эв)	24	21	24	25	27	23	26	13	14	16
$\Delta E_{\text{набл}}$ (эв)	24	22	25	25	23	18	20	13	13	16
Исследователь	В	В	В	В	В	МЛ	В	МЛ	МЛ	МЛ

Как видно из таблицы, это предположение оказывается удивительно удачным. Наблюдается почти полное согласие между $\hbar\omega$ и $\Delta E_{\text{набл}}$. Для сульфидов PbTe, PbSe, слюды, BeO, MgO, Li_2CO_3, $C_2(OH)_2$, MoO_3, и SiO_2 эти величины по-существу совпадают. Следовательно, для этих веществ переходы между валентной полосой и полосой проводимости соответствуют энергиям, значительно меньшим, чем энергии плазмонов $\hbar\omega$. В Al_2O_3, TeO_2 и SnO_2 ковалентная связь, по-видимому, сильнее, чем в предыдущих соединениях, что влияет в ожидаемом направлении на энергию плазмона. Здесь так же, как и в случае С, сильная валентная связь обусловливает высокочастотные переходы между полосами и поэтому уменьшает энергию плазмона по сравнению с $\hbar\omega_p$. Этот эффект в рассматриваемых соединениях по порядку величины именно таков, какого можно было ожидать из смещения, наблюдаемого для С.

Линии потерь в KBr, KCl и NaCl довольно трудно идентифицировать, так как для KBr и KCl наблюдается много линий приблизительно равной интенсивности, а для NaCl на спектре потерь сказывается коллодиевая пленка, используемая как подкладка. Однако приводимые нами экспериментальные линии потерь являются как будто наиболее интенсивными, и, действительно, они повторяются с уменьшающейся интенсивностью. Интересно отметить, что положение этих линий согласуется с рассчитанными энергиями плазмонов.

V

В предыдущем разделе были рассмотрены экспериментальные данные, касающиеся энергии и времени жизни плазмонов в твердых телах. В этом разделе мы остановимся на результатах экспериментального изучения механизма взаимодействия падающей быстрой заряженной частицы с совокупностью плазмонов. В частности, нас будут интересовать средний свободный пробег для образования плазмона и угловое распределение электронов, передавших энергию плазмонам.

К сожалению, мы не располагаем надежными данными относительно среднего свободного пробега возбуждения плазмона. Из данных Ланга [17] о зависимости возбуждения плазмонов в Al от толщины фольги можно вывести, правда с очень малой степенью точности, значение среднего

свободного пробега, которое оказывается несколько меньшим 180 Å. Это согласуется с теоретическим значением 190 Å, рассчитанным по (38) для электронов с энергией в 7 *кэв*, которые применял Ланг. Недавно Блэкток, Ритчи и Биркгоф [26] провели тщательное исследование возбуждения плазмонов в Al, Mg и Cu электронами с энергией в пределах от 20 *кэв* до 100 *кэв*. На рис. 5 воспроизводятся полученные ими результаты по

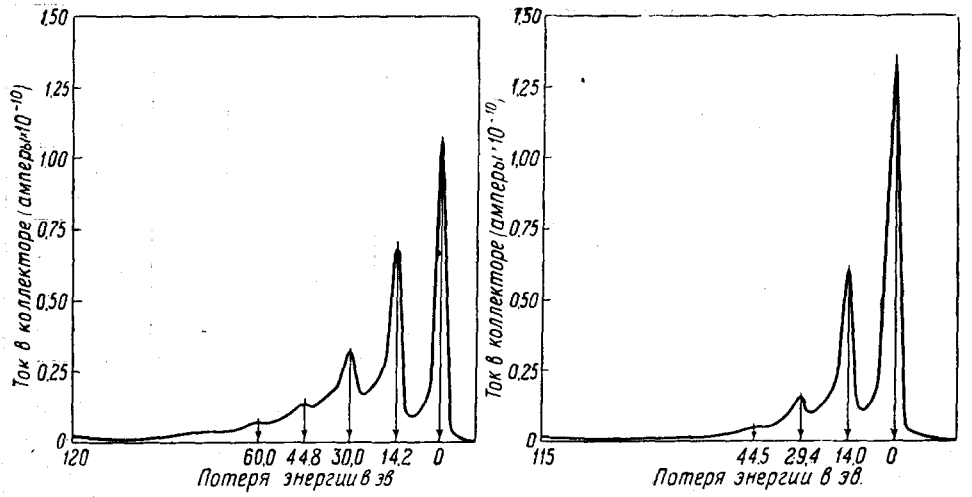

Рис. 5. Энергетический спектр электронов с начальными энергиями 46 *кэв* и 100 *кэв* после прохождения через пленку Al толщиной 15 *мг/см*² (по Блэкстоку, Биркгофу и Ритчи [26]). Правый пик представляет электроны, не испытавшие потерь энергии. Другие пики с интервалами в ~ 15 *эв* соответствуют возбуждению плазмонов.

возбуждению плазмонов в Al при 45 *кэв* и 100 *кэв*. Относительное изменение различных линий показывает, что средний свободный пробег возбуждения плазмона уменьшается с увеличением энергии падающего электрона, что и следует ожидать, согласно (38). Блэкток и др. провели подробное сравнение формулы (38) с опытом при различных толщинах пленки Al и различных энергиях падающих электронов и получили удовлетворительное согласие. В случае с Mg положение оказалось менее ясным. Авторы обнаружили несколько линий потерь, кратных ~ 10 *эв*, характер этих линий менялся с изменением энергии падающих электронов. Однако различные методы определения толщины пленки Mg дали совершенно различные результаты. Один из них приводит к хорошему согласию с (38). С другой стороны, для Cu была найдена только одна линия потерь при ~ 23 *эв*, вне зависимости от толщины пленки и энергии падающей частицы. Эта линия довольно широкая и поэтому трудно точно оценить λ. Полученное ими значение среднего свободного пробега находится в пределах экспериментальных ошибок, в хорошем согласии с теоретическим значением.

Мартон, Симпсон и Мак Гроу [27] исследовали угловое распределение электронов с энергией в 20 *кэв*, рассеянных тонкой золотой пленкой. Полученная ими зависимость интенсивности от угла для тех электронов, которые потеряли 24 *эв*, была подробно проанализирована Ферреллом [13] на основе формулы (35). Им было показано, что экспериментальные результаты согласуются с предположением о том, что потери в 24 *эв* соответствуют возбуждению плазмонов.

Ватанабе [28] исследовал зависимость потери энергии от угла для рассеяния электронов с энергией 25 *кэв* на Be, Mg, Al, Ge и графите. Его ре-

зультаты дают важные сведения о дисперсионном уравнении плазмона и критическом значении волнового вектора k_c, начиная с которого плазмон не может уже рассматриваться как независимая величина.

Если модель свободных электронов применима к данному твердому телу, то энергия плазмона как функция волнового вектора может быть, согласно (11), записана в виде

$$\Delta E(k) = \hbar\omega_p\left(1 + \frac{\hbar k^2}{m\omega_p}\alpha\right), \tag{46}$$

где

$$\alpha = \frac{3}{5}\frac{E_0}{\hbar\omega_p}, \tag{47}$$

и считается, что $(\hbar k^2\alpha/m\omega_p)$ значительно меньше единицы. Здесь E_0 — энергия электрона на границе распределения Ферми. В [5] показано, что выражение (46) должно хорошо выполняться при $k \lesssim k_c$; α обычно отли-

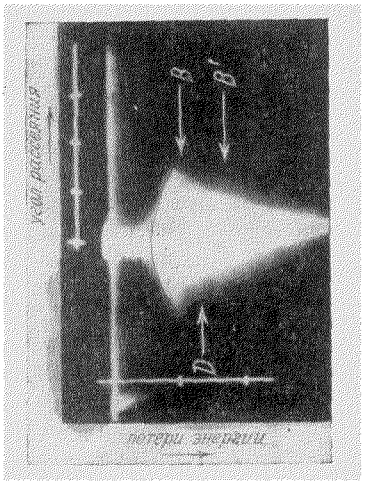

Рис. 6. Спектр потерь для Al (по Ватанабе [28]). По ординате отложен угол, на который рассеялся электрон, по абсциссе — энергия рассеянного электрона (за нуль принимается энергия электронов, не испытавших рассеяния в пленке).

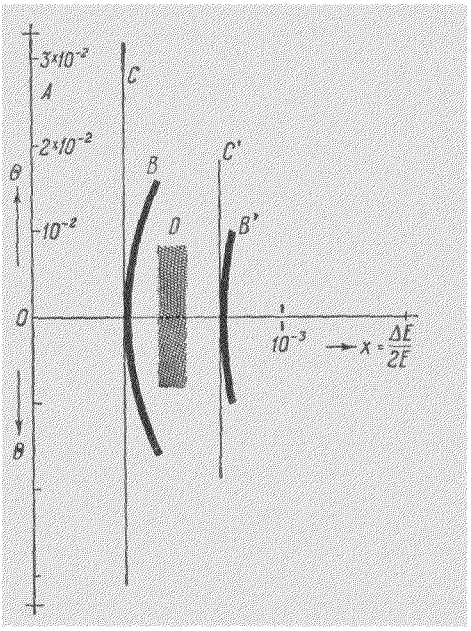

Рис. 7. Диаграмма зависимости потери энергии от угла, полученная на основании рис. 6 (по Ватанабе [28]). По ординате отложен угол рассеяния в радианах; по абсциссе — потеря энергии, деленная на удвоенную энергию падающего электрона.

чается от значения (47), рассчитанного для свободных электронов вследствие короткодействующего взаимодействия электронов и вследствие переходов между полосами.

Из (33), выражающего закон сохранения энергии и импульса, следует, что $\theta \sim \hbar k/P_0$, где θ — угол, на который рассеялся электрон с импульсом P_0 в результате возбуждения плазмона с импульсом k. Тогда из (46) для зависимости между углом, на который рассеялся электрон, и соответствующей энергией плазмона получается выражение

$$\Delta E = \hbar\omega_p + \frac{P_0^2}{m}\alpha\theta^2. \tag{48}$$

На рис. 6 и 7 воспроизводятся результаты, полученные Ватанабе для Al. Линии B и B' соответствуют потерям 15 *эв* и 30 *эв* и представляют

электроны, которые возбуждают соответственно один или два плазмона. Зависимость потери энергии от угла для этих электронов согласуется с (48). С другой стороны, прямая диффузная линия D соответствует линии потерь в 23 *эв*. Линии, подобные B, были обнаружены Ватанабе также в Be (19 *эв*), Mg (105 *эв*), Ge (16,5 *эв*) и графите (7,5 *эв*). Линии, подобные D — в MgO (11,4 *эв*), Ag (25 *эв*) и Au (25 *эв*).

В таблице V сравниваются экспериментальные значения α со значениями, рассчитанными по (47) для свободных электронов. Сравнение проводится для электронов, у которых наблюдались линии потерь типа B. Для Be и Al согласие получается вполне хорошее, для Mg и Ge оно несколько хуже. В некотором смысле согласие более удивительно, чем его отсутствие, поскольку, кроме кинетической энергии свободных электронов, имеется целый ряд других факторов, влияющих на значение α. Линии потерь для Be, Mg, Al и Ge были уже идентифицированы нами как линии, соответствующие возбуждению плазмонов. Линия потерь в 7 *эв* в графите явно не соответствует плазмону, образованному всеми валентными электронами ($\hbar\omega \sim 25$ *эв*), она может соответствовать плазменным колебаниям π электронов в графите (один электрон на атом C), которые, по-видимому, способны совершать независимые колебания с гораздо более низкой частотой. Если предположить, что эти электроны слабо связаны, то получится $\hbar\omega \sim 12$ *эв*, что неплохо согласуется с наблюдаемыми 7 *эв*. (Согласие может быть улучшено, если учесть «статическую» поляризацию остальных валентных электронов.) Поэтому естественно, что в случае графита значение α для свободных электронов не согласуется со значением α, наблюдаемым на опыте.

Таблица V

Сравнение экспериментальных и теоретических данных по дисперсионному уравнению для плазмонов

Элемент	$\alpha_{эксп}$	$\alpha_{своб}$
Be	$0{,}42 \pm 0{,}04$	0,45
Mg	$0{,}62 \pm 0{,}04$	0,44
Al	$0{,}50 \pm 0{,}05$	0,45
Ge	$0{,}83 \pm 0{,}15$	0,45
C	$1{,}0 \pm 0{,}3$	0,40

Все D-линии являются довольно широкими, вследствие чего надежное определение зависимости потери энергии от угла вряд ли возможно. Линия в 23 *эв*, наблюдаемая для Al, может соответствовать возбуждению плазмона в Al_2O_3; линии в 25 *эв* для Ag и Au также не противоречат предположению, что здесь имеет место возбуждение плазмонов. С другой стороны, линия 11,4 *эв* для MgO, по-видимому, соответствует переходу между полосами.

Из максимального значения потери энергии в случаях типа B можно вывести максимальное значение волнового вектора k_c, начиная с которого плазмон нельзя уже рассматривать как хорошо определенный вид возбуждения системы. Оценка этой величины была дана нами в другой работе [15] на основе вариационного определения минимума энергии основного состояния газа свободных электронов. Полученное таким способом значение равно:

$$k_c \sim 0{,}353 r_s^{\frac{1}{2}} k_0, \tag{49}$$

где k_0 — волновой вектор электрона на границе распределения Ферми, r_s — среднее расстояние между электронами, измеренное в единицах боровского радиуса. В случае Al следует ожидать, что максимальный угол рассеяния $\theta_c \sim \hbar k_c / P_0$ будет порядка $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *радиан* для электронов с энергией 25 *кэв*, используемых Ватанабе. Ватанабе получил на опыте значение несколько большее, равное $1{,}5—1{,}8 \cdot 10^{-2}$ радиан. Это завы-

шенное значение k_c может быть объяснено на основании недавней работы Феррелла и Квина [29]. Ими было обнаружено, что даже сравнительно короткодействующее взаимодействие между электронами может приводить к коллективным потерям энергии, так что обрыв коллективного возбуждения на самом деле не очень резок. Оказывается, что при значениях k, бо́льших чем k_c, определяемых соотношением (49), когда модель плазмонов уже не применима, все же еще существуют коллективные возбуждения с энергией, близкой к энергии плазмонов. Феррелл и Квин получили, что граница области коллективных возбуждений эффективно отодвигается до значения, совпадающего по порядку величины с наблюдаемым на опыте для Al.

VI

В заключение вернемся еще раз к вопросу о том, правильно ли все рассмотренные потери энергии трактовать как возбуждение плазмонов. В случае узких линий потерь, наблюдаемых для Be, Mg, Al и Ge, никакого сомнения в этом отношении не возникает. Линии потерь энергии появляются там, где мы их ожидаем согласно теории, и зависимость потерь энергии от угла рассеяния также находится в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями. В щелочных металлах существование плазмонов подтверждается согласием между теорией и оптическими опытами.

Что касается выводов, сделанных на основании таблицы III, то автор убежден, что их можно считать столь же надежными. Общий ход изменения энергии плазмона в ряду элементов, приведенных в этой таблице, находится в полном соответствии с опытом. В некотором смысле удивительным является не существование расхождения, а столь хорошее согласие. И это, пожалуй, еще в большей мере относится к соединениям, рассмотренным в таблице IV.

Когда мы имеем дело с очень широкой линией потерь, как было в случае многих рассмотренных выше элементов, то естественно возникает вопрос, необходимо ли для ее объяснения привлекать новый тип элементарных возбуждений. Действительно, в этом случае большая ширина линии будет просто обозначать, что возбуждение имеет чрезвычайно малое время жизни из-за существования в непосредственной близости с ним большого числа возможных электронных переходов между полосами. Тогда, быть может, эту линию лучше было бы объяснять как суперпозицию узких линий потерь, связанных с индивидуальными электронами, и, что в более совершенных опытах, тонкая структура линий потерь будет вскрыта. (Конечно, не исключено, что такая тонкая структура может получиться и в результате решения сложного дисперсионного уравнения.) В известном смысле подобное предположение всегда справедливо, поскольку мы имеем дело с коллективом индивидуальных электронов и любое возбуждение, в принципе, может быть описано через их движение в отдельности. Но в том случае, когда корреляция между электронами приобретает большое значение и определяет характер данного возбужденного состояния, описание в терминах индивидуальных электронов становится очень сложным и, возможно, даже непригодным. Как раз при таких условиях удобно ввести простой коллективный способ описания возбужденного состояния, для чего мы и прибегли к плазмонам. В случае узких линий этот способ безусловно оправдывает себя. Автор убежден, что он одинаково полезен и в случае рассмотренных нами широких линий. Расположение и интенсивность этих линий указывают на то, что кулоновская корреляция вызывает существенное усиление и смещение линий энерге-

тических потерь, в результате чего плазмонное описание становится более адэкватным.

Конечно, отдельные электроны совершают переходы между полосами и этому механизму мы склонны приписывать многие из низкорасположенных линий потерь, которые были исключены нами из рассмотрения. Ясно, что необходимо провести еще большую работу по согласованию подобной интерпретации с имеющимися данными о структуре полос и о вероятностях переходов для данного твердого тела *). Совпадение между тонкой структурой рентгеновских лучей и характеристическими линиями потерь, которые обсуждали Ледер, Мендловиц и Мартон [31], по нашему мнению, не доказывает индивидуального характера потерь. Прежде всего эти процессы совершенно различны. В одном случае электрон ионного остатка совершает переход в верхнюю часть валентной полосы или на одну из еще более высоких полос. В другом случае мы имеем дело с некоторым средним по всем переходам электронов из валентной полосы в более высокие полосы.

Было бы очень странно, если изменение плотности начальных состояний в последнем случае не приводило бы к значительному различию в этих двух процессах. Совпадение разностей энергий можно было бы объяснить, например, следующим образом: корреляция между валентными электронами, вызывающая плазмонные возбуждения, как раз такова, что она увеличивает плотность тех состояний системы, которые расположены на $\hbar\omega$ выше основного состояния валентных электронов. Это повышает вероятность перехода электрона ионного остатка в такое состояние. Подобное увеличение вероятности и приводит к возникновению тонкой структуры в спектре поглощения рентгеновских лучей.

Бесспорно, еще предстоит многое сделать как в области эксперимента, так и в области теории, прежде чем мы сможем считать наше понимание спектра энергетических потерь вполне удовлетворительным. Необходимо устранить расхождения, существующие между работами различных исследователей, проведенными над одним и тем же веществом. Желательно было бы расширить наши сведения относительно энергетических спектров потерь, добавив возможно большее число еще неисследованных элементов и соединений. Интересно проверить, сохранится ли при этом хорошее согласие между наиболее выделяющимися линиями потерь и предсказанным поведением плазмонов. Кроме того, плодотворно было бы сосредоточить внимание на каком-нибудь одном веществе, чтобы как можно лучше понять происхождение различных энергетических потерь (другими словами, выяснить, единичными или множественными элементарными актами они являются, соответствуют плазмону или переходу между полосами), исследовать их зависимость от угла, соответствующие сечения и т. п.

Другим интересным вопросом, заслуживающим специального исследования, является рассмотренная Габором [32] зависимость сечения образования плазмонов от толщины пленок для очень тонких пленок.

Мне хотелось бы закончить обзор словами приветствия, обращенными к экспериментаторам, занятым в этой области. Имея дело с плазмонами, физик-экспериментатор по твердому телу, по крайней мере в одном важном обстоятельстве, может превзойти своих собратьев, работающих в области элементарных частиц. Наиболее короткоживущей из известных сейчас элементарных частиц является π^0-мезон, время жизни которого составляет $\sim 10^{-14}$ сек.; в случае плазмонов мы можем наблюдать элементарные возбуждения со временем жизни $\sim 10^{-16}$ сек.

---

*) В этой связи необходимо отметить работу Рудберга и Слэтера [30].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 338 (1952).
2. D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).
3. L. Tonks and I. Langmuir, Phys. Rev. **33**, 195 (1929).
4. N. F. Mott, Proceedings of the Tenth Solvay Congress, Bruxelles (1954).
5. P. Nozieres and D. Pines, Phys. Rev. (в печати).
6. H. Kanazava, Progr. Theoret. Phys. **13**, 227 (1955).
7. E. N. Adams, Phys. Rev. **98**, 947 (1955).
8. J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. (London) **A68**, 441 (1955).
9. H. Frohlich and H. Pelzer, Proc. Phys. Soc. (London) **A68**, 525 (1955).
10. U. Fano, Phys. Rev. (в печати).
11. P. Wolff, Phys. Rev. **92**, 18 (1953).
12. D. Pines, Phys. Rev. **92**, 626 (1953).
13. R. A. Ferrell, Phys. Rev. **101**, 554 (1956).
14. Kronig and Koringa, Physica **10**, 406, 800 (1943).
15. Solid State Physies (Academic Press, Inc., New York, 1955) т. 1.
16. G. Ruthemann, Naturwissenschaften **29**, 648 (1941); **30**, 145 (1942); Am. Physic (6), **2**, 113 (1938).
17. W. Lang, Optik **3**, 233 (1948).
18. Marton, Leder and Mendlowitz, Advances in Electronics and Electron Physics (Academic Press, Inc., New. York, 1955) т. 7.
19. L. Marton, Proceedings of Maryland Conference on Electron Physics.
20. D. Gabor and G. W. Jull, Nature **175**, 718 (1955).
21. G. Möllenstedt, Optik **5**, 499 (1949).
22. L. Marton and L. B. Leder, Phys. Rev. **94**, 203 (1954).
23. W. Kleinn, Optik **11**, 226 (1954).
24. W. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **9**, 1035 (1954).
25. R. W. Wood, Phys. Rev. **44**, 353 (1933); R. W. Wood and C. Lukens, Phys. Rev. **54**, 332 (1938).
26. Blackstock, Ritchie and Birkhoff, Phys. Rev. **100**, 1078 (1955).
27. Marton, Simpson and McGraw, Phys. Rev. **99**, 495 (1955).
28. H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan **11**, 112 (1956).
29. R. Ferrell and J. J. Quinn, Bull. Am. Soc., сер. II, **1**, 44 (1956).
30. Rudberg and Slater, Phys. Rev. **50**, 150 (1936).
31. Leder, Mendlowitz and Marton, Phys. Rev. **101**, 1460 (1956).
32. D. Gabor, Phil. Mag., сер. 8, **1**, 1 (1956).